



# PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DE CARBONO A PARTIR DE MISTURAS POLIMÉRICAS BINÁRIAS PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE PESTICIDAS DA FASE LÍQUIDA

*Cristóvão Ramiro Belo*

Tese apresentada à Universidade de Évora  
Para a obtenção do Grau de Doutor em Química

ORIENTADORES : *Professora Doutora Isabel Pestana da Paixão Cansado*  
*Investigador Doutor Paulo Alexandre Mira Mourão*

ÉVORA, DEZEMBRO 2019



INSTITUTO DE INVESTIGAÇÃO E FORMAÇÃO AVANÇADA





INSTITUTO DE INVESTIGAÇÃO E FORMAÇÃO AVANÇADA

**PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DE CARBONO A PARTIR DE  
MISTURAS POLIMÉRICAS BINÁRIAS PARA APLICAÇÃO NA  
REMOÇÃO DE PESTICIDAS DA FASE LÍQUIDA**

Tese apresentada à Universidade de Évora  
Para a obtenção do Grau de Doutor em Química

*Cristóvão Ramiro Belo*

ORIENTADORES : *Professora Doutora Isabel Pestana da Paixão Cansado*  
*Investigador Doutor Paulo Alexandre Mira Mourão*

ÉVORA, DEZEMBRO 2019

## PROVAS DE DOUTORAMENTO EM QUÍMICA

*Cristovão Ramiro Belo*

### PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DE CARBONO A PARTIR DE MISTURAS POLIMÉRICAS BINÁRIAS PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE PESTICIDAS DA FASE LÍQUIDA

## JÚRI

**Presidente:** Doutor **António José Estevão Grande Candeias**, Professor Associado com Agregação da Universidade de Évora, Diretor do Instituto de Investigação e Formação Avançada.

### VOGAIS

- Doutor **José Paulo Barbosa Mota**, Professor Catedrático da Universidade Nova de Lisboa;
- Doutora **Isabel Pestana da Paixão Cansado**, Professora Auxiliar da Universidade de Évora, orientadora;
- Doutor **José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro**, Professor Auxiliar da Universidade de Évora;
- Doutora **Beatriz Ledesma Cano**, Investigadora da Universidade da Extremadura;
- Doutora **Luísa Maria Leal da Silva Marques**, Investigadora da Universidade de Lisboa.

(12 Dezembro 2019 (14:30H) | Sala Atos da Universidade de Évora)

# PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DE CARBONO A PARTIR DE MISTURAS POLIMÉRICAS BINÁRIAS PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE PESTICIDAS DA FASE LÍQUIDA

---

## **Dedicatória e Lema**

Dedico este trabalho aos meus pais "*in memoriam*"

A minha esposa e aos meus estimados filhos



PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DE CARBONO A PARTIR DE  
MISTURAS POLIMÉRICAS BINÁRIAS PARA APLICAÇÃO NA  
REMOÇÃO DE PESTICIDAS DA FASE LÍQUIDA

---

***ARDUO NON TIMEO***

“Não tema nenhuma dificuldade “





## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho é o resultado de uma caminhada, o ponto de chegada, a síntese de várias circunstâncias. Ao apresentá-lo, desejo agradecer a todos aqueles que mais diretamente ou indiretamente contribuíram para a sua realização.

Desejo agradecer a Deus, que ofereceu Seu amor sem fim para a humanidade e em especial concedeu a liberdade para o país, porquanto o Seu povo tornar-se possível de participar e expandir os seus elevados sonhos para o desenvolvimento e bem-estar do país no futuro.

A todos aqueles, que de forma direta ou indireta, contribuíram com as suas experiências e ideias para a redação e execução deste trabalho, que faz parte de uma etapa importante na minha vida.

E alguns agradecimentos especiais: Aos meus pais, Elísio e Petronila (*in memoriam*), que me geraram com confiança e amor incondicional, exemplos de coragem e perseverança, que são presentes de Deus na minha vida.

À orientadora Prof<sup>a</sup>. Doutora Isabel Pestana Paixão Cansado, grande profissional e exemplo de dedicação, que com a sua paciência e convivência enriquecedora soube apontar o caminho, fornecendo as bases essenciais para a concretização deste trabalho.

Gostaria de manifestar o meu reconhecimento ao Investigador Doutor Paulo Alexandre Mira Mourão, como Co-orientador, pelos atendimentos incondicionais, principalmente no acompanhamento das atividades laboratoriais, na interpretação dos dados experimentais e correção da língua, contribuindo para o enriquecimento deste trabalho e ainda pela sua generosa hospitalidade.

Desejo agradecer à Professora Doutora Maria Manuela Ribeiro Carrott, na qualidade de Diretora do Doutoramento em Química, da Universidade de Évora, pelos seus ensinamentos e por ter acedido ao meu pedido de transferência da Universidade do Porto para a Universidade de Évora.

Desejo agradecer também ao Professor Doutor Peter Joseph Michael Carrott (*in memoriam*), na qualidade de Diretor do Centro de Química da Universidade de Évora, pessoa de Reconhecido Mérito na Área da Química dos Materiais e Superficiais, área na qual eu realizei os meus trabalhos de investigação conducentes à obtenção do Doutoramento.

Aos Professores do Departamento de Química, da Escola de Ciência e Tecnologia da Universidade de Évora, em especial ao Professor Doutor João Valente Nabais pelos seus ensinamentos, o que me permitiu obter novos conhecimentos principalmente nas disciplinas por ele regidas.

À Universidade Nacional Timor Lorosaé, em especial ao Magnífico Reitor e ao Vice-Reitor para os assuntos externos e cooperação, que me concederam esta oportunidade para adquirir novos conhecimentos na Universidade de Évora, em especial na Escola de Ciência e Tecnologia da Universidade de Évora, possibilitando-me futuramente apoiar o sector de educação e ambiente em Timor-Leste.

Ao Ministério de Agricultura, Florestas e Pescas da RDTL, pela generosidade deliberando a autorização para o transporte de amostras de madeira (*Tectona Grandis*) para serem usadas na pesquisa laboratorial, no Departamento de Química, Grupo de Química de Materiais e Superficiais da Universidade de Évora.

À Fundação Calouste Gulbenkian, como entidade financiadora que possibilitou a concretização dos meus estudos durante o tempo necessário, para aprofundar os meus conhecimentos profissionais, tanto na língua como também na ciência em Portugal.

À Professora Doutora Margarida Abecasis e seus colaboradores, pelos apoios incondicionais tanto financeiros como administrativos durante a minha estadia em Portugal, concedendo-me a oportunidade de partilhar os meus trabalhos nos encontros de bolseiros, que decorreram na Fundação de Calouste Gulbenkian.

Ao Ministério da Educação da República Democrática de Timor-Leste (RDTL), como entidade máxima responsável pela área de educação no país, que me concedeu a Bolsa de Apoio à pesquisa científica em Timor-Leste.

À Universidade de Évora, como instituição acolhedora, que forneceu todas as oportunidades aos estudantes estrangeiros, especialmente aos bolseiros timorenses para poderem aprofundar os seus conhecimentos nas mais diversas áreas.

Ao Ministério do Ensino Superior, Ciências e Cultura da RDTL, pelo apoio material e moral.

Ao secretário executivo do Fundo de Desenvolvimento Capital Humano (FDCH) e aos seus cooperadores que de forma direta ou indiretamente se envolveram em todos os processos na atribuição das bolsas tanto regulares como parciais para a preparação de recursos humanos para o futuro.

Aos colegas do laboratório de Química de Materiais e Superficiais, que pela sua generosidade e honestidade, contribuíram com os seus apoios material e de coragem, durante esta caminhada. Desejaria agradecer a todos os colegas, mas em particular à D<sup>a</sup> Ana, ao José e ao Emílio.

Por último, para a minha família *Liebuti*, em especial para a minha estimada esposa e aos meus estimados quatro filhos, por todo o acompanhamento, confiança e amizade que têm demonstrado, mesmo nas situações difíceis devido à distância.



## **Preparação de Materiais de Carbono a Partir de Misturas Poliméricas Binárias para Aplicação na Remoção de Pesticidas da Fase Líquida**

### **RESUMO**

Neste trabalho foram preparados carvões ativados, a partir de resíduos de polímeros sintéticos e naturais, num primeiro momento isoladamente e numa segunda fase, mais relevante, foi colocado um enfoque especial na formulação de combinações binárias, permitindo a valorização económica destes resíduos. Os precursores poliméricos utilizados foram o politereftalato de etileno (PET), o poliácridonitrilo (PAN) e a madeira de teca. Os dois primeiros são polímeros sintéticos comumente utilizados e considerados desperdícios, enquanto que a teca surge também em quantidades consideráveis sem valor, em particular, como resultado da atividade madeireira e em países como Timor-Leste. Os adsorventes foram preparados por processos de ativação física com dióxido de carbono e ativação química com hidróxido de potássio e carbonato de potássio. As amostras foram caracterizadas estruturalmente e quimicamente, tendo-se obtido valores máximos de área superficial aparente na ordem de  $2828 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volume poroso total de  $1.38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , volume microporoso de  $0.61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e tamanhos médios de largura de poro na gama dos microporos.

Numa fase posterior amostras selecionadas foram testadas na remoção de compostos poluentes, nomeadamente um conjunto de pesticidas em fase aquosa, tendo sido avaliados parâmetros como o tempo de equilíbrio, relação massa de adsorvente vs. volume e concentração de poluente, temperatura e pH do meio de adsorção, quantidade adsorvida. Os pesticidas testados foram o MCPA, o 2,4-D, o diuron e a atrazina, destacando-se entre as quantidades máximas adsorvidas o valor de  $3.86 \text{ mmol g}^{-1}$  para o MCPA.

A transformação destes resíduos, que constituem um problema ambiental, em carvões ativados, mostra resultados muito promissores. Este produto de valor acrescentado, constitui uma âncora para a resolução de problemas identificados no Plano Estratégico de Desenvolvimento para Timor-Leste (2011-2030) onde estão incluídas as políticas relativas às infraestruturas, nomeadamente no que se refere à disponibilidade de água potável e ao saneamento básico.



## **Preparation of carbon materials from polymeric binary mixtures for the application in pesticide removal from the liquid phase**

### **ABSTRACT**

In this work, activated carbons were prepared from synthetic and natural polymer waste, initially separated and in a second more relevant phase, a special focus was placed on the formulation of binary combinations, allowing the economic recovery of this waste. The polymeric precursors used were polyethylene terephthalate (PET), polyacrylonitrile (PAN) and teak wood. The first two are synthetic polymers commonly used as and considered waste, while teak also appears in considerable quantities without value, particularly as a result of timber activity and in countries such as Timor-Leste. The adsorbents were prepared by physical activation processes with carbon dioxide and chemical activation with potassium hydroxide and potassium carbonate. The samples were characterized structurally and chemically, with maximum values of apparent surface area in the order of  $2828 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , total porous volume of  $1.38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , microporous volume of  $0.61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  and average pore width sizes in the range of micropores.

After that, selected samples were tested on the removal of pollutant compounds, namely a set of pesticides on aqueous phase and parameters such as equilibrium time, adsorbent mass ratio vs. volume and concentration of pollutant, temperature and pH of the adsorption medium, adsorption amount were evaluated. The pesticides tested were MCPA, 2,4-D, diuron and atrazine, with a maximum adsorption value of  $3.86 \text{ mmol g}^{-1}$  for MCPA.

The transformation of these residues, which constitute an environmental problem, into activated carbons, shows very promising results. This added-value product is an anchor for the resolution of problems identified in the Strategic Development Plan for Timor-Leste (2011-2030) where the strategic policies related to infrastructures are included, namely regarding the availability of drinking water and basic sanitation.





# **Preparasaun Materiál Karbonu husi Mistura Polímeru Bináriu sira ho ninia Aplikasaun hodi Hasai Pesticida iha Fase Líkida**

## **REZUMU**

Iha estudu ne'e halo preparasaun karvaun ativadu sira, husi rezíduo polímeru sintétiku no naturál, ba dahuluk halo tratamentu mesak no iha fase daruak, relevante liu, hodi foka liu ba halo formulasaun liu husi kombinasan bináriu, no permite fo valorizasaun ekonómika ba rezíduo sira ne'e. Materiál polimérikus sira ne'ebé uza mak hanesan politereftalatu etilenu (PET), poliakrilonitrilu (PAN) no ai-teka. Polímeru rua ne'ebé temi uluk hanesan polímeru sintétiku barak liu uza no konsidera hanesan foer, nune'e mós teka produz lixu ne'ebe ho kuantidade boot no konsidera la iha valór, hanesan rezultadu husi atividade karpintaria iha nasaun balun hanesan Timor-Leste. Adsorvente sira prepara husi prosesu rua mak hanesan ativasan fízika ho dióxidu karbonu no ativasan kímika ho hiróxidus potásiu no karbonatu potásiu. Amostra sira ne'e halo karaterizasaun estruktural no kímika, no hetan valór área superfisial aparente máximu mak  $2828 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volume porozu total  $1.38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , volume mikroporozu  $0.61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  no ninia poru ho dimensaun médiu ho largura tama iha gama mikroporu.

Iha fase tuir mai mak, halo selesaun ba karvaun sira ne'ebé produz ona no uza halo ensaiu hodi hasai kompostu poluente sira, mak grupu pesticida sira iha faze akuoza, ho nune'e hodi avalia parâmetru sira hanesan tempu ekilibriu, relasan massa adsorvente vs. Volume no konsentrasan poluente, temperatura no pH meu adsorsan, kuantidade adsorvida. Pesticida sira ne'ebé uza ba ensaiu sira ne'e mak MCPA, o 2,4-D, o diuron e a atrazina, no MCPA hatudu ninia kuantidade adsorvida máximu liu ho valór  $3.86 \text{ mmol g}^{-1}$ .

Transformasaun husi rezíduo sira ne'e, ne'ebé halo parte hanesan problema ambiental, karvaun ativadu, hatudu ninia rezultadu ne'ebe diak. Produtu sira ne'e iha valór akresentadu, tama hotu kontestu rezolusaun problema ne'ebé identifikadu ona iha Planu Estratéjiku Dezenvolvimentu Timor-Leste (2011-2030), ne'ebé tama mos ho polítika ne'ebé liga ba infraestrutura, no refere liu ba bee hemum no sameamentu báziku.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

2,4-D - Ácido diclorofenoxiacético

$\alpha_s$  - Variável reduzida obtida pelo método alfa-s

A - Absorvância

$A_{BET}$  - Área específica aparente obtida pelo método BET

AEA - Agência Europeia do Ambiente

$A_s$  - Área externa determinada pelo método  $\alpha_s$

$\beta$  - Coeficiente de afinidade do adsorativo

$\sigma$  - Área efetiva ocupada por uma molécula na monocamada

BDDT - Brunauer, Deming, Deming e Teller

BET - Brunauer, Emmett e Teller

CA – Carvão ativado

c.d.o - Comprimento de onda

CE - Comissão Europeia

$C_{eq}$  - Concentração de equilíbrio

COV- Compostos orgânicos voláteis

$C_o$  - Concentração inicial do adsorativo

$DL_{50}$  - Dose letal 50

DR - Dubinin e Raduskevich

ECC - Centro Europeu do Consumidor

$E_o$  - Energia característica de adsorção para um vapor de referência

FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

G.Q. - Grau de queima

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência

H - Entalpia

$I_o$  - Intensidade da radiação incidente

I - Intensidade da radiação emergente

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

K - Kelvin

$K_L$  - Constante de Langmuir

$L_o$  - Largura média dos poros

$m_{CA}$  - Massa do carvão ativado

*MCPA - Ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético*

$m_{exp}$  - Massa expetável

$m_p$  - Massa do precursor

$\eta_{carbonização}$  - Rendimento do processo de carbonização

$n_{ads}$  - Quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente

$n_F$  - Exponente de Freundlich

$n_{max}$  - Capacidade máxima de adsorção

$n_m$  - Capacidade de monocamada

$n_{mL}$  - Capacidade de monocamada obtida com a equação de Langmuir

$\rho$  - Densidade do adsortivo

p - Pressão de equilíbrio do adsortivo

$p^o$  - Pressão de saturação de vapor do adsortivo

pHpcz - Valor de pH no ponto de carga zero

pKa - Constante da dissociação ácida

$Q_{ads}$  - Quantidade de adsorvato por grama de adsorvente

R - Constante dos gases ideais

$R_s$  - Resolução (em HPLC)

SEM - Microscopia eletrónica de varrimento

STA - Simultaneous Thermal Analysis

TEM - Microscopia eletrónica de transmissão

Tg - Temperatura de transição vítrea

TGA - Thermal Gravimetric Analysis

UV/Vis - Espectrofotometria de Ultravioleta e visível

V<sub>DR</sub> - Volume microporoso (método DR)

V<sub>s</sub> - Volume microporo total (método  $\alpha_s$ )

XPS - Espectroscopia fotoeletrônica de raios X



# ÍNDICE GERAL

## PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DE CARBONO A PARTIR DE MISTURAS POLIMÉRICAS BINÁRIAS PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE PESTICIDAS DA FASE LÍQUIDA

Dedicatória e Lema-----	v
AGRADECIMENTOS -----	ix
RESUMO-----	xiii
ABSTRACT-----	xv
REZUMU -----	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS-----	xix
ÍNDICE GERAL-----	xxiii
ÍNDICE DE FIGURAS -----	xxix
ÍNDICE DE TABELAS -----	xxxvi
I INTRODUÇÃO-----	1
1.1 Enquadramento Geral -----	2
1.2 Fundamentos Teóricos -----	4
1.2.1 Carvão Ativado -----	4
1.2.2 Precursores utilizados na produção de carvões ativados -----	8
1.2.2.1 Precursores sintéticos -----	8
1.2.2.2 Precursores naturais -----	11
1.2.3 Produção de carvões ativados -----	12
1.2.3.1 Carbonização -----	13
1.2.3.2 Ativação -----	14
1.2.3.2.1 Ativação física -----	14
1.2.3.2.2 Ativação química -----	15

1.2.4	Caraterização dos carvões ativados-----	16
1.2.4.1	Adsorção -----	16
1.2.4.2	Isotérmicas de adsorção-----	19
1.2.4.3	Caraterização textural -----	21
1.2.4.3.1	Equação de Brunauer-Emmett-Teller-----	22
1.2.4.3.2	Equação de Dubinin- Radushkevich -----	23
1.2.4.3.3	Método de $\alpha_s$ -----	24
1.2.4.4	Caraterização química -----	25
1.2.4.5	Análise por espectroscopia de Infravermelho-----	25
1.2.5	Potenciais aplicação dos carvões ativados-----	26
1.2.6	Pesticidas-----	28
1.2.6.1	Remoção dos pesticidas-----	32
1.2.6.2	Adsorção em fase líquida-----	32
1.2.6.3	Métodos utilizados no doseamento dos pesticidas -----	35
1.2.6.3.1	Espectrofotometria de UV/VIS -----	35
1.2.6.3.2	Cromatografia líquida de alta eficiência-----	36
1.3	OBJETIVOS -----	38
2	PARTE EXPERIMENTAL -----	39
2.1	Equipamentos e Materiais -----	40
2.1.1	Produção de carvões ativados-----	40
2.1.2	Caraterização textural -----	40
2.1.3	Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier-----	40
2.1.4	Determinação do ponto de carga zero-----	40
2.1.5	Análise elementar -----	41
2.1.6	Termogravimetria -----	41
2.1.7	Quantificação de pesticidas-----	41
2.1.8	Equipamento de uso comum -----	41
2.1.9	Precursores -----	42
2.1.10	Gases e reagentes -----	42
2.2	Procedimento Experimental -----	43
2.2.1	Produção de adsorventes de carbono -----	43
2.2.2	Ativação física -----	45



2.2.3 Ativação química-----	46
2.2.3.1 Ativação química com ácido fosfórico-----	46
2.3 Caracterização física e química -----	47
2.3.1 Caracterização textural dos carvões ativados-----	47
2.3.2 Determinação do pH no ponto de carga zero -----	49
2.3.3 Análise elementar -----	49
2.3.4 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier -----	52
2.3.6 Avaliação da estabilidade térmica-----	54
2.3.7 Adsorção de pesticidas em fase aquosa -----	55
2.3.7.1 Definição das retas de calibração -----	57
2.3.7.2 Estudo cinético -----	59
2.3.7.3 Estudos de adsorção -----	60
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	63
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	64
3.1 Estudo termogravimétrico-----	64
3.1.1 Análise termogravimétrica dos precursores PET, PET-PAN e do PAN-----	64
3.1.2 Análise termogravimétrica dos CA preparados a partir do PET, PET-PAN e PAN por ativação química-----	67
3.2 Avaliação das condições de carbonização e ativação -----	69
3.2.1 Carbonização -----	69
3.2.2 Ativação física -----	70
3.3 Caracterização dos carvões ativados preparados por ativação física ----	71
3.3.1 Adsorção de nitrogénio a 77 K-----	71
3.2.3 Ativação química-----	83
3.4 Caracterização dos CA preparados por ativação química -----	84
3.4.1 CA produzidos a partir de PET, PAN e da mistura PET-PAN com KOH-----	85
3.4.2 CA produzidos a partir do PET, do PAN e da mistura de PET-PAN com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -----	89

3.4.3 Ativação química do PET, PAN e da mistura de PET-PAN, com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -----	92
3.5 Caraterização química-----	95
3.5.1 Análise elementar e pH no ponto carga zero dos carvões ativados -----	95
3.5.2 Caraterização por FTIR dos CA preparados a partir de polímeros sintéticos-----	99
3.5.2.1 Caraterização dos CA preparados por ativação física-----	99
3.5.2.2 Caraterização dos CA preparados por ativação química	102
Os CA preparados por ativação química com o K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ou KOH também foram caracterizados por FTIR, e os respectivos espectros estão apresentados nas figuras 3.26 e 3.27. -----	102
3.6 Adsorção dos pesticidas -----	104
3.6.1 Isotérmicas de adsorção de pesticidas em CA preparados por ativação física -----	104
3.6.1.1 Precursores sintéticos -----	104
3.6.2. Isotérmicas de adsorção de pesticidas em CA preparados por ativação química-----	111
3.6.2.1 Precursores sintéticos -----	111
3.7 Produção de CA a partir da serradura da Tectona Grandis -----	130
3.7.1 Avaliação das condições de carbonização -----	130
3.7.2 Avaliação do tempo de ativação a diferentes temperaturas ----	130
3.7.3 Caraterização física dos carvões ativados-----	132
3.7.3.1 Carvões ativados preparados a partir da Teca por ativação física -----	132
3.7.4 Preparação de CA por ativação química -----	137
3.8 Caraterização dos CA preparados por ativação química-----	139
3.8.1 CA produzidos a partir da Teca com KOH-----	139
3.8.2 CA produzidos a partir da Teca com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -----	143
3.9 Preparação de carvões ativados a partir da mistura de polímeros natural e sintético -----	147
3.9.1 Avaliação das condições de carbonização -----	147

3.9.2	Preparação e caracterização dos carvões ativados obtidos a partir da mistura de polímeros-----	147
3.9.3	Produção da CA por ativação química, com KOH e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -----	151
3.10	Análise elementar e determinação do pH no ponto de carga zero-----	155
3.11	Caraterização por espectroscopia de infravermelho dos carvões ativados produzidos a partir do polímero natural -----	156
3.11.1	Caraterização por FTIR dos carvões ativados produzidos a partir da Teca por ativação física -----	156
3.11.2	Caraterização por FTIR dos CA produzidos a partir da Teca por ativação química-----	159
3.12	Adsorção de pesticidas nos CA preparados a partir da Teca -----	160
3.12.1	Estudo cinético da adsorção dos pesticidas -----	160
3.12.2	Isotérmicas de adsorção de pesticidas em CA preparados por ativação física-----	161
3.12.3	Adsorção de pesticidas em CA preparados a partir de precursores lenhocelulósicos e sintéticos -----	165
4	CONCLUSÃO -----	175
5	TRABALHO FUTURO-----	179
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	183



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1-</b> Representação de possíveis grupos funcionais orgânicos presentes na superfície de um CA 1- ácido carboxílico; 2- álcool; 3- cetonas; 4- lactonas; 5- anidridos; 6- peróxidos cíclicos.-----	6
<b>Figura 1.2-</b> Representação esquemática (A) tridimensional e (B) bidimensional da estrutura do carvão ativado. -----	6
<b>Figura 1.3-</b> Unidade repetitiva de politeraftalato de etileno. -----	9
<b>Figura 1.4-</b> Unidade repetitiva de poliacrilonitrilo -----	10
<b>Figura 1.5-</b> Mapa de Timor-Leste assinalando os locais onde se encontram as maiores plantações da Teca -----	12
<b>Figura 1.6-</b> Diagrama que resume o processo da produção dos carvões ativados -----	13
<b>Figura 1.7-</b> Representação do processo de adsorção nos diferentes poros ---	18
<b>Figura 1.8-</b> Diferentes tipos de isotérmicas propostos por BDDT -----	20
<b>Figura 2.1-</b> Instalação utilizada durante a produção de carvões ativados onde se encontra destacado o forno horizontal, da Thermolab modelo TH. 1- fluoxímetro/controlador de caudal, 2- tubo interior do forno, 3- botão on/off e 4 - controlador do forno.-----	44
<b>Figura 2.2-</b> Instalação dos gases usados durante a produção dos CA. 1- Garrafa de nitrogénio, 2- Garrafa de dióxido de carbono, (3a e 3b)- Manómetros e 4- Tubagem de ligação entre as garrafas e o forno.....	44
<b>Figura 2.3-</b> Equipamento Master Prep onde as amostras foram desgaseificadas, antes da obtenção das respetivas isotérmicas.....	47
<b>Figura 2. 4-</b> Equipamento Quadrasorb utilizado na adsorção de nitrogénio, a 77 K.....	48
<b>Figura 2.5-</b> Analisador elementar da Eurovector. ....	50
<b>Figura 2.6-</b> Balança Analítica Sartorius. ....	50
<b>Figura 2.7-</b> Prensa utilizada na preparação das pastilhas de KBr e CA. ....	53
<b>Figura 2.8-</b> Espectrofotómetro de infravermelho. ....	53
<b>Figura 2.9-</b> Analisador Termogravimétrico.....	54
<b>Figura 2.10-</b> Espectrofotómetro de ultravioleta / visível.....	56
<b>Figura 2.11-</b> Aparelho de cromatografia de fase líquida de alta eficiência. ....	57

<b>Figura 3.1-</b> Perfil termogravimétrico dos polímeros PET, PAN e da mistura PET-PAN sem estabilização térmica a 573 K.....	65
<b>Figura 3.2-</b> Perfil termogravimétrico dos polímeros PET, PAN e da mistura PET-PAN com 1 h de estabilização térmica a 573 K.....	66
<b>Figura 3.3-</b> Termogramas obtidos nos CA preparados a partir do PET, PAN e da mistura PET-PAN, por ativação química, com KOH e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , a 1073 K. ....	67
<b>Figura 3.4-</b> Isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, obtidas nos CA preparados a partir de PET ativado fisicamente, a 1073 K. ....	72
<b>Figura 3.5-</b> Representação $\alpha_s$ da adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir de PET, ativados fisicamente, a 1073 K. ....	73
<b>Figura 3.6-</b> Representação DR da adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir de PET, ativados fisicamente a 1073 K. ....	74
<b>Figura 3.7-</b> Isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, obtidas nos carvões ativados preparados a partir de PAN, ativados fisicamente, a 1073 K. ....	77
<b>Figura 3.8-</b> Representação $\alpha_s$ da adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir de PAN, ativados fisicamente, a 1073 K. ....	77
<b>Figura 3.9-</b> Representação DR da adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir de PAN, ativados fisicamente, a 1073 K. ....	78
<b>Figura 3.10-</b> Isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K obtidos nos carvões ativados preparados a partir da mistura do PET-PAN-1-1 ativada fisicamente, a 1073 K. ....	79
<b>Figura 3.11-</b> Representação $\alpha_s$ da adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir da mistura do PET-PAN-1-1 ativada fisicamente a 1073 K. ....	80
<b>Figura 3.12-</b> Representação DR da adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir da mistura do PET-PAN-1-1 ativada fisicamente, a 1073 K.....	80
<b>Figura 3.13-</b> Isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, obtidas nos carvões ativados preparados a partir da mistura do PET-PAN com diferentes razões entre os polímeros, a 1073 K. ....	82
<b>Figura 3.14-</b> Representação $\alpha_s$ da adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir da mistura do PET-PAN com diferentes razões entre os polímeros, a 1073 K. ....	82

<b>Figura 3.15-</b> Representação DR da adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir da mistura do PET-PAN com razões (3-1 e 1-3) com diferentes tempos de ativação, à temperatura de 1073 K. ....	83
<b>Figura 3.16-</b> Isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir do PET, PAN e da mistura com diferentes razões de PET-PAN ativados com KOH, a 1073 K. ....	86
<b>Figura 3.17-</b> Representação $\alpha_s$ da adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, obtida nos carvões ativados preparados a partir do PET, PAN e da mistura com diferentes razões de PET-PAN ativados quimicamente, com KOH, a 1073 K. ....	87
<b>Figura 3.18-</b> Representação DR da adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, obtida nos carvões ativados preparados a partir do PET, PAN e da mistura com diferentes razões de PET-PAN ativados quimicamente, com KOH, a 1073 K. ....	87
<b>Figura 3.19-</b> Isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, obtidas nos carvões ativados preparados a partir de PET, PAN e da mistura de PET-PAN ativados quimicamente, com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , a 1073 K. ....	90
<b>Figura 3.20-</b> Representação $\alpha_s$ da adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, obtidas nos carvões ativados preparados a partir de PET, PAN e da mistura do PET-PAN, ativados quimicamente, com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> a 1073 K. ....	90
<b>Figura 3.21-</b> Representação DR da adsorção de N <sub>2</sub> a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir do PET, do PAN e da mistura do PET-PAN, ativados quimicamente, com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , a 1073 K. ....	92
<b>Figura 3.22-</b> Isotérmicas de adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, obtidas nos CA preparados a partir de PET, PAN e da mistura de PET-PAN ativados quimicamente, com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , a 1073 K. ....	93
<b>Figura 3.23-</b> Representação $\alpha_s$ da adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, obtida nos CA preparados a partir de PET, PAN e da mistura de PET-PAN ativados quimicamente, com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , a 1073 K. ....	93
<b>Figura 3.24-</b> Representação DR adsorção de N <sub>2</sub> , a 77 K, obtida nos CA preparados a partir de PET, PAN e da mistura de PET-PAN ativados quimicamente, com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , a 1073 K. ....	94
<b>Figura 3.25-</b> Espectros de FTIR obtidos nos CA preparados a partir de PET, PAN e de uma mistura de PET-PAN, com diferentes graus de queima. ....	101

<b>Figura 3.26-</b> Espectros de FTIR nos CA obtidos a partir de PET, PAN e da mistura do PET-PAN, por ativação química com $K_2CO_3$ , a 1073 K.....	103
<b>Figura 3.27-</b> Espectros de FTIR nos CA obtidos a partir de PET, PAN e da mistura do PET-PAN, por ativação química com KOH, a 1073 K. ....	104
<b>Figura 3.28-</b> Retas de calibração obtidas aos diferentes c.d.o para o MCPA e para o 2,4-D, em meio ácido. ....	105
<b>Figura 3.29 -</b> Retas de calibração obtidas a diferentes c.d.o para o diuron e para a atrazina, em meio neutro.....	106
<b>Figura 3.30-</b> Isotérmicas de adsorção de MCPA , a 298 K, nos CA PET-8300, PAN-8960 e PET-PAN-1-1-81200, preparados por ativação física, com $CO_2$ . ....	107
<b>Figura 3.31-</b> Isotérmicas de adsorção de diuron, a 298 K, nos CA PET-8300, PAN-8960 e PET-PAN-1-1-81200, preparados por ativação física, com $CO_2$ , a 1073 K.....	108
<b>Figura 3.32-</b> Isotérmicas de adsorção de MCPA em CA preparados a partir de PET, PAN e PET-PAN, ativados quimicamente com KOH, a 298 K. ....	112
<b>Figura 3.33-</b> Isotérmicas de adsorção de 2,4-D, a 298 K, em CA preparados a partir do PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente, com KOH. ....	113
<b>Figura 3.34-</b> Efeito da temperatura nas capacidades adsorptivas dos CA face ao MCPA.....	115
<b>Figura 3.35-</b> Efeito da temperatura nas capacidades adsorptivas dos CA face ao 2,4-D. ....	115
<b>Figura 3.36 –</b> Capacidade adsorptiva dos vários CA em função da respetiva área superficial aparente.....	116
<b>Figura 3.37-</b> Isotérmicas de adsorção de diuron em CA preparados a partir de PET, PAN e PET-PAN, ativadas quimicamente com KOH, a 298 K. ....	117
<b>Figura 3.38-</b> Isotérmicas de adsorção de atrazina em CA preparados a partir de PET, PAN e PET-PAN, ativadas quimicamente com KOH, a 298 K. ....	121
<b>Figura 3.39-</b> Isotérmicas de adsorção de MCPA, a 298 K, em CA preparados a partir de PET, PAN e PET-PAN, ativados quimicamente com $K_2CO_3$ .....	122
<b>Figura 3.40-</b> Isotérmicas de adsorção de 2,4-D em CA preparados a partir do PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente com $K_2CO_3$ , a 298 K.....	123



<b>Figura 3.41-</b> Isotérmicas de adsorção de diuron em CA preparados a partir de PET, PAN e PET-PAN, ativadas quimicamente com $K_2CO_3$ , a 298 K.....	125
<b>Figura 3.42-</b> Retas de calibração, obtidas por HPLC, para a atrazina e para o MCPA, a partir de uma solução onde os dois pesticidas se encontram misturados.....	128
<b>Figura 3.43-</b> Quantidade de MCPA e atrazina removida pelo CA, PET-8300, quando os dois se encontram presentes na mesma solução.....	129
<b>Figura 3.44-</b> Grau de queima dos CA, com $CO_2$ , a diferentes temperaturas.	132
<b>Figura 3.45-</b> Isotérmicas de adsorção de $N_2$ , a 77 K, obtidas nos carvões ativados preparados a partir de Teca, ativada fisicamente, a 1073 K. ....	133
<b>Figura 3.46-</b> Representação $\alpha_s$ da adsorção de $N_2$ , a 77 K, nos CA preparados a partir de Teca ativada fisicamente, a 1073 K.....	134
<b>Figura 3.47-</b> Representação DR de adsorção de $N_2$ a 77 K, nos carvões ativados, preparados a partir de Teca ativada fisicamente, a 1073 K. ....	135
<b>Figura 3.48-</b> Isotérmicas de adsorção de $N_2$ , a 77 K, obtidas nos CA preparados a partir de Teca, ativada fisicamente, a 973 K.....	135
<b>Figura 3.49-</b> Representação $\alpha_s$ de adsorção de $N_2$ a 77 K, obtidas nos CA preparados a partir de Teca, ativada fisicamente, a 973 K.....	136
<b>Figura 3.50-</b> Representação DR de adsorção de $N_2$ a 77 K obtidas nos CA preparados a partir de Teca, ativada fisicamente, a 973 K.....	136
<b>Figura 3.51-</b> Isotérmicas de adsorção de $N_2$ a 77 K dos CA preparados a partir da Teca ativadas quimicamente, com KOH.....	140
<b>Figura 3.52-</b> Representação $\alpha_s$ de adsorção de $N_2$ , a 77 K, nos CA preparados a partir da Teca ativada quimicamente, com KOH. ....	141
<b>Figura 3.53-</b> Representação DR de adsorção de $N_2$ , a 77 K, dos CA preparados a partir da Teca ativada quimicamente, com KOH. ....	141
<b>Figura 3.54-</b> Isotérmicas de adsorção de $N_2$ , a 77 K, nos CA preparados a partir da Teca por ativação química $K_2CO_3$ , a diferentes temperaturas.....	144
<b>Figura 3.55-</b> Representação $\alpha_s$ de adsorção de $N_2$ , a 77 K, nos CA preparados a partir da Teca por ativação química com $K_2CO_3$ .....	144
<b>Figura 3.56-</b> Representação $\alpha_s$ de adsorção de $N_2$ , a 77 K, nos CA preparados a partir da Teca por ativação química com $K_2CO_3$ .....	145

<b>Figura 3.57-</b> Isotérmicas de adsorção de nitrogénio, a 77 K, nos CA Teca-PET-1-1-7360 e Teca-PAN-1-1-760.....	149
<b>Figura 3.58-</b> Representação $\alpha_s$ da adsorção de nitrogénio, a 77 K, nos CA preparados a partir da mistura de Teca-PET e Teca-PAN, por ativação física, a 973 K.....	149
<b>Figura 3.59-</b> Representação DR da adsorção, a 77 K, nos CA preparados a partir da mistura de Teca-PET e Teca-PAN, por ativação física, a 973 K. ....	150
<b>Figura 3.60-</b> Isotérmicas de adsorção de nitrogénio, nos CA, obtidos a partir da mistura de polímeros, por ativação com KOH e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	153
<b>Figura 3.61-</b> Representação $\alpha_s$ da adsorção de nitrogénio, nos CA preparados a partir da Teca com polímeros sintéticos, por ativação química, com KOH e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	153
<b>Figura 3.62-</b> Representação DR da adsorção de nitrogénio, nos CA preparados a partir da Teca com polímeros sintéticos, por ativação química, com KOH e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	154
<b>Figura 3.63-</b> Espectros FTIR das amostras da Teca ativadas fisicamente com diferentes tempos de ativação, 973 K. ....	157
<b>Figura 3.64-</b> Espectros FTIR das amostras da Teca ativadas fisicamente com diferentes tempos de ativação, 1073 K. ....	158
<b>Figura 3.65-</b> Espectros FTIR dos CA preparados a partir da Teca por ativação química com KOH e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , a 973 K.....	160
<b>Figura 3.66-</b> Capacidade de adsorção do MCPA, 2,4-D e diuron, pelo Teca-7720, em função ao tempo.....	161
<b>Figura 3.67-</b> Isotérmicas de adsorção de MCPA em CA preparados a partir de Teca-7360, Teca-7480 e Teca-7720, ativados fisicamente com CO <sub>2</sub> , a 298 K. ....	162
<b>Figura 3.68-</b> Capacidade de adsorção do MCPA em função do tempo/min de ativação e área superficial aparente, (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) dos diferentes CA, preparados a partir da Teca.....	164
<b>Figura 3.69-</b> Isotérmicas de adsorção de MCPA em CA preparados a partir de Teca, Teca-PAN e Teca-PET, a 298 K. ....	165
<b>Figura 3.70-</b> Isotérmicas de adsorção de 2,4-D em CA preparados a partir de Teca, Teca-PAN e Teca-PET ativados quimicamente com KOH, a 298 K. ....	167

**Figura 3.71-** Isotérmicas de adsorção de MCPA em CA preparados a partir de Teca, Teca-PET e Teca-PAN, ativados quimicamente com  $K_2CO_3$ , a 298 K. . 170

**Figura 3.72-** Isotérmicas de adsorção de 2,4-D em CA preparados a partir do PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente com  $K_2CO_3$ , a 298 K..... 171

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.1-</b> Diâmetro dos poros dos carvões ativados e respetivas funções. ...	7
<b>Tabela 1.2-</b> Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química. .	18
<b>Tabela 1.3-</b> Algumas aplicações dos carvões ativados. ....	27
<b>Tabela 2.1-</b> Método utilizado na identificação das amostras durante a análise elementar.-----	52-
<b>Tabela 2.2-</b> Propriedades físicas e químicas dos vários pesticidas.-----	55
<b>Tabela 3.1-</b> Rendimentos obtidos durante a carbonização do PET, PAN e de diferentes misturas destes polímeros-----	69
<b>Tabela 3.2-</b> Condições de preparação e graus de queima dos vários carvões ativados obtidos a partir do PET, do PAN e de diferentes misturas destes polímeros-----	70
<b>Tabela 3.3-</b> Caraterísticas estruturais obtidas por análise das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K, de amostras ativadas fisicamente. $A_{BET}$ , área específica aparente BET, $A_s$ , área externa, $V_s$ , volume total dos poros, $V_o$ , volume microporoso, $E_o$ , energia caraterística de adsorção e $L_o$ largura média dos poros -----	74
<b>Tabela 3.4-</b> Condições usadas na preparação dos CA a partir do PET, PAN e da mistura dos mesmos, durante a ativação química, com KOH, $K_2CO_3$ ou $H_3PO_4$ -----	84
<b>Tabela 3.5-</b> Parâmetros texturais dos carvões ativados preparados a partir de PET e PAN com diferentes razões entre eles, por ativação química com KOH, a 1073 K -----	88
<b>Tabela 3.6-</b> Parâmetros texturais dos carvões ativados preparados a partir do PET e do PAN utilizados com diferentes razões, por ativação química com $K_2CO_3$ a 1073 K-----	91
<b>Tabela 3.7-</b> Parâmetros texturais dos carvões ativados preparados a partir de PET e PAN ativados com $H_3PO_4$ , a 1073 K-----	95
<b>Tabela 3.8-</b> Composição elementar, expressa em percentagem e os valores do pH no ponto carga zero dos CA fisicamente com dióxido de carbono, a 1073 K -----	96

<b>Tabela 3.9-</b> Composição elementar e pH no ponto carga zero das amostras ativadas quimicamente, com KOH e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -----	98
<b>Tabela 3.10-</b> Parâmetros das isotérmicas de adsorção de MCPA e Diuron nos adsorventes PET-8300, PAN-8960 e PET-PAN-1-1-81200-----	109
<b>Tabela 3.11-</b> Parâmetros das isotérmicas de adsorção de MCPA, Diuron e 2,4-D nos adsorventes PET-KOH, PET-PAN-1-1-KOH e PAN-KOH -----	118
<b>Tabela 3.12-</b> Parâmetros das isotérmicas de adsorção de MCPA, Diuron e 2,4-D nos adsorventes PET-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , PET-PAN-1-1-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e PAN-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -----	126
<b>Tabela 3.13-</b> Condições utilizadas na preparação dos CA a partir da Teca --	131
<b>Tabela 3.14-</b> Parâmetros texturais dos carvões ativados obtidos por ativação física da Teca a 973 e 1073 K com diferentes tempos de ativação -----	137
<b>Tabela 3.15-</b> Condições utilizadas na preparação dos CA, a partir da Teca e de misturas da Teca-PET e Teca-PAN , durante a ativação química com KOH e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -----	138
<b>Tabela 3.16-</b> Parâmetros texturais dos CA preparados a partir da Teca, ativada quimicamente, com KOH -----	142
<b>Tabela 3.17-</b> Parâmetros estruturais dos carvões ativados preparados a partir da Teca, por ativação química com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -----	145
<b>Tabela 3.18-</b> Parâmetros estruturais dos carvões ativados obtidos por ativação física dos precursores Teca-PET e Teca-PAN-----	150
<b>Tabela 3.19-</b> Parâmetros estruturais dos carvões ativados, obtidos a partir da Teca-PET e Teca-PAN, ativados quimicamente, com KOH e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -----	154
<b>Tabela 3. 20-</b> Análise elementar e pH no ponto carga zero dos CA preparados a partir da Teca e da mistura da Teca com os dois polímeros sintéticos -----	156
<b>Tabela 3.21-</b> Parâmetros das isotérmicas de adsorção de MCPA nos adsorventes Teca-7360 e Teca-7480 -----	163
<b>Tabela 3.22-</b> Parâmetros das isotérmicas de adsorção de MCPA e 2,4-D nos adsorventes Teca-KOH, Teca-PAN-KOH 1-2 e Teca-PAN-KOH 1-2 -----	168
<b>Tabela 3.23-</b> Parâmetros das isotérmicas de adsorção de MCPA e 2,4-D nos adsorventes PET-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , PET-PAN-1-1-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e PAN-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -----	173

# I INTRODUÇÃO

## 1.1 Enquadramento Geral

O homem é criatura e criador do seu ambiente, que lhe assegura a subsistência física e lhe dá a possibilidade de desenvolvimento intelectual, moral, social e espiritual, de acordo com o estabelecido na Declaração do Ambiente na Conferência das Nações Unidas sobre Ambiente Humano, realizada em Estocolmo, 1972. Os problemas ambientais e as suas consequências eram compreendidos de forma incipiente e não existia ainda um compromisso assumido para a sua resolução. Como tal, as soluções apresentadas para a resolução de problemas específicos consistiam apenas em sugestões que deveriam ser cumpridas [1].

Em Portugal, a Lei de Bases do Ambiente (Lei nº 11/87 de 7 de abril) foi publicada em 1987 e foi revogada através de um novo pacote legislativo em 2014 (Lei nº 19/2014 de abril). Neste pacote legislativo foi definido o quadro das linhas de intervenção da Política do Ambiente, assumindo o conceito de ambiente como “conjunto de sistemas físicos, químicos, biológicos e suas relações, e dos fatores económicos, sociais e culturais com efeitos diretos ou indiretos, mediatos ou imediatos, sobre os seres vivos e a qualidade de vida do homem” [2].

Em Timor-Leste foi também publicada a Lei de Bases do Ambiente (Decreto-Lei nº 26/2012, a 4 de julho), que define a necessidade da conservação e proteção do ambiente como um dever dos Estados. O IV Governo Constitucional reconheceu a importância da criação de um sistema jurídico ambiental, capaz de definir os princípios e as regras da conservação e proteção do ambiente, do uso sustentável dos recursos naturais e da gestão ambiental numa perspetiva global e integrada, que proteja os direitos fundamentais dos cidadãos Timorenses.

De acordo com os dados estatísticos, a maioria da população timorense vive nas áreas rurais, e desde tempos primórdios, utilizou técnicas agrícolas tradicionais no cultivo das hortas e quintas. No tempo da ocupação surgiu uma política de introdução do sistema agrícola semi-moderno que começou por introduzir os pesticidas nas atividades do cultivo. Aquando da independência, através do Ministério de Agricultura e Pescas desenvolveu-se uma nova política, de sistema agrícola integrado, com a participação de “extencionistas” nas áreas rurais, para

orientar os agricultores a introduzirem um sistema agrícola moderno, permitindo o aumento da produção.

Aliado ao crescimento da população surge o desenvolvimento da agricultura. Tornou-se então necessário criar medidas protetoras e eficazes, para que as culturas e lavouras desenvolvidas se tornassem livres das infestações e pragas e assim mais produtivas [3]. Os sistemas agrícolas de produção intensiva aumentaram a necessidade do uso de agroquímicos, os quais elevaram os níveis de fosfatos, nitratos e outros resíduos agrotóxicos ou seus metabólitos nos solos. Os mesmos podem alcançar os sistemas hídricos e comprometer tanto a qualidade das águas superficiais como das subterrâneas [4].

Com base na literatura, existem mais de 600 tipos de pesticidas que são utilizados mundialmente na agricultura, sendo os herbicidas os empregues em maior escala [5]. O sistema de classificação dos pesticidas utilizado pela União Europeia é enquadrado pelo Regulamento (CE) n.º 1272/2008, de 16 de dezembro de 2008, no que se refere à rotulagem e embalagem. Por seu lado, a legislação que monitoriza a contaminação da água segundo a Diretiva n.º 83/98/ECC, de 03 de novembro de 1998, estabeleceu os teores máximos aceitáveis para a presença de pesticidas em água para consumo, como  $0.1 \mu\text{g dm}^{-3}$  para a concentração individual e  $0.5 \mu\text{g dm}^{-3}$  para a concentração total dos pesticidas [6,7].

O destino de um pesticida no ambiente é função da interação de vários processos tais como retenção (sorção), transformação (biodegradação) e transporte (volatilização, lixiviação e escoamento). Uma vez que a presença de pesticidas nos cursos da água pode causar sérios problemas, de uma forma geral, no meio ambiente e nos seres vivos, com particular enfoque no homem, a sua remoção ou redução no meio hídrico tornou-se relevante [3].

A problemática ambiental referente à presença destes compostos tóxicos nos vários cursos de água, devido à sua utilização generalizada, a nível mundial, aos efeitos nocivos sobre o meio ambiente e a saúde humana, continua a ser um tema muito atual.



No que se refere a Timor-Leste, entre os principais problemas identificados e que precisam de resolução urgente, encontram-se a grande dependência energética, o desmatamento, a falta de tratamento de esgotos e saneamento básico e a carência no abastecimento de água potável. A saúde pública foi considerada prioritária, já que a maioria da população de Timor-Leste ainda não tem acesso a água potável. O governo de Timor-Leste está ciente deste problema, pois no seu Plano Estratégico de Desenvolvimento (2011-2030) estão incluídas as políticas estratégicas relativas às infraestruturas, nomeadamente no que se refere à água e ao saneamento, por forma a promover um crescimento económico sustentável. Por outro lado, no Programa do Governo (2012-2017) foi incluída a necessidade de redução de sacos e garrafas de plástico que entopem os esgotos e danificam a vida marinha, em particular nas zonas costeiras [8,9].

Esta diretiva conduz ao ponto fulcral do trabalho aqui apresentado, que consiste na valorização de desperdícios de polímeros sintéticos, ou sejam o politereftalato de etileno e poliacrilonitrilo, e também de origem natural, como a teca, através da sua transformação em carvões ativados para aplicação na remoção de pesticidas, ou outros poluentes de efluentes líquidos.

## **1.2 Fundamentos Teóricos**

### **1.2.1 Carvão Ativado**

O carvão ativado (CA) é um material poroso, tendo como componente maioritário o carbono, acrescentando à sua composição inúmeros heteroátomos, tais como: os halógenos, o oxigénio, o nitrogénio, o hidrogénio e o enxofre. O mesmo é caracterizado por ter uma estrutura porosa bem desenvolvida e uma superfície interna elevada [10]. De uma forma geral, a estrutura do CA é constituída por camadas hexagonais paralelas, formando uma base grafítica em que os vértices podem acomodar uma série de heteroátomos, que formam os grupos funcionais [11].

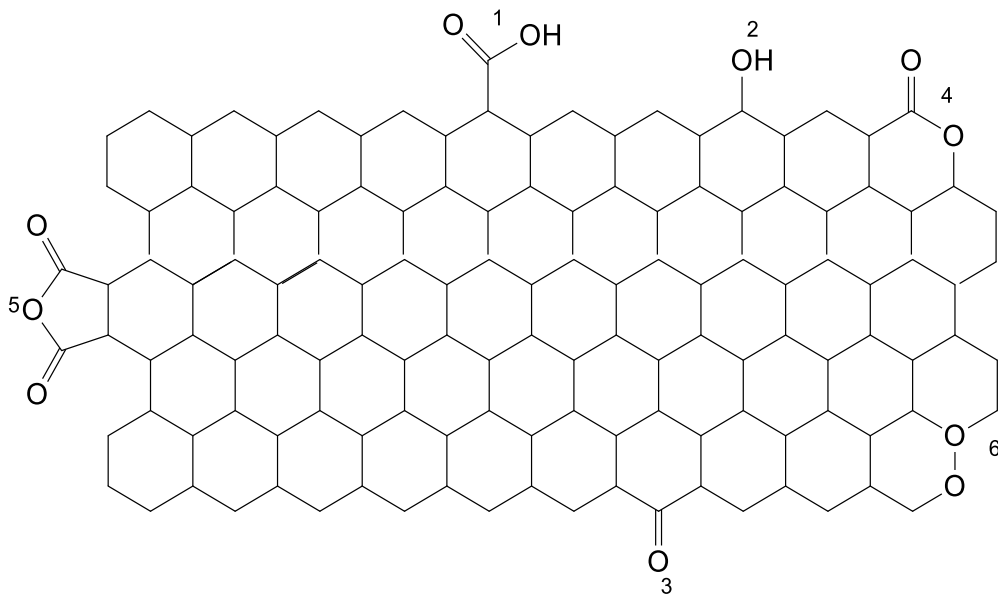
Cerca de 1500 aC, os egípcios já usavam carvão vegetal como um adsorvente para fins medicinais e como agente purificador. Os antigos hindus, na Índia,

purificavam a sua água potável por filtração através do carvão vegetal. As vantagens, para a utilização dos filtros de carvão ativado, incluem a sua estabilidade na água, a estrutura porosa desenvolvida e ainda a ausência de toxicidade. O uso terapêutico do carvão já era descrito por diversos povos na antiguidade, como egípcios e gregos, sendo as suas capacidades no combate à intoxicação também conhecidas pelos índios americanos. No século XIX apareceram os primeiros relatos da administração de CA em seres humanos, demonstrando a sua capacidade na neutralização de venenos potencialmente letais [12].

A primeira produção industrial de CA começou nos inícios do século XX para uso em indústrias da refinação de açúcar. O CA obteve grande visibilidade durante a primeira guerra mundial, quando foi usado em máscaras de gás para a proteção de gases e vapores perigosos. Durante a segunda guerra mundial, vários dispositivos de guerra ao explodirem produziam gases tóxicos e o CA foi utilizado de forma eficiente para proteger os soldados, em particular o seu aparelho respiratório [13,14].

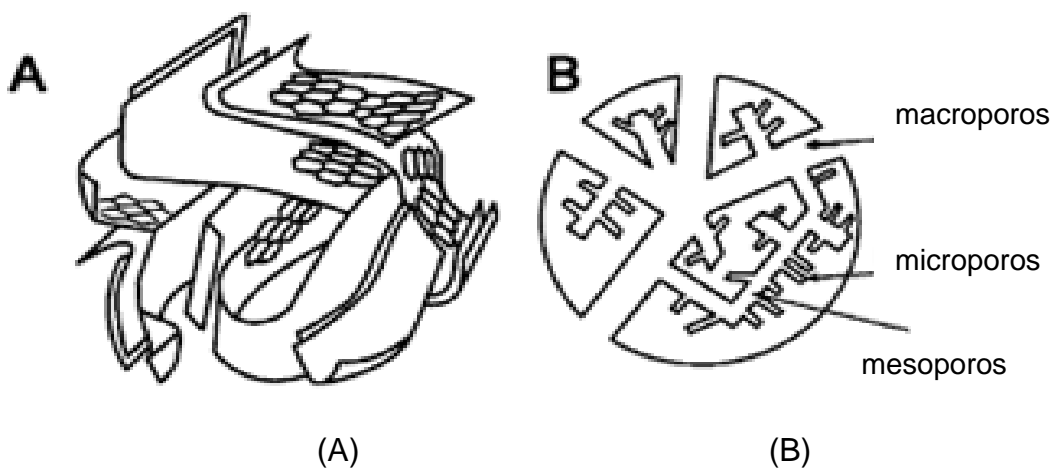
Na superfície do CA podem encontrar-se grupos funcionais ácidos e básicos como apresentado na figura 1.1. Os grupos ácidos estão relacionados com a quantidade de oxigénio e estão associados à formação de aniões. Por outro lado, as superfícies com menor quantidade de oxigénio e que são responsáveis pelas propriedades básicas, surgem associadas à formação de catiões [15,16]. Nas extremidades das camadas gráficas existem átomos de carbono insaturados, estando estes associados à presença de eletrões desemparelhados que possuem um papel significativo na adsorção química [17].

Como apresentado na figura 1.1, o oxigénio é o principal heteroátomo que aparece na rede de carbono, estando presente sob a forma de grupos funcionais carbonilo, carboxilo, hidroxilo e fenóis.



**Figura 1.1-** Representação de possíveis grupos funcionais orgânicos presentes na superfície de um CA 1- ácido carboxílico; 2- álcool; 3- cetonas; 4- lactonas; 5- anidridos; 6- peróxidos cíclicos, adaptado de [18].

Estruturalmente o CA é constituído por seções imperfeitas das lamelas de grafeno de tamanho reduzido que são dobradas e possuem vários defeitos estruturais. As mesmas ao ligarem-se umas às outras formam uma rede tridimensional como a que está representada na figura 1.2. O espaço entre as lamelas dá origem à porosidade do carvão, surgindo uma estrutura de poros ramificada, onde os poros de diferentes dimensões estão conectados [18,19].



**Figura 1.2-** Representação esquemática (A) tridimensional e (B) bidimensional da estrutura do carvão ativado, adaptado de [18,19].

As dimensões das estruturas do CA são variáveis, e os espaços entre as frações parcialmente ordenadas são superiores aos existentes entre os planos ordenados da grafite, sendo por isso incluídos numa estrutura intermédia entre a grafite e o material amorfo [20]. Os CA possuem poros de diferentes dimensões, e o respetivo tamanho é identificado como a distância entre as paredes internas dos mesmos. O tamanho dos poros é classificado segundo as regras de União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e está apresentado na tabela 1.1 [12,21,22].

Os poros são divididos em macro, meso e microporos, sendo que os microporos podem ainda ser divididos em dois subgrupos: os ultramicroporos com tamanhos inferiores a 0.7 nm e os supermicroporos com tamanhos entre 0.7 e 2 nm. Com base na estrutura lamelar da grafite, considera-se que os CA têm poros em forma de fenda, a qual já foi confirmada por microscopia eletrónica de transmissão de alta resolução, bem como através da adsorção de moléculas esféricas e planas [20-24].

**Tabela 1.1-** Diâmetro dos poros dos carvões ativados e respetivas funções.

<b>Tipo de poro</b>	<b>Diâmetro médio</b>	<b>Função principal</b>
Microporos	$d < 2 \text{ nm}$	Contribuem para a maior parte da área superficial e proporcionam uma alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Mesoporos	$2 < d < 50 \text{ nm}$	São importantes para a adsorção de moléculas de grandes dimensões.
Macroporos	$d > 50 \text{ nm}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e a sua função é servir como facilitador da passagem para as moléculas gasosas e poluentes orgânicos.

Adaptado de [22].

As características dos carvões ativados são influenciadas, principalmente, pelo precursor escolhido, pelo método e agentes de ativação utilizados e pelos tratamentos de modificação a que o mesmo pode ser submetido. As possibilidades de aplicação assim como a capacidade de adsorção dos CA são

função da sua área superficial, do tamanho médio dos poros e da sua distribuição, assim como da existência de grupos funcionais na sua superfície [23].

### **1.2.2 Precusores utilizados na produção de carvões ativados**

O precursor é a designação atribuída à matéria-prima utilizada na produção do carvão ativado. Entre os principais precusores utilizados estão materiais que possuem elevados teores de carbono na sua composição, tais como: cascas de coco, cascas de arroz [24], cascas de nozes [25], grainhas de uva [26], carvões dos minerais, ossos dos animais, caroços de frutos como pêssego, damasco, amêndoa, ameixa, azeitona [27], grãos de café ou borras de café [28] e de cereja, desperdícios da madeira [21-23, 29-35], desperdícios da agricultura [36,37] , materiais plásticos [38, 39], como o politereftalato de etileno (PET) [40] e poliacrilonitrilo (PAN), pneus usados, entre outros [41-46].

A composição dos precusores é um fator determinante nas propriedades do material final, mas estes devem ser basicamente materiais baratos, com elevado teor de carbono e baixo teor em materiais inorgânicos [23, 40-46].

O PET que já foi identificado como um resíduo a eliminar a nível mundial, mas também em Timor-Leste, foi utilizado, no decorrer deste trabalho, como precursor para a produção de CA, numa mistura binária com PAN, ou com Teca, mas também como precursor de referência, visto que o mesmo já tinha sido utilizado anteriormente em alguns trabalhos do grupo onde este trabalho foi realizado. Foi também utilizado um precursor de origem natural, ou seja, os desperdícios da indústria da madeira da *Tectona Grandis*, proveniente de Timor-Leste.

#### **1.2.2.1 Precusores sintéticos**

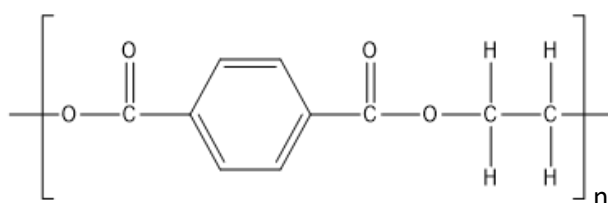
Em 2015, a procura por plásticos atingiu na Europa os 49 milhões de toneladas, onde 39.9 % dos mesmos foram utilizados na área das embalagens. Ainda na União Europeia, no ano de 2016 o consumo do PET representou 7.4 % do consumo total dos plásticos [47]. Refira-se ainda, que a Europa produz

anualmente cerca de 25.8 milhões de toneladas de resíduos de plástico e menos de 30 % desses resíduos são recolhidos para reciclagem. Uma parte significativa desta quantidade é exportada da UE para tratamento em países terceiros que, por vezes, aplicam normas ambientais diferentes. Segundo a Europe Plastics, uma grande parte destes desperdícios é direcionada diretamente para o aterro, porque não oferece qualquer possibilidade de reciclagem ou reutilização [48].

Atualmente, o PET é um dos polímeros sintéticos mais utilizados como resultado do vasto leque de aplicações, o que conseqüentemente origina uma elevada quantidade de material para reciclagem. O PET é um polímero termoplástico, formado pela reação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol. Neste polímero, as moléculas são constituídas por longas cadeias com as unidades repetitivas e que contém apenas carbono, oxigénio e hidrogénio. Ao reagirem, as unidades repetitivas formam longas cadeias macromoleculares, com elevado peso molecular e nos polímeros comerciais estão presentes entre 130 a 155 vezes, constituindo a macromolécula típica do PET, como ilustrado na figura 1.3 [49-51].

O PET apresenta uma estrutura cristalina compacta com boas propriedades mecânicas, dielétricas e é resistente a vários solventes, ácidos ou básicos. Possui uma ampla utilização a nível industrial, nas áreas da eletrónica e das embalagens com destaque na área alimentar [36].

Este polímero é classificado como semi-cristalino e quando é aquecido acima de 72 °C muda de um estado vítreo rígido para um estado viscoelástico, no qual as cadeias moleculares poliméricas podem ser estiradas e alinhadas [52, 53].



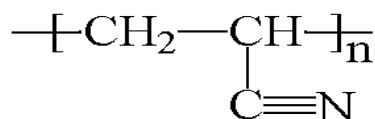
**Figura 1.3-** Unidade repetitiva de politeraftalato de etileno.

A estrutura linear, em conjugação com a facilidade de processamento, determinam as boas características físicas e químicas, tais como: excelente transparência e brilho, baixa densidade, alta resistência ao impacto, boa resistência química e térmica, boas propriedades de barreira aos gases e odores, barreira à humidade aceitável, compatível com outros materiais barreira, alta resistência ao desgaste, totalmente reciclável e aprovado para contacto alimentar, biologicamente inerte e inodoro [49,54].

Às excelentes propriedades do PET, estão associados o seu baixo custo de produção e aperfeiçoamento do seu processo de fabrico, o que faz com que este material se tornasse um dos principais plásticos da atualidade [48-54].

O PAN é um polímero obtido a partir da polimerização do nitrilo de acrílico (acrilonitrila) e pode ter a forma de fibra ou de resina. Do ponto de vista molecular, o PAN é um polímero atático, ou seja, um polímero com unidades monoméricas ao longo da cadeia polimérica de maneira desordenada e linear que contêm grupos nitrilo altamente polares, como ilustrado na figura 1.4.

As fibras acrílicas são essencialmente usadas como fibra têxtil tendo na sua composição pelo menos 85 % em massa de poliacrilonitrilo. De acordo com Nabais et al., 2013, o uso do PAN como precursor permite a obtenção de CA na forma de fibras, de granulado ou pó, exibindo elevadas áreas superficiais e apresentando poros estreitos e muito uniformes [55]. O PAN apresenta uma característica específica quando submetido a uma temperatura acima de 180 °C e abaixo da sua temperatura de fusão próximo a 230 °C [55, 56]. Neste intervalo de temperaturas ocorre a formação de ligações cruzadas entre os grupos nitrilo (-C≡N) da sua cadeia molecular. O resultado deste processo é a obtenção de um resíduo preto com alto teor de carbono.



**Figura 1.4-** Unidade repetitiva do poliacrilonitrilo.

### 1.2.2.2 Precusores naturais

Alguns desperdícios da agricultura foram utilizados com sucesso na preparação de CA. O precursor natural utilizado neste estudo foi a madeira da Teca (*Tectona grandis*) com origem em Timor-Leste. A Teca é uma planta que se encontra principalmente nos países asiáticos como Índia, Myanmar, Tailândia, República Democrática Popular do Laos, Indonésia e Timor-Leste [57-65].

A Teca desenvolve-se naturalmente nestes países do Sudeste Asiático e representa mais de 34 % da área florestal terrestre de Timor-Leste, que é caracterizada por florestas tropicais e subtropicais de montanhas húmidas, no total de 507000 hectares [59].

A madeira desta árvore ganhou importância no século XVIII sobretudo para a construção naval, continuando a ser importante neste momento para o fabrico de mobiliário, pisos, decoração interior e exterior, vigas e estacas, o que a torna numa das madeiras mais preciosas no comércio externo [60]. A sua elevada durabilidade, atribuída à presença da quinona [61,62] e as qualidades estéticas tornam esta espécie muito valiosa e muito atractiva para as plantações florestais, cuja expansão ocorre em Timor-Leste e também em todas as regiões tropicais [63].

A Teca representa cerca de 75 % das plantas mundiais de espécies folhosas tropicais, com madeira de alta qualidade [64]. A Teca está presente em sete dos treze municípios que compõem Timor-Leste, mas a maior parte situa-se no Sul do País, principalmente nos municípios de Viqueque (Uatulari, Viqueque, Ossú e Uatucarbau), Covalima (Suai e Tilomar), Manufahi (Alas, Same e Hatuberliu), como ilustrado no mapa apresentado na figura 1.5 [65].





**Figura 1.5-** Mapa de Timor-Leste assinalando os locais onde se encontram as maiores plantações de Teca, adaptado de [65].



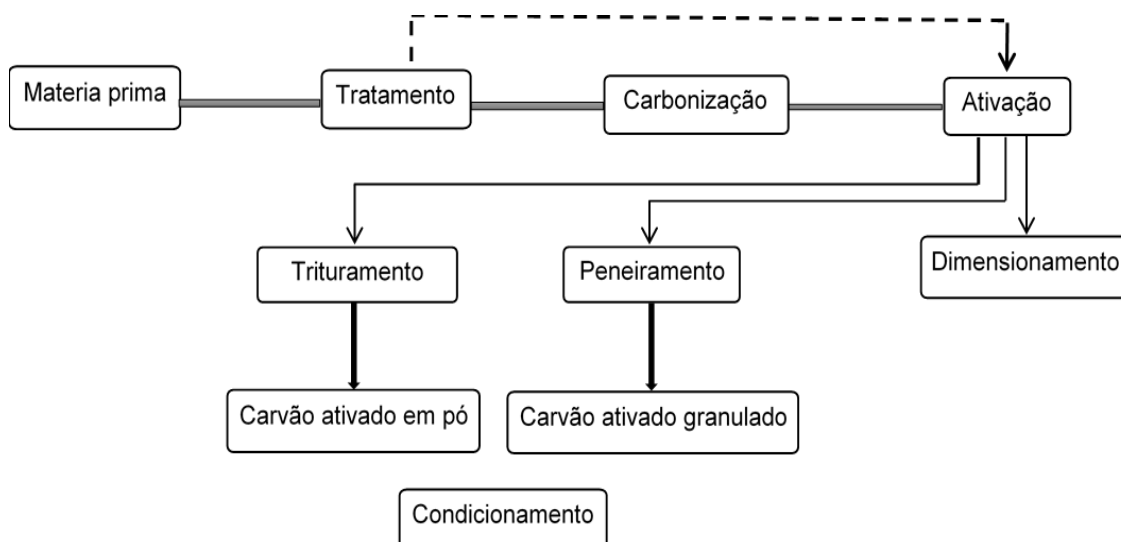
Municípios com maior densidade de plantas de Teca.

### 1.2.3 Produção de carvões ativados

Os CA exibem excelentes propriedades, tais como: elevada estabilidade térmica, química superficial ajustável, estrutura porosa bem desenvolvida, elevada área superficial, possibilidade de ajuste do tamanho dos poros, de regeneração e podem ser preparados a partir de uma variedade de precursores, naturais ou sintéticos, de baixo valor económico, ricos em carbono [66-76].

Durante o tratamento térmico, a percentagem de carbono dos materiais aumenta, enquanto a formação de poros é muito reduzida, sendo por isso necessário proceder à sua ativação [51]. A obtenção de CA pode ser conseguida com recurso a dois métodos de ativação diferentes, que são, a ativação química e a ativação física [77]. No âmbito deste trabalho a ativação física é mais relevante, pois permite a obtenção de materiais com microporosidade estreita.

Os CA são então preparados através da combinação de duas etapas, a carbonização e a ativação. Durante a ativação física, estas ocorrem separadamente, enquanto que, na ativação química, as mesmas ocorrem em simultâneo [67]. De uma maneira geral a produção dos CA pode ser resumida nas etapas ilustradas na figura 1.6.



**Figura 1.6-** Diagrama que resume o processo da produção dos carvões ativados, adaptado de Bansal [67].

### 1.2.3.1 Carbonização

A carbonização que é também designada por pirólise, consiste no tratamento térmico do precursor em atmosfera inerte, normalmente sob fluxo de nitrogénio a temperatura superior a 300 °C [68,69]. O parâmetro mais importante é o controlo da temperatura final do processo, pois este está associado à necessidade de fornecimento extra de energia às macromoléculas, para que se quebrem as ligações químicas mais fracas, com produção de COV e gases leves como: monóxido de carbono, hidrogénio, dióxido de carbono e metano.

Os parâmetros que determinam a qualidade e o rendimento do produto de carbonização são a taxa de aquecimento, a temperatura final, a dimensão do precursor utilizado, assim como, a natureza das matérias-primas [70].

Durante esta etapa ocorre a decomposição térmica dos materiais carbonosos, eliminando espécies não-carboníferas e produzindo uma massa de carbono fixa que apresenta uma estrutura porosa rudimentar. Para promover a abertura dos poros é necessário submeter o carbonizado a um processo de ativação física, na presença de um agente ativante tal como o dióxido de carbono, ar, ou vapor da água.

### 1.2.3.2 Ativação

A ativação do carvão é empreendida para melhorar a acessibilidade da estrutura de poros e também, para aumentar a largura e o volume de poros. Esta pode ser conseguida por duas vias diferentes, a ativação física e a ativação química.

A ativação física implica um tratamento térmico do carvão numa atmosfera reativa, após uma etapa de carbonização. A ativação química é efetuada com recurso a um agente químico ativante que é adicionado antes do tratamento térmico e que é realizado em atmosfera inerte [71].

#### 1.2.3.2.1 Ativação física

A ativação física é um processo que decorre em dois passos diferentes, a carbonização como descrita anteriormente, dando origem a um material amorfo possuindo uma estrutura porosa pouco desenvolvida e uma química superficial muito pobre.

Durante a ativação física, o precursor inicialmente é carbonizado a uma temperatura fixa, sob um caudal de gás inerte, sendo normalmente utilizado o nitrogénio. O processo de ativação ocorre através da substituição do gás inerte pelo agente ativante à temperatura pretendida, durante intervalos de tempo variáveis [72]. Este processo realiza-se num intervalo de temperaturas entre 300 °C e 1000 °C, sendo a temperatura 800 °C a mais usada [10, 67].

A ativação física é normalmente realizada em duas etapas. No entanto, alguns autores realizam a ativação física numa só etapa, onde a carbonização ocorre em presença do agente ativante e neste caso a ativação é efetuada a temperaturas um pouco inferiores às que são normalmente utilizadas [76]. Durante esta etapa ocorre a eliminação de uma grande quantidade de massa de carbono interno, o que permite o desenvolvimento de uma estrutura porosa bem desenvolvida. Ocorre ainda uma redução de massa que se traduz numericamente no grau de ativação que é correntemente designado como grau de queima (G.Q.) e que pode ser calculado com recurso à equação 1.1:

$$G. Q. = \frac{(m_{Exp} - m_F)}{m_{Exp}} * 100 \quad (\text{Equação 1.1})$$

Sendo  $m_{Exp}$  a massa expectável com base no rendimento de carbonização e  $m_F$  a massa do carvão ativado produzida.

Está descrito na literatura que, a ativação recorrendo à gaseificação parcial com  $CO_2$ , vapor de água, ar ou misturas contendo oxigénio, num intervalo de temperatura entre 700 e 1000 °C, conduz ao desenvolvimento de uma estrutura porosa e a alterações na superfície do material. Nestas condições, o material é sujeito a uma atmosfera oxidante, na presença da qual ocorre a eliminação de átomos de carbono na forma de monóxido de carbono [67,74].

#### 1.2.3.2.2 Ativação química

A ativação química ocorre normalmente numa única etapa, onde a carbonização e a ativação do precursor ocorrem na presença de agentes químicos. No processo de ativação química todos os agentes químicos utilizados influenciam a decomposição pirolítica e inibem a formação de alcatrão, aumentando assim o rendimento do processo [75,78]. Durante a ativação química, o precursor é misturado ou impregnado com um agente ativante, misturado a seco ou na forma de uma solução concentrada, resultando assim uma degradação do precursor. Os precursores quimicamente impregnados são pirolisados normalmente num forno a temperaturas entre 400 e 700 °C, em atmosfera inerte.

Entre os agentes químicos, tanto de carácter ácido como básico, os mais utilizados são o ácido fosfórico, ácido sulfúrico, carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) [79-81] hidróxido de sódio (NaOH) [82], hidróxido de potássio (KOH) [83-88] e cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), o último menos utilizado devido aos problemas ambientais resultantes da utilização de zinco. A viabilidade deste modo de ativação está dependente da capacidade de recuperação do agente ativante, da sua reciclagem e da minimização dos problemas ambientais [75,76].

Na ativação química, o uso de diferentes agentes ativantes favorece certas propriedades do produto final. A ativação que mais favorece o aumento da área superficial e o desenvolvimento da estrutura porosa é a ativação com hidróxidos [76]. O estabelecimento das condições adequadas na preparação das amostras,

permite produzir carvões ativados microporosos com volume microporoso de até  $1.45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e área superficial específica na ordem de  $3290 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [19,85].

Os agentes ativantes são incorporados nas partículas do precursor e durante a carbonização/ativação reagem com os produtos resultantes da decomposição térmica, diminuindo deste modo a produção do material volátil e impedindo a contração das partículas. A conversão do precursor é elevada e os agentes ativantes são removidos por lavagens sucessivas após a carbonização e ativação, formando-se então a microporosidade nos espaços que estes ocupavam [85, 89-91]. O rendimento da ativação química pode ser determinado com recurso à equação 1.2, onde  $m_p$  é a massa do precursor utilizada e  $m_{CA}$  é a massa de carvão ativado obtida.

$$\eta / \% = \frac{m_{CA}}{m_p} * 100 \quad (\text{Equação 1.2})$$

#### **1.2.4 Caracterização dos carvões ativados**

Uma caracterização completa dos CA permite identificar um leque de possíveis aplicações para os mesmos, compreendendo caracterização textural, física e química com recurso a vários métodos e técnicas. A determinação do volume microporoso, volume poroso total, tamanho dos poros e distribuição do tamanho dos mesmos são obtidos através da análise de isotérmicas de adsorção de gases ou vapores, obtidas a diferentes temperaturas. Enquanto que a caracterização química envolve técnicas como o infravermelho, análise elementar, determinação do pH no ponto de carga zero, entre outras.

##### **1.2.4.1 Adsorção**

A adsorção é um processo que ocorre quando uma superfície sólida, designada de adsorvente, entra em contacto com uma fase gasosa ou líquida constituída por um ou mais constituintes, designados de adsorvivos, havendo transferências destes para a superfície do adsorvente. Neste sistema, as moléculas de adsorvivo são atraídas para a zona interfacial, levando à formação de uma camada superficial de moléculas de adsorvivo, devido ao desequilíbrio de forças na superfície do adsorvente [40, 92-94].

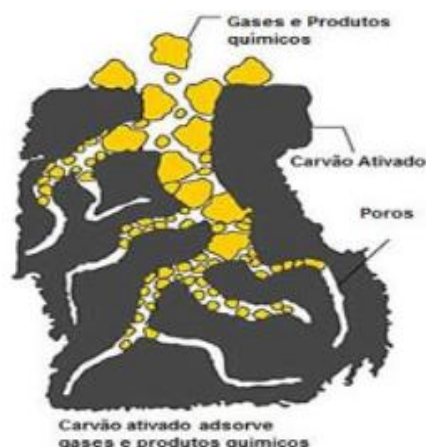
Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão a ser adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar em dois processos de adsorção: adsorção química e física [93, 94].

O processo de adsorção é considerado um processo universal, pois este permite a remoção de inúmeros poluentes, presentes quer na fase gasosa ou líquida, utilizando como adsorventes o CA, a sílica gel, a alumina ativada, etc. A adsorção é geralmente, utilizada na remoção dos compostos orgânicos, como pesticidas, fármacos, corantes e também outros compostos inorgânicos, como metais pesados presentes em efluentes aquosos, cuja remoção se torna difícil ou impossível com recurso aos processos convencionais.

Há diversas variáveis que devem ser consideradas e otimizadas no processo de adsorção, bem como a afinidade entre o adsorvente e adsorvato, o pH da solução, o tempo de contacto, a quantidade de material utilizado, entre outros fatores, que devem ser estudados de forma a tornar o processo de adsorção mais eficiente [93,94].

A adsorção ocorre principalmente nos microporos, no entanto, os mesoporos e macroporos desempenham um papel importante no processo de adsorção pois é através deles que ocorre a passagem do adsorvato até aos microporos, uma vez que estes raramente se encontram na superfície externa do carvão, como apresentado na figura 1.7. É assim necessário ter um controlo adequado no processo de ativação para poder obter carvões ativados para usos específicos, através da modelação da sua porosidade [21,67].

Na adsorção química há presença de interações químicas entre o adsorvato (fluido adsorvido) e o adsorvente, que ocorrem com a transferência de eletrões, formando ligações químicas entre os dois. No caso de adsorção física, formam-se camadas moleculares sobrepostas (multicamadas), enquanto na adsorção química ocorre a formação da monocamada, ou seja, uma única camada molecular adsorvida [94-97]. As principais diferenças entre a adsorção química e física estão indicadas na tabela 1.2.



**Figura 1.7-** Representação do processo de adsorção nos diferentes poros [18,19].

**Tabela 1.2-** Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química [89-93].

<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
Causada por forças eletrostáticas, como forças de Van der Waals,	Causada por partilha de eletrões (ligações covalentes),
Não há transferência de eletrões,	Há transferência de eletrões,
Calor de adsorção entre 8-25 kJ/mol,	Calor de adsorção entre 41–83.6 kJ/mol,
Fenómeno geral para qualquer espécie,	Fenómeno específico e seletivo,
A camada adsorvida pode ser removida recorrendo à desgaseificação à temperatura de adsorção,	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo a uma temperatura superior à da adsorção,
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica,	Há formação de monocamadas, e ocorre também a altas temperaturas,
Lenta ou rápida,	Instantânea,
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

#### 1.2.4.2 Isotérmicas de adsorção

A isotérmica de adsorção é uma representação gráfica da quantidade de adsorvato adsorvida, no adsorvente em função da pressão relativa ( $p/p^0$ ) ou da concentração em equilíbrio. As isotérmicas têm formas diferentes em função das características do adsorvente e do adsorvato. A elaboração de uma classificação dos diferentes tipos de isotérmicas de adsorção, como apresentado na figura 1.8 foi proposta por Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) e posteriormente foi aceite pela IUPAC [95,96].

As isotérmicas do tipo I são características da adsorção a baixas pressões relativas estando associada à adsorção em sólidos microporosos. As interações do adsorvato-adsorvente são fortes quando ocorrem em microporos de dimensões moleculares. Uma diminuição de largura do microporo produz em um aumento de energia de adsorção e uma diminuição na pressão relativa na qual ocorre o preenchimento dos microporos.

As isotérmicas do tipo II são características de adsorção física, normalmente quando há adsorção de gases ou vapores em sólidos não porosos cuja adsorção se processa em mono e multicamada. O preenchimento da monocamada é identificado com o início da seção quase linear da isotérmica. A subida que ocorre à medida que a pressão relativa aumenta corresponde ao preenchimento contínuo das multicamadas. Esta forma é obtida com um adsorvente não poroso ou macroporoso, o que permite a adsorção em multicamadas até valores de pressão relativa elevados. Quando a pressão de equilíbrio é igual à pressão de vapor de saturação, a camada adsorvida adquire as características da fase líquida.

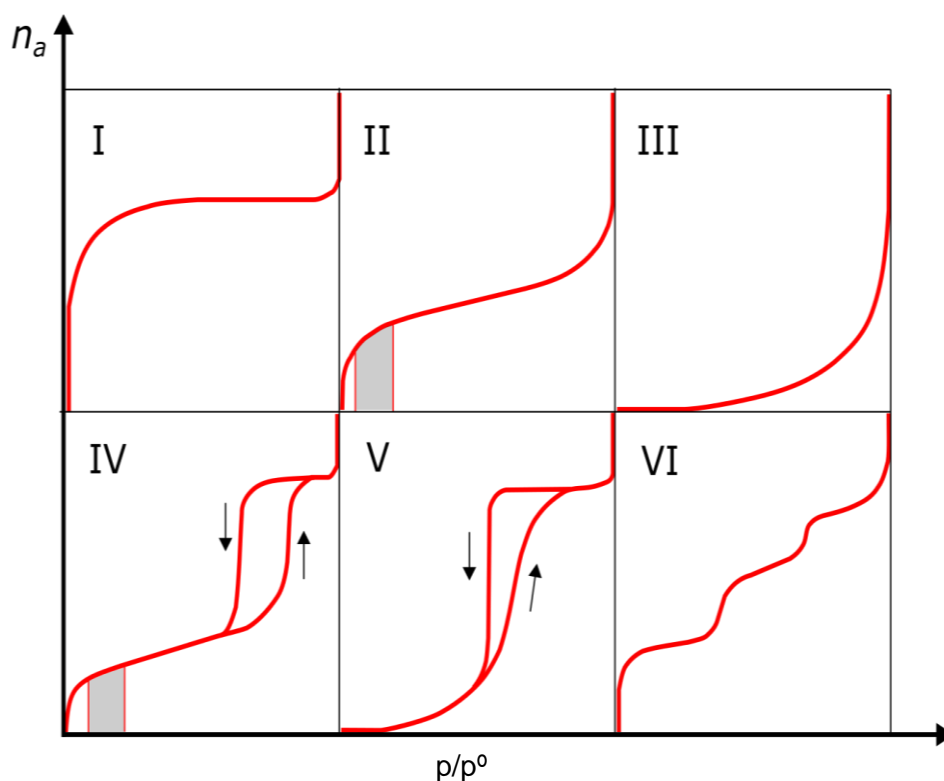
O tipo III é mais raro e está associado a forças de interação adsorvato-adsorvente mais fracas do que as forças entre as moléculas do adsorvato. Neste tipo de isotérmica não é possível determinar a capacidade da monocamada devido à não separação entre mono e multicamada. A adsorção ocorre inicialmente nos sítios mais ativos da superfície do adsorvente e há um aumento da quantidade adsorvida à medida que a pressão relativa aumenta, o que se deve, essencialmente, a um efeito cooperativo entre moléculas de adsorvato-adsorvato.



O tipo IV é característico de sólidos mesoporosos e apresenta uma região inicial semelhante às isotérmicas do tipo II, diferenciando-se dessas pela presença de um ciclo de *histerese* que está associado a um processo de condensação e evaporação do adsorvato nos mesoporos.

O tipo V distingue-se do tipo III porque para gamas de pressão relativa mais elevadas, a curva da quantidade adsorvida é quase paralela ao eixo da pressão relativa e a seção da desadsorção apresenta também um ciclo de histerese. Geralmente este tipo exibe um ciclo de histerese que está associado ao preenchimento e ao esvaziamento dos poros, sendo relativamente rara.

O tipo VI foi acrescentado posteriormente, pela IUPAC, ao modelo proposto por BDDT e é característico da adsorção de gases e vapores em sólidos muito homogêneos, nos quais, a isotérmica é composta de pequenos degraus equivalentes ao preenchimento sucessivo de diferentes camadas. Também é designado como isotérmica passo a passo, é relativamente rara e está associada à adsorção em camada por camada numa superfície altamente uniforme.



**Figura 1.8-** Diferentes tipos de isotérmicas propostos por BDDT, adaptado de [20].

#### 1.2.4.3 Caracterização textural

A caracterização da porosidade dos carvões ativados é normalmente efetuada através da análise das isotérmicas de adsorção, realizadas a temperaturas inferiores à sua temperatura crítica [93, 95]. Existem diversos métodos de análise das isotérmicas que permitem a obtenção de vários parâmetros, tais como os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [99-101], Dubinin-Radushkevich (DR) [102] e o método alfa-s ( $\alpha_s$ ) [40, 101, 102], entre outros. Para obter a caracterização da porosidade em carvões ativados é necessário utilizar um conjunto de métodos, complementares entre si, visto que cada método fornece apenas informações específicas e limitadas [104-106].

A área superficial do carvão ativado está diretamente relacionada com a capacidade de adsorção, e é utilizada como medida indicativa do desenvolvimento dos poros [109-112]. Num sólido podem ser identificados dois tipos de área, ou seja, a área superficial externa e a área total ou área superficial aparente, que engloba a área interna formada pela parede das fendas e dos poros e a área externa. A área superficial interna representa a maioria da área total dos sólidos [106].

A determinação da área superficial baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvativos normalmente usados para esse fim são gases ou vapores. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor, num sistema fechado a temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás ou vapor, ocorrendo assim, um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão de equilíbrio.

Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvido pode ser calculada pela diminuição da pressão, aplicando a lei dos gases perfeitos ou através da massa de gás adsorvida, com recurso à gravimetria [40,101].

A determinação experimental da área da superfície total dos sólidos porosos é realizada pelo método BET que foi desenvolvido em 1938, por Brunauer, Emmett e Teller. O desenvolvimento do método é baseado na determinação do volume

de nitrogénio adsorvido a diversas pressões, na temperatura do nitrogénio líquido. O uso da equação por eles deduzida, permite determinar o volume de nitrogénio necessário, para formar uma camada monomolecular.

#### 1.2.4.3.1 Equação de Brunauer-Emmett-Teller

Em 1918, Langmuir tentou idealizar a adsorção nos sólidos não porosos limitando-a à monocamada. Esta teoria assentava no pressuposto de que havia um equilíbrio dinâmico entre a fase adsorvida e a fase de vapor para valores de temperatura e pressão constantes. A superfície era considerada energeticamente homogénea, o calor de adsorção não variava com a cobertura da superfície e a adsorção limitava-se apenas à monocamada [40,42,113]. A equação de BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar alguns parâmetros obtidos a partir das isotérmicas de adsorção com a área específica de um sólido. O modelo de BET consiste numa extensão do modelo de Langmuir para a multicamada e considera que:

- Em todas as camadas com exceção da primeira o calor de adsorção é igual ao calor molar de condensação do adsorvido;
- As moléculas da primeira camada atuam como centros de adsorção de outras camadas que se podem iniciar antes da primeira estar completa;
- Quando  $p = p^0$ , o adsorvato condensa como um líquido na superfície do adsorvente e o número de camadas tende para infinito;
- As forças de interação entre as moléculas de adsorvato e a superfície do sólido são desprezadas com o aumento da pressão e à medida que o número de sítios livres diminui.

A equação de BET é expressa do seguinte modo:

$$\frac{\frac{p_0}{p}}{n_{ads} \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{(C-1)}{cn_m} * \frac{p}{p^0} \quad (\text{Equação 1.3})$$

Onde  $n_{ads}$  é a quantidade de adsorvato adsorvida por grama de sólido a uma certa pressão de equilíbrio,  $n_m$  a capacidade da monocamada,  $p$  é a pressão de equilíbrio e  $p^0$  é a pressão de saturação do adsorvato à temperatura de trabalho

e o parâmetro C é uma constante relacionada com a energia de adsorção [40,108,109].

Com base na capacidade da monocamada, a área superficial do adsorvente pode ser calculada se o valor da área da molécula do adsorvato for conhecida.

A área específica do adsorvente é relacionada com estes dois parâmetros através da seguinte equação:

$$A_{BET} = n_m * \sigma * N_A \quad (\text{Equação 1.4})$$

Onde  $A_{BET}$  é a área superficial do adsorvente,  $n_m$  é a capacidade da monocamada,  $\sigma$  é a área ocupada pela molécula do adsorvato numa monocamada completa e  $N_A$  é a constante de Avogadro. A equação BET é a equação mais utilizada para calcular a área superficial, sendo principalmente aplicável em materiais não porosos para a adsorção na zona da monocamada.

#### 1.2.4.3.2 Equação de Dubinin- Radushkevich

A equação de Dubinin- Radushkevich (DR) admite que o fenómeno de adsorção envolve o preenchimento do volume microporoso e não ocorre a formação de várias camadas nas paredes internas dos poros. A equação DR é usada na sua forma linearizada e pode ser escrita como:

$$\log(n_{ads}) = \log(n_{mic}) - [2.303 \left(\frac{RT}{E_o\beta}\right)^2] \left(\log\left(\frac{p^o}{p}\right)\right)^2 \quad (\text{Equação 1.5})$$

Onde  $n_{mic}$  é a capacidade de adsorção dos microporos,  $\beta$  o coeficiente de afinidade do adsorvato (0.34 para o azoto),  $E_o$  a energia característica de adsorção, R a constante dos gases ideais e T a temperatura do ensaio de adsorção, p é a pressão de equilíbrio e  $p^o$  é a pressão de saturação do adsorvato. A equação DR é aplicável se a representação gráfica de  $\log(n_{ads})$  vs  $\log^2(p^o/p)$  for linear. A partir da ordenada na origem da reta traçada na zona linear do gráfico é possível determinar a quantidade adsorvida nos microporos e assim calcular o volume microporoso,  $V_o$  ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ).

Nos carvões activados e considerando os poros do tipo fenda, e com base na energia característica do adsorativo, o tamanho médio dos poros pode ser estimado diretamente pela equação de Stoeckli, apresentada na equação 1.6. A partir do valor de  $E_0$ , obtido a partir da equação de DR, é possível determinar a largura média dos microporos,  $L_0$  (nm) recorrendo à equação 1.6. Existem, no entanto, algumas incertezas na aplicação deste modelo em carvões ativados com uma larga distribuição de tamanho de poros [40,67,98,101].

$$L_0 = \frac{10.8}{E_0^{-11.4}} \quad (\text{Equação 1.6})$$

#### 1.2.4.3.3 Método de $\alpha_s$

Este método é uma aproximação empírica para a determinação do volume poroso total, nos vários materiais adsorventes. A aplicação do método requer uma isotérmica padrão do adsorativo, num material de referência não poroso com uma estrutura superficial similar à do adsorvente em análise [40, 97,98,101,103].

A isotérmica de referência é colocada numa forma reduzida representando a quantidade de  $\alpha_s$  em função da  $p/p^0$ , em que  $\alpha_s$  traduz a adsorção numa forma reduzida obtida da divisão da quantidade adsorvida pela quantidade adsorvida à pressão relativa de 0.4. Esta representação deve ser linear, sendo a ordenada na origem igual à capacidade de adsorção total dos microporos ( $n_{mic}$ ) [40, 103]. Assumindo que a densidade do adsorvato nos poros é igual à do adsorativo no estado líquido podemos determinar o volume microporoso total,  $V_s$  ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ), com base na equação seguinte:

$$V_s = n_{mic} * \frac{M}{\rho} \quad (\text{Equação 1.7})$$

onde  $M$  é a massa molar do adsorativo e  $\rho$  a densidade do adsorvato (no caso nitrogénio a 77 K, esta é igual a  $0.808 \text{ g cm}^{-3}$ ) [40,103]. A área externa de uma amostra,  $S_{ext}$  pode ser determinada com base na equação seguinte, onde  $d_{as}$  é o declive da representação  $\alpha_s$  e  $S_{ref}$  é a área do sólido utilizado como referência.

$$S_{ext} = d_{as} \left( \frac{S_{ref}}{n_{ads(ref)}(p/p^0)=0.4} \right) \quad (\text{Equação 1.8})$$

#### 1.2.4.4 Caraterização química

A natureza química dos vários adsorventes tem sido determinada com recurso a várias técnicas experimentais. As técnicas mais referenciadas são a análise elementar [89,99, 107], a espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) [97, 114-116], difração de raios-X e a determinação do pH no ponto de carga zero [97,111]. Todas estas técnicas em conjunto permitem uma caraterização mais completa dos grupos funcionais presentes nos materiais de carbono.

São utilizados alguns testes físicos tais como a determinação da densidade real também chamada densidade de hélio e a determinação do teor de cinzas [104] que permitem completar a caraterização dos adsorventes.

#### 1.2.4.5 Análise por espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) baseia-se na observação de que as ligações químicas apresentam frequências específicas às quais vibram, a níveis de energia bem definidos. Estas frequências de vibração, ou frequências de ressonância, são determinadas pela forma da molécula, pelos seus níveis de energia e pela massa dos átomos que a constituem [115-132].

Segundo os autores Baes e Bloom, de um modo geral, os espectros fornecem informações de cariz qualitativo. Com o desenvolvimento da técnica transformada de Fourier foi possível alcançar uma maior velocidade na identificação dos espectros de infravermelho, permitindo a obtenção de um conjunto de muitos espectros, melhorando a definição dos sinais e a exatidão da análise [116]. A informação obtida através da análise comparativa entre espectros é mais eficaz do que a análise de um espectro isoladamente. Paralelamente, com o desenvolvimento da técnica, observou-se a redução no custo dos equipamentos utilizados para esse fim [116].

Os espectros de absorção de radiação podem ser divididos, de uma maneira geral, em três regiões principais, sendo classificados em infravermelho distante (menos de  $400\text{ cm}^{-1}$ ), infravermelho-médio ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) e infravermelho-

próximo ( $4000-13000\text{ cm}^{-1}$ ) [116]. Esta técnica é muito utilizada na área da química, ciências biológicas e biomédicas, na identificação de vários compostos.

### **1.2.5 Potenciais aplicação dos carvões ativados**

Atualmente, os CA são utilizados em diversas aplicações como purificação, desodorização, desintoxicação, filtração, descoloração, desclorificação, remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas de efluentes líquidos, catálise, sendo amplamente empregues industrialmente no tratamento de água para consumo e de emanações gasosas.

Essas aplicações fazem do carvão ativado um produto de grande interesse para muitos setores económicos nas mais diversas áreas, como alimentar, farmacêutica, química, petrolífera, nuclear, automobilística, mineração e ainda no tratamento de água potável, efluentes industriais e do ar atmosférico [101,105-107, 112].

O CA pode ser utilizado em sistemas de adsorção de gases, principalmente na remoção de gases muito tóxicos, tais como compostos orgânicos voláteis (COV), como o sulfureto de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ). Os COVs são emitidos para a atmosfera em concentrações muito baixas em partes por milhão (ppm). No entanto, com o aumento das preocupações ambientais e com a definição de regulamentos criteriosos sobre as emissões de poluentes, estes fluxos devem ser tratados [117-120]. A técnica de adsorção é considerada uma técnica muito eficaz para controlar as emissões de COV em concentrações baixas. A aplicação dos carvões ativados encontra-se resumida de acordo com as áreas de interesse na tabela 1.3.

**Tabela 1.3-** Algumas aplicações dos carvões ativados, adaptado de [121,122].

<b>Área</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Exemplos</b>
Indústria alimentar	Purificação de óleos, clarificação de glicose, açúcar e gelatinas	Fabricantes de óleos vegetais e açúcares
Indústria das bebidas	Purificação de destilados	Fabricantes de refrigerantes, vinho e sumos
Indústria farmacêutica	Purificação de insumos na fabricação de antibióticos e analgésicos	Laboratórios farmacêuticos
Indústria química	Adsorção de sub-produtos que comprometem a qualidade do processo, como purificação de plastificantes, ácidos e glicerinas	Indústrias petrolíferas e dos plásticos
Tratamento de ar	Purificação de ar, utilização em mascaras de proteção, e filtros industriais, purificação de ar comprimido	Fabricantes de aparelhos de ar condicionado
Tratamento de água	Purificação de águas para fins potáveis e industriais	Companhias da águas e esgotos estatuais, fabricantes de filtros
Adsorção de gases	Purificação de gases e ar, recuperação de solventes	Indústria de têxtil, produtores de gases industriais
Catálise	Suporte catalítico na produção, tratamento, dessulfurização do gás natural	Indústria petrolífera
Tratamento de efluentes	Tratamento de efluentes industriais	Estação de tratamento de efluentes industriais

É referido na literatura que, o CA atua de forma efetiva e eficaz, na remoção de vários poluentes tais como: pesticidas, hidrocarbonetos clorados, metais pesados, ozono, cloro, vapores de combustíveis, contaminantes de águas residuais, certos compostos aromáticos, impurezas gasosas ácidas ou básicas. Na indústria alimentar, os CA são utilizados na clarificação, via adsorção de substâncias coradas presentes no produto, como por exemplo na produção de açúcar, óleos vegetais, xaropes e ácidos orgânicos [120].



Em particular os peneiros-moleculares de carbono que são carvões especiais com o controlo da porosidade a nível molecular, são empregues na separação de misturas gasosas e possibilitam por exemplo, aumentar o teor de oxigénio do ar atmosférico e a separação do CO<sub>2</sub> do gás de combustão para posterior compressão, liquefação e comercialização [40, 122,123].

Os carvões produzidos no decorrer deste trabalho têm como finalidade a aplicação na remoção de pesticidas presentes em efluentes, provenientes de descargas incorretas dos mesmos ou mesmo da lavagem inadequada dos recipientes contaminados. Assim, a problemática ambiental decorrente do uso de pesticidas será referida seguidamente.

### **1.2.6 Pesticidas**

Os pesticidas são substâncias químicas, naturais ou sintéticas, utilizados com a finalidade de prevenir a ação e controlar ou eliminar pragas, nomeadamente insetos, fungos, ervas daninhas, ácaros, bactérias, nematoides, roedores entre outras formas de vida animal ou vegetal, indesejáveis ou prejudiciais à agricultura e à pecuária. Os usos mais frequentes e incorretos dos mesmos podem provocar a ocorrência de riscos para o meio ambiente, principalmente por apresentarem elevada toxicidade, pois estes são geralmente persistentes e permanecem por vários meses ou anos no ambiente [124-150].

A intensidade do uso de pesticidas (considerando os efeitos que causam ao ambiente e à saúde humana) requer o conhecimento das suas principais propriedades físicas e químicas para prever interações com o solo e a possibilidade de contaminação e transporte, quando dissolvidos em água ou associados aos sedimentos [127].

Devido o aumento do uso de pesticidas na agricultura, silvicultura e outras atividades domésticas para o controle de pragas, a poluição dos recursos hídricos é de dia para dia mais acentuada [128].

Em Portugal, os estudos sobre a intoxicação por pesticidas são escassos. Os dados disponibilizados pela Instituto Nacional de Medicina Legal de Coimbra, referem que as intoxicações de pessoas por pesticidas continuam a ser uma

causa importante de morte. Os dados de 2001 e 2002 revelaram a realização 639 análises de intoxicação por pesticidas, sendo os agentes mais frequentes os quinalfos e o paraquato [129].

Outro problema concreto é a contaminação das águas superficiais e subterrâneas por pesticidas, que pode ocorrer de forma direta, onde os mesmos são despejados propositadamente no controlo das larvas de mosquitos e plantas aquáticas ou indiretamente, através da drenagem das áreas agrícolas, permeabilidade do solo, ou por acidentes devido a uma gestão inapropriada de efluentes industriais da produção, esgotos domésticos, entre outros [130].

A Diretiva 2009/128//CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de outubro de 2009 que estabelece um quadro de ação a nível comunitário para a utilização sustentável dos pesticidas, referiu formas de tratamento dos pesticidas, entre elas, a adsorção por CA [131].

A Agência de Proteção do meio Ambiente Norte Americana e Agência Europeia para o meio ambiente, estabeleceram normas que definem as concentrações máximas de pesticidas admissíveis nas águas naturais e de abastecimento público.

As classificações dos pesticidas de acordo com a sua toxicidade foram estabelecidas de acordo com as normas da Organização Mundial de Saúde (WHO) e da União Europeia. Segundo WHO o nível da toxicidade dos pesticidas engloba 4 categorias [132]:

- Classe Ia- extremamente perigoso;
- Classe Ib- muito perigoso;
- Classe II- moderado;
- Classe III- levemente perigoso.

De acordo com a União Europeia o sistema de classificação foi estabelecido na Diretiva 67/548/EEC, com oito categorias (classes) [99-102]:

- Classe I- muito tóxico;
- Classe II- tóxico;
- Classe III- perigoso;

- Classe IV- corrosivo;
- Classe V- irritante;
- Classe VI- sensibilizante;
- Classe VII- cancerígeno;
- Classe VIII- mutagénico.

Sendo por via oral que é determinado o LD50, ou seja a concentração média de uma substância necessária para matar 50 % de ratos ou outros animais testes. Baseado neste valor, os compostos podem ser classificados pela toxicidade humana desde extremamente tóxicos a praticamente não-tóxicos e pela sua periculosidade ambiental indo de altamente perigosos a pouco perigosos [135].

Os pesticidas utilizados no quadro do trabalho aqui apresentado serão referidos de forma mais pormenorizados. O ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) foi um herbicida produzido durante o programa da guerra química e biológica no período da 2ª Guerra Mundial e na Guerra do Vietname. Este herbicida foi utilizado conjuntamente com ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético e o pentaclorofenol, que era utilizado como desfolhante das florestas vietnamitas. Desde então o herbicida foi utilizado no controle de ervas daninhas. Os estudos farmacológicos demonstraram que o herbicida não fica acumulado no corpo humano, dado que em 1982 a Organização Mundial Saúde (OMS) considerou o herbicida como fitofarmacêutico moderadamente tóxico (Classe II) e recomendou uma concentração máxima na água de abastecimento público de  $3 \mu\text{g dm}^{-3}$  [136,137]. O 2,4-D é pouco lixiviável, não sendo comumente encontrado nos solos cultivados em profundidade superior a 30 cm. A sua degradação no solo é essencialmente microbiana, mas também química e física [139].

A atrazina é um herbicida da família das triazinas, é seletivo e comumente utilizado para controlar as gramíneas e ervas daninhas. É um pesticida mobilizável no sistema água-solo, logo o programa de monitorização dos seus resíduos na água superficial e subterrânea torna-se necessário, principalmente pelo risco de contaminação da rede de distribuição de água para o consumo humano [138]. Presentemente, a sua utilização é ilegal em Portugal, no entanto,

o mesmo consta na lista dos pesticidas a pesquisar nas águas para consumo, no triênio 2019-2021 [7]. O mesmo é adsorvido pelos coloides da argila e de matéria orgânica, dependendo da sua concentração, da humidade, da temperatura e do pH do terreno.

O herbicida diuron ou diurão ou [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] do grupo das ureias substituídas, tem sido utilizado para controlar o capim-de-colchão na cultura de cana-de-açúcar. A absorção do herbicida ocorre predominantemente nas raízes e com menor intensidade nas folhas das ervas daninhas [4, 140].

O ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético ou *2-methyl-4-chlorophenoxy)acetic acid* (MCPA) pode ser aplicado em várias formas, o ácido foi patenteado como uma substância ativa por parte da formulação do herbicida [141].

O MCPA é um produto fitofarmacêutico que se destina ao combate de infestantes. É classificado como um herbicida pós-emergência, sendo aplicado na agricultura ou horticultura e podendo ainda ser usado em espaços ajardinados ou privados contra as ervas daninhas de folhas largas. Sendo também utilizado nos campos de golfe e vias de comunicação rodoviárias, ferroviárias, pastagens e gramíneas.

A mobilidade do MCPA no ambiente natural pode ser atribuída à sua forma iónica. Devido à carga negativa que possuem os pesticidas aniônicos estes são adsorvidos pela maioria dos componentes do solo, podendo permanecer dissolvido no solo e mover-se rapidamente, o que posteriormente provoca a contaminação das águas superficiais e subterrâneas.

Uma vez que a presença de pesticidas nos cursos da água pode causar sérios problemas, de uma forma geral no meio ambiente e nos seres vivos, com particular enfoque no homem, a sua remoção ou redução nos meios hídricos tornou-se imprescindível. Na realidade, na literatura são vários os trabalhos que tratam a remoção dos pesticidas dos meios aquáticos com recurso a vários tratamentos, sendo que muitos incluem uma etapa de adsorção dos carvões ativados [151-160].

#### 1.2.6.1 Remoção dos pesticidas

Com base na literatura, várias técnicas podem ser utilizadas na remoção de pesticidas das águas ou efluentes líquidos. Entre os vários processos utilizados no tratamento dos pesticidas refira-se a biodegradação, oxidação (com ar, cloro, permanganato e ozono), processos oxidativos avançados, como a fotocatalise, a adsorção em vários adsorventes entre os quais se destaca o carvão ativado e ainda a floculação e filtração.

Os métodos tradicionais incluem as etapas de coagulação / floculação, clarificação, filtração e desinfecção, sendo estes mais eficazes na remoção de pesticidas que possuem baixa solubilidade em água, como por exemplo o diclorodifenitricloroetano [144].

É referido na literatura que, alguns pesticidas organoclorados podem ser adsorvidos em partículas de argila, as quais acabam por gerar turbidez em águas naturais, sendo removidas com o auxílio de outros processos, como a sedimentação ou a filtração [145,146]. Por seu lado, Ormad et al. durante os seus estudos verificaram que o ozono é capaz de reagir com os pesticidas organofosforados, organoclorados e organonitrogenados levando à degradação destes compostos, quando as reações ocorrem em meio alcalino [147,148].

No entanto, para a remoção de pesticidas que possuem alta solubilidade, é necessário recorrer a um processo complementar, como a aplicação de um adsorvente, eficiente e barato, como o carvão ativado [149]. Na realidade, o CA, em forma de pó ou granulado, tem um papel essencial na purificação da água já que o mesmo é responsável pela eliminação da cor, odor, mau gosto e de vários poluentes durante os processos de tratamento de águas, através de mecanismos de adsorção.

#### 1.2.6.2 Adsorção em fase líquida

A adsorção é um processo dinâmico onde o soluto é continuamente, adsorvido e dessorvido do adsorvente. Quando a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção, o sistema encontra-se em equilíbrio. Mantendo a temperatura constante durante este processo, a representação da quantidade

adsorvida em função da concentração restante em solução é denominada por isotérmica de adsorção [150]. Na adsorção em fase líquida, a capacidade de adsorção ( $Q_{ads}$ ) dos carvões ativados para compostos poluentes depende de inúmeros de fatores, tais como:

- A natureza física do adsorvente, ou seja, a estrutura porosa, a quantidade de cinzas, e a química superficial:
- A natureza do adsorvivo, ou seja, o seu pKa, os grupos funcionais presentes, a polaridade, o peso molecular, o seu tamanho e a solubilidade;
- As condições da solução, ou seja, o pH do meio, a força iônica e a concentração do adsorvivo.

Em estudos de adsorção em fase líquida, a capacidade de adsorção em equilíbrio,  $Q_{ads}$  ( $\text{mmol g}^{-1}$  ou  $\text{mg g}^{-1}$ ) pode ser determinada utilizando a seguinte equação:

$$Q_{ads} = V * \frac{C_0 - C_{eq}}{m} \quad (\text{Equação 1.9})$$

Onde:

- $Q_{ads}$  é a quantidade de adsorvato adsorvido por grama de CA ( $\text{mg g}^{-1}$ ),
- $C_{eq}$  é a concentração do adsorvivo em equilíbrio ( $\text{mg dm}^{-3}$ );
- $C_0$  é a concentração inicial do adsorvivo ( $\text{mg dm}^{-3}$ );
- $V$  é o volume da solução ( $\text{cm}^3$ );
- $m$  é a massa do adsorvente utilizada (mg).

Os dados da adsorção da fase líquida podem ser analisados com base em vários modelos, sendo os mais utilizados, o de Langmuir e do Freundlich, equações 10 e 11 e 12 respectivamente, e por essa razão serão detalhados seguidamente.

A equação de Langmuir que inicialmente foi utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos, baseia-se em três pressupostos: i) a superfície da adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; ii) a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto e iii) a adsorção torna-se máxima quando

uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente [161, 162].

A equação de Langmuir pode ser expressa pela equação seguinte:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{ads}} = \left( \frac{1}{n_{mL}K_L} \right) + \frac{1}{n_{mL}}C_{eq} \quad (\text{Equação 1.10})$$

Onde:

- $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$ );
- $n_{mL}$  é a capacidade da monocamada de Langmuir, o  $C_{eq}$  e o  $Q_{ads}$  já foram referidos anteriormente.

A representação gráfica de  $(C_{eq}/Q_{ads})$  em função  $(C_{eq})$  permite a obtenção dos parâmetros  $n_{mL}$  e  $K_L$ .

O Modelo de Freundlich, proposto por Freundlich (1907), um dos primeiros cientistas a estudar o papel da superfície de um sólido em processos desta natureza. Os resultados obtidos em soluções muito diluídas podem ser representados pela equação:

$$\frac{n}{m} = K_F C^{n_F} \quad (\text{Equação 1.11})$$

onde  $K_F$  e  $n_F$  são constantes empíricas. A equação de Freundlich baseia-se na ideia de que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície vai ficando coberta por soluto, o que revela a diferença relativamente à equação de Langmuir. A equação de Freundlich pode ser derivada teoricamente, ao considerar-se que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é derivado da heterogeneidade da superfície [149, 162]. A equação 1.12 expressa a equação de Freundlich e a representação gráfica de  $\ln(Q_{ads})$  em função ao  $\ln(C_{eq})$ , permite obter os parâmetros  $K_F$  e  $n_F$ .

$$\ln Q_{ads} = \ln K_F \left( \frac{1}{n_F} \right) \ln C_{eq} \quad (\text{Equação 1.12})$$

### 1.2.6.3 Métodos utilizados no doseamento dos pesticidas

Os vários poluentes e em particular os pesticidas utilizados no decorrer deste trabalho podem ser doseados com recurso a algumas técnicas, entre elas a espectrofotometria de ultravioleta visível e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

#### 1.2.6.3.1 Espectrofotometria de UV/VIS

A espectrofotometria é definida como toda a técnica analítica que usa a luz para medir as concentrações das soluções, através da sua interação com a matéria. Espectrofotometria na região de UV/Vis do espectro eletromagnético é uma das técnicas analíticas mais utilizadas em função da robustez e do custo relativamente baixo da mesma e ainda por ser uma técnica amiga do ambiente [163-165].

O tratamento quantitativo da absorção da energia radiante depende da lei geral, denominado como lei de Lambert-Beer. Trata-se da base fundamental na medição de absorção da radiação por amostras no estado líquido, nas regiões ultravioleta e visível.

A lei de Lambert-Beer refere que, para uma dada substância a um dado comprimento de onda, a absorvância (A) é diretamente proporcional à concentração da espécie em solução, se a espessura da célula e as outras condições forem mantidas constantes.

Para medidas de absorção de radiação num determinado comprimento de onda (c.d.o), podemos aplicar a expressão:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T \quad (\text{Equação 1.13})$$

onde A é a absorvância;  $I_0$  é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra; I é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A representação gráfica da absorvância em função da concentração de várias soluções de concentração conhecida, possibilita a obtenção de retas de calibração, se a Lei de Lambert Beer, apresentada na equação, for aplicada.

$$A = \epsilon bC \quad (\text{Equação 1.14})$$



Onde  $\epsilon$  é a absorvidade molar do adsorvido e é característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente, C é a concentração da espécie absorvente e b é a distância percorrida pelo feixe através da amostra [163].

#### 1.2.6.3.2 Cromatografia líquida de alta eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é uma técnica físico-química de separação dos compostos em que a amostra é introduzida no aparelho através de um injetor, os compostos da amostra são arrastados por um eluente que atravessa uma fase estacionária.

Como outros métodos, a aplicação do método de HPLC é utilizado para quantificar a quantidade do analito em solução, com recurso a um detetor de UV/VIS.

A técnica HPLC permite fazer análises mais rápidas do que a cromatografia clássica, dependendo do detetor do HPLC é possível atingir uma sensibilidade até às partes por bilião (ppb) ou parte por trilião (ppt) [166-72]. Este método utiliza colunas fechadas que contêm partículas muito finas, no seu interior, e que proporcionam separações muito eficientes. São normalmente utilizadas altas pressões para forçar a passagem do eluente e assim diminuir o tempo da análise. Sendo que também são utilizadas pequenas colunas, nas quais uma fase móvel líquida elui sobre a fase estacionária que está em seu interior e acoplada a detetor de UV/Vis [167,168].

As principais vantagens do método são a elevada resolução, exatidão e precisão, bem como boa sensibilidade e reprodutibilidade dos resultados obtidos. O método apresenta boa capacidade de separação nas análises de matrizes complexas, como nas formas extrativas dos vegetais, pesticidas, na formulação dos medicamentos, e ainda na identificação dos compostos de efluentes líquidos e resíduos ambientais.

Utilizando esta técnica, a amostra é injetada através do injetor e arrastada pela fase móvel que se encontra sob pressão, através da coluna que contém a fase estacionária. Os componentes da amostra são separados através das interações

com a fase móvel e com a fase estacionária. Estes analitos, ao saírem da coluna, passam por um detetor que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade do analito que está a passar na célula do detetor [169].

O equipamento encontra-se normalmente ligado a um computador onde se registam e processam os dados necessários, de forma a gerar o cromatograma, e que são utilizados para identificar e quantificar os componentes da mistura. As diferentes interações entre os compostos e a coluna faz com que cada constituinte saia a um tempo de retenção característico. A quantificação do analito presente na mistura pode ser determinada por comparação da área correspondente com as áreas dos picos de soluções padrão cuja concentração é rigorosamente conhecida, ou recurso a uma reta de calibração.

A fase estacionária pode ser uma fase sólida ou um líquido depositado num sólido inerte, empacotado numa coluna ou espalhado por uma superfície formando uma camada fina. A fase estacionária pode ser constituída por macropartículas, com dimensões entre 20 e 40  $\mu\text{m}$ ; partículas intermediárias, com dimensões entre 10 e 20  $\mu\text{m}$  e ainda as micropartículas com dimensões entre 3 e 10  $\mu\text{m}$  [170]. A variação da composição da fase móvel utilizada no processo da separação permite uma separação eficaz de várias substâncias presentes numa amostra.

A fase móvel deve ser um líquido, e dentro do universo das substâncias líquidas deve ter um alto grau de pureza, deve ainda dissolver a amostra sem a decompor nos seus componentes. A substância a analisar deve estar toda na mesma forma iónica para que não ocorram interações preferenciais com a coluna [168-172].

A avaliação de alguns parâmetros cromatográficos permite inferir sobre a eficácia do método, entre eles refira-se o tempo de retenção, o fator de retenção ( $k$ ), o fator de separação ( $\alpha$ ) e a resolução ( $R_s$ ) [171].

### **1. 3 OBJETIVOS**

O objetivo principal deste trabalho é estudar a viabilidade da utilização das misturas binárias dos polímeros sintéticos e naturais, como precursores para adsorventes de carbono permitindo a obtenção de materiais com mais-valias e com potencialidades de aplicação no tratamento de águas, nomeadamente, na remoção de pesticidas, permitindo o estabelecimento de uma ponte entre o trabalho aqui realizado e as prioridades ambientais em Timor-Leste.

Os métodos de ativação física e química, normalmente utilizados para a obtenção dos carvões ativados foram otimizados numa ótica de redução das quantidades de agentes químicos a utilizar, definição de condições térmicas e tempos de ativação, numa perspetiva de proteção ambiental e da economia dos vários recursos naturais.

O recurso a diferentes tipos de ativação permitiu a obtenção de CA com propriedades, texturais e químicas, favoráveis à remoção dos pesticidas da fase líquida. Todas as etapas foram otimizadas visando possíveis aplicações, com base nas características quer do adsorvente ou do adsortivo em análise.

Adsorventes selecionados e produzidos em quantidades superiores, com base nas características estruturais e/ou químicas, foram avaliados na adsorção de uma diversidade de pesticidas. A conjugação da caracterização dos adsorventes, e pretendidas aplicações, permitiu definir as combinações binárias que apresentam maior potencial de aplicação permitindo a valorização destes resíduos.

Outro objetivo deste estudo passa por aumentar os conhecimentos na área de investigação, desenvolvimento e divulgação científica no que se refere ao uso de precursores sintéticos (como garrafas de PET) ou lignocelulósicos (como a serradura da Teca) na produção, caracterização e posterior aplicação dos carvões ativados.

Os resultados do projeto podem constituir uma âncora para o governo de Timor-Leste, contribuindo para a resposta às necessidades básicas em termos de abastecimento em água potável.

## **2 PARTE EXPERIMENTAL**

## **2.1 Equipamentos e Materiais**

### **2.1.1 Produção de carvões ativados**

- Forno horizontal Termolab tipo TH, com controlador de temperatura Eurotherm modelo 904 e temperatura máxima de 1625 K.

### **2.1.2 Caracterização textural**

- Unidade de Desgaseificação MasterPrep, da Quantachrome.
- Bomba de vácuo turbomolecular HiCube de Pfeiffer.
- Equipamento de adsorção de nitrogénio, Quadrasorb SI, Automated Surface Area & Pore Size Analyser, da Quantachrome.

### **2.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier**

- Espectrómetro de infravermelho com transformadas de Fourier da Perkin Elmer, modelo FT-IR Spectrometer Spectrum Two a funcionar com programa informático Spectrum v.1.10B.
- Pastilhador de Specac com 13 mm de diâmetro.
- Prensa hidráulica da Specac, pressão máxima 15 toneladas.

### **2.1.4 Determinação do ponto de carga zero**

- Banho termostaticado da Grant modelo SS40-D.
- Medidor de pH Crison, modelo 2002 com compensador de temperatura ( $\pm 0.01/\text{pH}$ ).
- Micro elétrodo de pH da Crison diâmetro 3 mm.

### **2.1.5 Análise elementar**

- Analisador elementar da Eurovector modelo EuroEA 3000, controlado informaticamente com o Software Callidus <sup>TM</sup>.
- Microbalança Sartorius modelo M2P (0.001 mg).
- Cápsulas de tungsténio 3.5x5 mm usadas para análise de carbono, hidrogénio, nitrogénio e enxofre.
- Cápsulas de prata usadas para a análise de oxigénio.
- Sulfanilamida ( $C_6H_8N_2O_2S$  – 41.84 % de C 4.68 % de H; 16.27 % de  $N_2$ ; 18.62 % de S e 18.58 % de  $O_2$ ), grau de pureza p.a., EuroVector, (padrão CHNS).
- Ciclohexanona (2,4-dinitrofenil) hidrazona ( $C_{12}H_{14}N_4O_4$  – 51.79% de carbono; 5.07% de hidrogénio; 20.14% de nitrogénio e 23% de oxigénio), grau de pureza  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich.

### **2.1.6 Termogravimetria**

- Analisador de termogravimetria (TGA ou STA) da Perkin Elmer modelo STA6000.

### **2.1.7 Quantificação de pesticidas**

- Espectrofotómetro de UV/Vis modelo Evolution 300 da Thermo Corporation.
- Cromatografia de alta eficiência em fase líquida com detetor UV.

### **2.1.8 Equipamento de uso comum**

- Balança analítica modelo AG245 da Metler Toledo com resolução de 0.1 mg.
- Balança Sartorius AGP Gottingen, modelo BL210S, com resolução de 0.1 mg.
- Estufas da WTB-Binder e da Memmert modelo EU 200.
- Material de vidro de uso corrente em laboratório.

### 2.1.9 Precursores

- Granulado de Politereftalato de etileno
- Fibras de Poliacrilonitrilo.
- Serradura de *Tectona grandis* (Teca).

### 2.1.10 Gases e reagentes

- Nitrogénio C-45 (N<sub>2</sub>), grau de pureza 99.995 %, da Gasin.
- Nitrogénio N50 (N<sub>2</sub>) grau de pureza 99.999 %, da Air Liquide.
- Dióxido de carbono C50 (CO<sub>2</sub>), grau de pureza 99.999 %), da Linde.
- Hélio 4.6 (He), grau de pureza 99.996 %, Linde.
- Oxigénio 4.5 (O<sub>2</sub>), grau de pureza 99.995 %, Linde.
- Brometo de potássio (KBr), grau de pureza >99 %, da Sigma Aldrich.
- Nitrato de sódio, (NaNO<sub>3</sub>) p.a., da Riedel-deHaën.
- Hidróxido de potássio (KOH), grau de pureza 87.5 % da Merck (p.a.), J.M. Vaz Pereira, LTD.
- Carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), grau de pureza 99.5 %, J.M.G. Santos.
- Ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), grau de pureza 85 % (p.a.), Riedel-deHaën.
- Ácido clorídrico (HCl), J.M.G. Santos.
- Metanol (CH<sub>3</sub>OH) p.a, J.M.G. Santos.
- Acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN), HPLC grade, grau de pureza 99.99 %, J.M.G. Santos.
- Ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl, grau pureza ≥ 95 % da Sigma-Aldrich.
- 3-(3,4-diclorofenil-1,1-dimetilurea) (Diuron), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, grau pureza ≥ 98 % da Sigma-Aldrich.
- 1-cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,3,4-triazina (Atrazina), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub>, grau de pureza > 97 %, da Sigma-Aldrich.

- Ácido diclorofenoxiacético (2,4-D),  $C_8H_6Cl_2O_3$ , grau de pureza +99 %, da Sigma-Aldrich.

## **2.2 Procedimento Experimental**

### **2.2.1 Produção de adsorventes de carbono**

Durante a produção dos vários materiais adsorventes foram utilizados dois precursores sintéticos, o granulado do PET e as fibras de PAN e um precursor de origem natural, ou seja, a serradura de Teca, proveniente de Timor. Estes precursores foram utilizados numa primeira fase individualmente, mas posteriormente foram utilizados misturados em várias combinações. Assim foram usados como precursores, misturas de PET-PAN, PET-Teca e PAN-Teca, em proporções variáveis (nomeadamente nas razões de 1:3, 2:2 e 3:1 entre os vários polímeros).

Os carvões ativados foram produzidos num forno tubular da marca Thermolab modelo TH, contendo um tubo de aço marítimo no seu interior, como ilustrado na figura 2.1. O tubo de aço termina com umas flanges, que são arrefecidas, por um circuito de água corrente. As mesmas são seladas por o'ringes de viton, permitindo a realização de ensaios em atmosfera controlada, a altas temperaturas.

O forno foi programado através de um controlador de temperatura modelo 904, da marca Eurotherm. A otimização da temperatura de ativação foi conseguida através da realização de ensaios num intervalo de temperaturas que variou entre 723 e 1173 K.

Durante a ativação foram utilizados o nitrogénio, como gás inerte e o dióxido de carbono como agente de ativação física. O fluxo dos diferentes gases foi controlado através de um manómetro como indicado na figura 2.2, e de um fluxímetro como indicado no ponto 1, da figura 2.1.





**Figura 2.1-** Instalação utilizada durante a produção de carvões ativados onde se encontra destacado o forno horizontal, da Thermolab modelo TH. 1- fluoxímetro/controlador de caudal, 2- tubo interior do forno, 3- botão on/off e 4 - controlador do forno.



**Figura 2.2-** Instalação dos gases usados durante a produção dos CA. 1- Garrafa de nitrogénio, 2- Garrafa de dióxido de carbono, (3a e 3b)- Manómetros e 4- Tubagem de ligação entre as garrafas e o forno.

### 2.2.2 Ativação física

Os CA foram preparados a partir do politereftalato de etileno (PET), do poliacrilonitrilo (PAN) e da Teca. Estes foram usados isoladamente ou também em misturas poliméricas com diferentes razões de dois destes precursores.

De forma mais detalhada, uma massa correspondente a 4 g, de PET, PAN ou Teca foi pesada numa barquinha de metal. A mesma foi introduzida na zona de temperatura constante do forno horizontal e submetida a uma rampa de aquecimento sob atmosfera inerte de nitrogénio, com um caudal  $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . A carbonização foi iniciada à temperatura ambiente com uma taxa de aquecimento  $5 \text{ K min}^{-1}$  até aos 573 K e manteve-se a essa temperatura durante 60 min. A segunda rampa de aquecimento consistiu numa taxa de  $10 \text{ K min}^{-1}$  até que uma temperatura final de 973 ou 1173 K fosse atingida. O forno foi mantido, a essa temperatura, durante 30 min. e depois foi arrefecido sob atmosfera inerte até à temperatura ambiente. O carbonizado foi então pesado e o rendimento ( $\eta$ ) da carbonização foi calculado, servindo de base para a determinação do grau de queima (G.Q.) dos vários carvões ativados preparados posteriormente.

A ativação física foi realizada nas mesmas condições em que ocorreu o processo de carbonização, quando o forno atingiu a temperatura máxima, o nitrogénio foi substituído pelo dióxido de carbono, agora com um caudal de  $120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . A ativação física decorreu entre intervalos de tempo, que variaram, de 60 a 480 min para o PET, 120 a 1440 min. para o PAN e de 30 a 720 min. para a Teca permitindo a obtenção de CA com diferentes graus de queima.

Os ensaios que possibilitaram a obtenção de CA, a partir de precursores isolados, permitiram definir o tempo de ativação física a utilizar durante a produção de CA a partir de misturas poliméricas. Na produção de CA a partir de misturas poliméricas, o procedimento experimental foi semelhante ao descrito anteriormente, mas agora o precursor era composto por misturas de composição variável de dois polímeros. Assim, pesaram-se 4 gramas de uma mistura de PET-PAN, Teca-PET e Teca-PAN em proporções variadas (1:3, 2:2 e 3:1). Os tempos de ativação foram ajustados, em função das misturas poliméricas utilizadas, variando entre 120 e 1200 min., de forma a proporcionar a obtenção de CA com diferentes graus de queima.

### 2.2.3 Ativação química

Os carvões ativados quimicamente foram preparados a partir dos precursores já referidos anteriormente, ou sejam o PET, o PAN e a Teca. Os precursores foram usados isoladamente ou também em misturas poliméricas com diferentes razões de dois destes.

Durante a ativação química foram utilizados dois agentes ativantes, o hidróxido de potássio ou o carbonato de potássio, sendo os mesmos usados em diferentes razões entre o precursor e agente ativante (2:1, 2:2 ou 1:2 (m/m)).

Todos os carvões ativados produzidos por ativação química foram preparados no forno tubular horizontal, sob atmosfera inerte de nitrogénio, com um caudal de  $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Pesaram-se 4 g do precursor que foram colocadas numa barquinha de metal e misturadas, a seco, com o agente ativante, ou seja, KOH ou  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . A barquinha foi então colocada no forno e submetida a uma rampa de aquecimento de  $5 \text{ K min}^{-1}$  até 573 K, permanecendo a esta temperatura durante 60 min. Depois foi submetida a uma 2ª rampa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$  até uma temperatura final que variou entre 723 e 1173 K, permanecendo a esta temperatura durante 30 min. A amostra foi arrefecida sob fluxo de nitrogénio até à temperatura ambiente, antes de ser removida do forno.

A amostra foi então submetida a lavagens sucessivas com água destilada, até que o pH da água de lavagem igualasse o da água destilada inicial. Por fim, o carvão obtido foi seco numa estufa a 373 K, durante aproximadamente 24 horas. O carvão ativado foi arrefecido num exsiccador e, posteriormente, foi pesado e o rendimento da ativação química foi determinado.

#### 2.2.3.1 Ativação química com ácido fosfórico

Durante este trabalho o ácido fosfórico foi também utilizado como agente ativante. O PET, o PAN e uma mistura do PET: PAN foram impregnados com ácido fosfórico (42.5 % e 10 %) e submetidos às mesmas condições de ativação referidas no ponto anterior.

## 2.3 Caracterização física e química

### 2.3.1 Caracterização textural dos carvões ativados

A caracterização textural foi realizada com recurso à adsorção de nitrogénio, a 77 K.

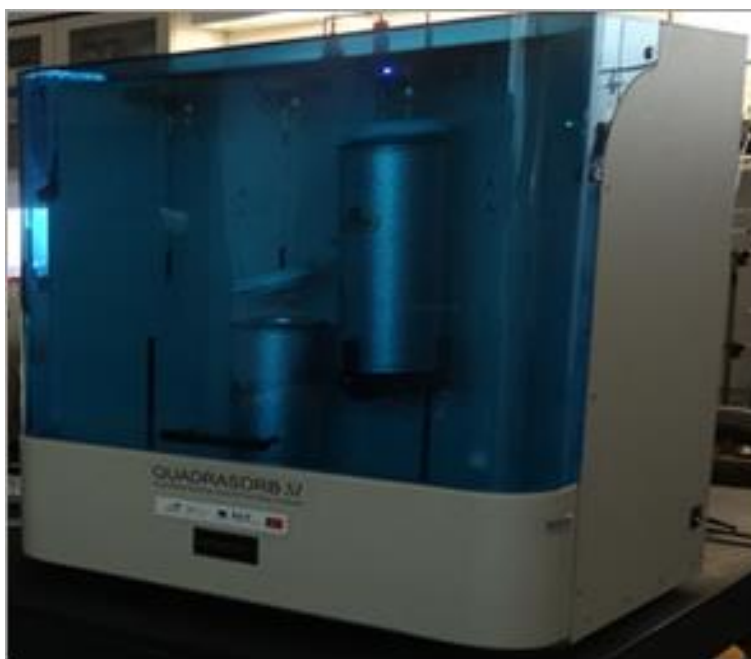
As amostras foram inicialmente submetidas a um processo de desgaseificação. Assim, pesaram-se de forma rigorosa cerca de 100 mg de amostra numa célula de sílica fundida, tendo esta sido colocada na unidade de desgaseificação, MasterPrep Degaser da Quantachrome Instruments, como ilustrado na figura 2.3.



**Figura 2.3-** Equipamento Master Prep onde as amostras foram desgaseificadas, antes da obtenção das respetivas isotérmicas.

A degaseificação iniciou-se com uma rampa de aquecimento de  $2 \text{ K min}^{-1}$ , até aos  $573 \text{ K}$  e permaneceu a esta temperatura durante 5 horas. A amostra foi arrefecida até à temperatura ambiente, a célula foi cheia com nitrogénio, foi isolada, pesada e colocada no interior do aparelho Quadrasorb SI da Quantachrome, como ilustrado na figura 2.4. Os ensaios de adsorção/dessorção de nitrogénio foram realizados à temperatura de  $77 \text{ K}$  numa gama de pressões relativas que variou entre 0.001 e 1. A isotérmica final apresenta-se na forma de quantidade de gás adsorvido por grama de sólido, em função da pressão relativa do gás utilizado.

As isotérmicas de nitrogénio obtidas foram analisadas recorrendo aos métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET), alfa-s ( $\alpha_s$ ) e Dubinin Raduskevich (DR), possibilitando assim a obtenção das características texturais das várias amostras.



**Figura 2.4-** Equipamento Quadrasorb utilizado na adsorção de nitrogénio, a  $77 \text{ K}$ .

### **2.3.2 Determinação do pH no ponto de carga zero**

O pH no ponto de carga zero dos vários carvões ativados foi determinado com base no princípio das titulações mássicas. É uma técnica muito simples que consiste em colocar pequenas quantidades da amostra em dispersão em diferentes meios dispersantes. As quantidades de amostra utilizadas variam entre 0 e 7 % (m/V). Uma massa correspondente a 7 g de cada CA foi pesada e colocada em contacto com 100 cm<sup>3</sup> de diferentes soluções, uma solução de ácido clorídrico 0.1 mol dm<sup>-3</sup>, uma solução de hidróxido de sódio 0.1 mol dm<sup>-3</sup> e ou ainda numa solução de nitrato de sódio 0.1 mol dm<sup>-3</sup>.

As amostras foram colocadas nos diferentes meios dispersantes e permaneceram em agitação contínua durante 48 horas, após este período, o pH do meio foi lido e registado. Para percentagens elevadas de sólido, ou seja, na ordem dos 7 % (m/V), o valor do pH tende para um valor constante qualquer que seja o valor do pH inicial do meio dispersante, sendo este valor identificado com o pH no ponto de carga zero do material disperso.

Com base nesta informação, o pH no ponto carga zero dos CA foi determinado apenas utilizando um ensaio com 7 % (m/V) de AC em suspensão em diferentes meios.

### **2.3.3 Análise elementar**

A análise elementar fornece informações sobre o teor de carbono (C), hidrogénio (H), nitrogénio (N), enxofre (S) e oxigénio (O) nos adsorventes analisados. É também uma forma de complementar a caracterização química dos vários carvões obtidos. As análises foram efetuadas num analisador automático CNSH-O, Elemental Analyser, de marca Eurovector série EuroEA 3000, como ilustrado na figura 2.5. O aparelho foi controlado por computador através do programa Cadillac<sup>TM</sup>, que permitiu controlar o analisador, assim como a aquisição e o tratamento dos dados.

Antes de dar início a cada análise, na tumbola era colocado um padrão específico em função dos elementos a quantificar. A sulfanilamida (CHNSO) foi o padrão utilizado durante a determinação dos elementos CNHS, e cuja

composição é 41.84 % de carbono; 4.68 % de hidrogénio; 16.27 % de nitrogénio; 18.62 % de enxofre e 18.58 % de oxigénio. A ciclohexanona (2,4-dinitrofenil) hidrazona foi utilizada como padrão na quantificação do oxigénio, e cuja composição é 51.79 % de carbono; 5.07 % de hidrogénio; 20.14 % de nitrogénio e 23.00 % de oxigénio.



**Figura 2.5-** Analizador elementar da Eurovector.



**Figura 2.6-** Balança Analítica Sartorius.

Para a quantificação do CHNS, as amostras foram pesadas entre 1.0 a 2.5 mg em cápsulas de estanho numa balança analítica de alta precisão ( $\pm 10^{-3}$  mg) da marca Sartorius AGP Gottingen M2P, como ilustrado na figura 2.6.

Depois de bem seladas, as cápsulas foram colocadas no porta-amostras que seguidamente foi colocado no aparelho. Durante a análise, a amostra foi transferida para o interior do aparelho, e foi varrida por um caudal contínuo de hélio e oxigénio de pureza GC *grade* que a transportou até ao reator.

Quando a amostra foi introduzida no reator, que se encontrava estabilizado a uma temperatura de 1298 K, o mesmo foi rapidamente enriquecido em oxigénio, de pureza 99.996 %, provocando assim a combustão total da amostra. Através do processo de combustão foram produzidos os seguintes gases: NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e um excesso de oxigénio como resultado da decomposição oxidativa. Todos os produtos de combustão passam por um catalisador de WO<sub>3</sub> e por uma camada de cobre que remove o oxigénio em excesso e permite a redução dos óxidos de nitrogénio em nitrogénio elementar. Em seguida as misturas dos gases mencionados fluem para a coluna cromatográfica (*GC packed column Stainless Steel 2m-PQS-50/80*) onde ocorre a separação.

Os gases foram então detetados por um detetor TCD e os sinais obtidos foram integrados, permitindo assim a determinação da área de cada banda obtida. A quantificação foi feita por comparação com os resultados obtidos no padrão utilizado na mesma tombola.

No caso do oxigénio, a análise foi realizada seguindo os mesmos passos descritos para o CHNS, mas as cápsulas utilizadas eram de prata e toda a análise foi realizada na ausência de oxigénio. A coluna de separação dos gases obtidos é uma coluna cromatográfica (*Packed column ss – Molecular Sieve 5A*) que permite a separação do CO dos restantes gases como o N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. A conversão do oxigénio em CO foi ainda assegurada por uma película de níquel revestida de carbono. O CO foi quantificado através da passagem pelo TCD e a quantificação foi feita por comparação com os valores obtidos a partir do padrão utilizado.



Para limitar a possibilidade de contaminação, devido à presença de resíduos da análise anterior, um bypass foi deixado entre cada tripleto de ensaios de cada amostra. O método típico utilizado passava pela identificação das várias amostras, como padrão (std-data), branco (br) e bypass (bp). Uma sequência ddmmano permitia identificar o dia, mês e ano do ensaio, tal como indicado, na tabela 2.1.

**Tabela 2.1-** Método utilizado na identificação das amostras durante a análise elementar.

<b>Posição no Porta-amostra</b>	<b>Tipo de ensaio</b>	<b>Ficheiro</b>	<b>Massa / mg</b>
0	By-pass1	BP1ddmmano	1-2.5
1	By-pass2		
2	Branco	brddmmano	
3	By-pass3		
4	Referência	stdddmmmano	
5	By-pass4		
6	Amostra1	Amostra1ddmmanoA	
7	Amostra1	Amostra1ddmmanoB	
8	Amostra1	Amostra1ddmmanoC	
9	By-pass5		

### **2.3.4 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier**

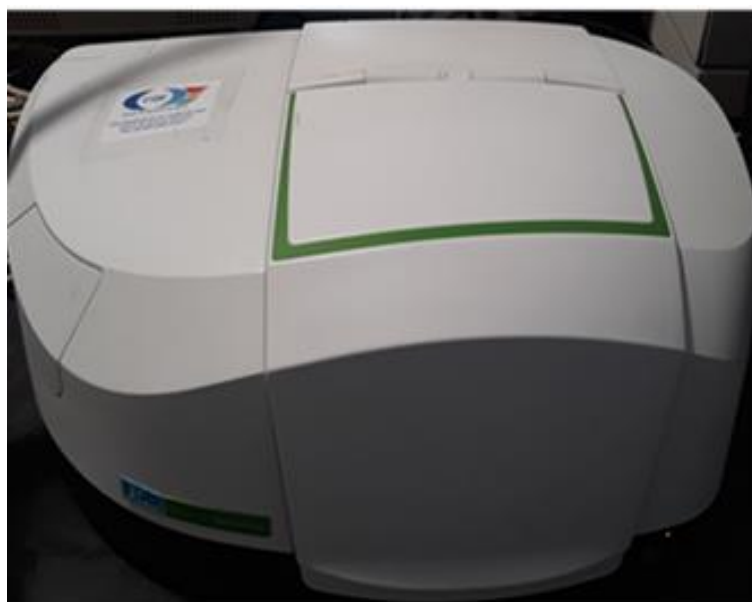
Os grupos funcionais presentes nos vários carvões ativados foram identificados com recurso à espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), sendo a mesma efetuada no modo de transmitância.

Uma mistura foi preparada numa proporção de 1:500 (amostra:KBr). Assim foram pesadas cerca de 0.3 mg de CA à qual se adicionaram 150 mg de KBr. Esta mistura foi triturada num almofariz de ágata até se tornar fina e homogénea, sendo transferida para um pastilhador. Este foi introduzido numa prensa hidráulica, como ilustrado na figura 2.7, onde ao conjunto foi aplicada uma pressão de 10 toneladas durante cerca de 2 minutos. A pastilha foi seca numa estufa a 110 °C, durante três horas e foi depois arrefecida num exsiccador. A amostra foi colocada no suporte para pastilhas, e o mesmo foi colocado no

espectrometro, ilustrado na figura 2.8, e o espectro em modo de transmitância foi traçado entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , a uma velocidade de varrimento 0.5  $\text{cm s}^{-1}$ , num total de 20 varrimentos para cada espectro. Cada análise foi precedida pela realização de um branco, para o qual foi utilizada uma pastilha de KBr, com aproximadamente a mesma massa.



**Figura 2.7-** Prensa utilizada na preparação das pastilhas de KBr e CA.



**Figura 2.8-** Espectrofotômetro de infravermelho.

### 2.3.6 Avaliação da estabilidade térmica

A termogravimetria foi utilizada para analisar o comportamento dos precursores e de algumas amostras, previamente selecionadas, quando submetidos a aquecimento sob atmosfera inerte, em condições térmicas específicas. Esta análise foi efetuada no analisador termogravimétrico (TGA) da marca Perkin Elmer modelo STA6000, como ilustrado na figura 2.9.

Uma determinada quantidade de amostra, entre 15 e 25 mg, foi colocada no porta amostras e foi pesada automaticamente pelo aparelho. A amostra foi então submetida a uma rampa de aquecimento até aos 1073 K, com uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ K min}^{-1}$  ou  $10 \text{ K min}^{-1}$  sob o fluxo de hélio de  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Simultaneamente, a variação da massa foi registada em função do tempo e da temperatura.

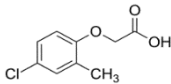
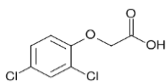
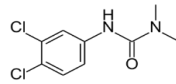
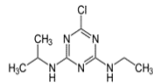


**Figura 2.9-** Analisador Termogravimétrico.

### 2.3.7 Adsorção de pesticidas em fase aquosa

No decorrer deste trabalho foram feitos ensaios de adsorção de vários pesticidas, em diferentes CA, entre os quais o ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA), o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), o chloro-3-ethylamino-5-isopropylamino-2,4,6-triazine (atrazina) e o (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea) (diuron). Na tabela 2.2 estão apresentadas algumas propriedades físicas e químicas dos mesmos.

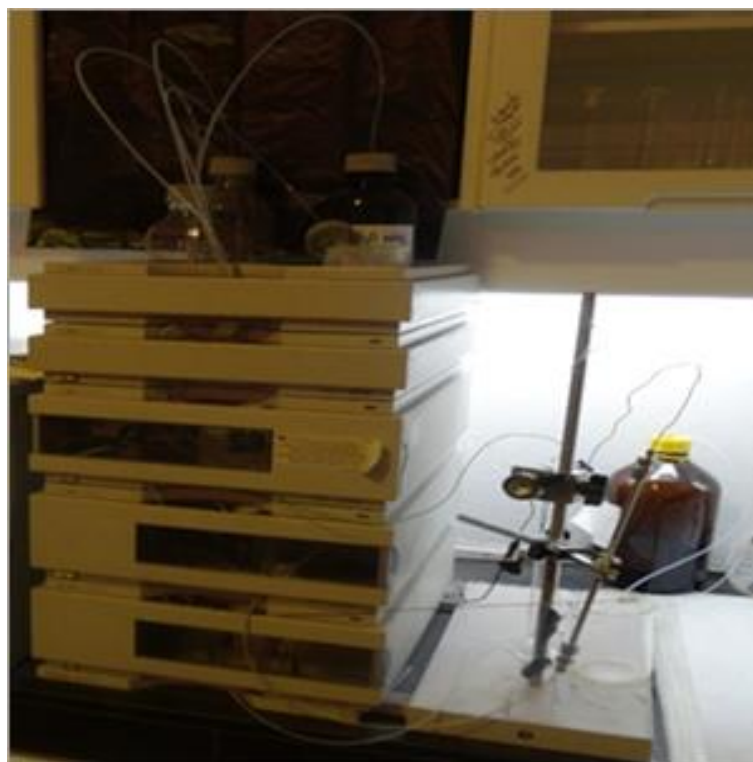
**Tabela 2.2-** Propriedades físicas e químicas dos vários pesticidas.

Propriedades	Pesticidas			
	MCPA	2,4-D	Diuron	Atrazina
Dimensão das moléculas /Å <sup>0</sup>	7-8	7.3	n.d.	n.d
Densidade /g cm <sup>-3</sup>	1.56	1.42	1.48	1.23
Solubilidade em água mg L <sup>-1</sup> a 298 K	825	900	42	33
Ponto de fusão /K	391.0-392.0	413.5	431.0	449.0
Ponto de ebulição /K	573-600	433	453	478
Formula molecular	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClO <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>
Formula estrutural				
Peso molecular /g mol <sup>-1</sup>	200.62	221.02	233.09	215.68
Aspeto (cor)	Pó de cor branca a amarelo	Pó de cor branca a amarelo	Sólido branco	Sólido branco
Toxicidade	Ligeiramente tóxico	Moderadamente tóxico	Perigo para meio ambiente, nocivo	Tóxico
Constante de ionização /pKa	3.07	2.73	13.55	1.60

A quantificação dos pesticidas foi efetuada recorrendo a dois métodos diferentes consoante os mesmos se encontravam isolados ou misturados em solução. Durante a maior parte do trabalho realizado, a quantificação dos pesticidas foi determinada por espectrofotometria de UV/Vis, com recurso ao aparelho apresentado na figura 2.10. No entanto, nos ensaios de adsorção em que os dois pesticidas se encontravam na mesma solução, a quantificação foi efetuada com recurso à cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando um equipamento Agilent 1100 system (Agilent Technologies, Alemanha) equipado com detetor UV, com um injetor manual Rheodyne 7725i e software HP Chemstation, como ilustrado na figura 2.11.



**Figura 2.10-** Espectrofotómetro de ultravioleta / visível.



**Figura 2.11-** Aparelho de cromatografia de fase líquida de alta eficiência.

#### 2.3.7.1 Definição das retas de calibração

Para possibilitar a quantificação dos pesticidas removidos pelos vários carvões ativados, foi necessário estabelecer as respectivas retas de calibração. Inicialmente, foi preparada uma solução mãe para cada pesticida e partir desta foram preparadas as várias soluções padrão de menor concentração. No caso do MCPA preparou-se uma solução mãe de  $500 \text{ mg dm}^{-3}$ . A partir desta solução foram preparadas oito soluções por diluições sucessivas, e cujas concentrações variaram entre 2.5 e 100 ppm, em meio ácido, ou seja,  $\text{pH}=3$ . Todas as diluições necessárias foram realizadas com água destilada acidificada, cujo pH foi previamente ajustado com uma solução de  $\text{HCl } 1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Durante a quantificação dos pesticidas por espectrofotometria de UV/VIS foi efetuado um varrimento, entre 200 e 600 nm, com vista à identificação dos comprimentos de onda característicos, onde a absorvância era máxima. No caso

do MCPA foram identificados dois comprimentos de onda, um a 228 e outro a 278 nm. As absorvâncias das várias soluções foram registadas a estes dois comprimentos de onda, sempre que a quantificação era possível. Procedeu-se então ao traçado de duas retas de calibração. A reta obtida a 228 nm foi usada para a quantificação do MCPA em soluções diluídas e a obtida a 278 nm foi usada para a quantificação do MCPA em soluções mais concentradas.

Com o 2,4-D, a reta de calibração foi preparada até aos 250 ppm. Com base nesta solução prepararam-se nove soluções, cujas concentrações variaram entre 5.0 e 250 ppm. Para este pesticida foram também identificados dois comprimentos de onda, onde a absorvância era máxima, um a 230 e outro a 284 nm.

A reta de calibração do diuron foi preparada até uma concentração de 30 ppm, pois a solubilidade máxima do mesmo em água é apenas de  $42 \text{ mg dm}^{-3}$ , a uma temperatura de 298 K. Com base nesta solução prepararam-se oito soluções padrão, cujas concentrações variaram-se entre 1.5 e 30 ppm. Foram também identificados dois comprimentos de onda de absorvância máxima, ou seja, um a 212 e outro a 254 nm.

No caso da atrazina, a reta de calibração foi preparada apenas até aos 30 ppm, sendo que a solubilidade máxima da atrazina em água, a 298 K, é de apenas 33 ppm. Com base nesta solução prepararam-se oito soluções, cujas concentrações variaram entre 1.0 e 30 ppm. Para este pesticida foram também identificados dois comprimentos de onda de absorvância máxima, que foram 224 e 264 nm. No caso da atrazina, as soluções padrão e os vários ensaios de adsorção foram efetuados em meio neutro (pH próximo de 7).

A quantificação dos dois pesticidas utilizados em simultâneo, ou sejam, o MCPA e a atrazina, obrigou à otimização das condições de trabalho, no HPLC, e à preparação de uma reta de calibração para os dois pesticidas, em que os mesmos se encontravam presentes em simultâneo.

Para se proceder ao doseamento do MCPA e da atrazina numa mistura em solução aquosa por HPLC-UV utilizou-se uma coluna analítica de fase reversa Zorbax Eclipse XDB-C18 (Agilent Technologies, Alemanha) com dimensões de

250 mm x 4.6 mm e com um tamanho das partículas de 5.0  $\mu\text{m}$  e, como fase móvel um sistema binário de solventes: A- acetonitrilo, B- água acidificada com 0.1 % (v/v) de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). A eluição ocorreu isocráticamente tendo sido testadas diferentes proporções de A e B de modo a obter uma fase móvel que permitisse um tempo de retenção do analito suficientemente breve.

As proporções escolhidas foram de 75 % de acetonitrilo e 25 % de água acidificada, com um fluxo de  $0.8 \text{ mLmin}^{-1}$  o que deu origem a um perfil cromatográfico, com os dois pesticidas bem separados. Todas as análises foram efetuadas à temperatura ambiente. Os volumes de amostrada injetados foram de 20  $\mu\text{L}$ . Realizaram-se três réplicas das injeções de cada amostra, que foram previamente filtradas com um filtro de 0.45  $\mu\text{m}$  de membrana de nylon da VWR.

Tendo em conta os comprimentos de onda de absorvância máximos de cada um dos pesticidas, identificados anteriormente, assim as leituras foram feitas até um tempo de 4 min. ao comprimento de onda de absorvância máxima do MCPA ou seja 280 nm e a partir desse instante, as leituras foram efetuadas ao comprimento de onda de absorvância máxima para a atrasina, ou seja 264 nm.

A quantificação dos pesticidas foi feita pelo método do padrão externo. Para tal prepararam-se uma série de padrões, para construir a reta de calibração, com as concentrações variadas por diluição das soluções padrão de stock. Fizeram-se duas réplicas para cada solução padrão, as quais foram injetadas 3 vezes no equipamento de HPLC utilizando as condições de trabalho previamente otimizadas.

#### 2.3.7.2 Estudo cinético

Um parâmetro fundamental nos estudos de adsorção a partir da fase líquida é o tempo necessário para garantir que este processo atinge o equilíbrio. Para tal, colocaram-se 10 mg de CA em 10 Erlenmeyers e adicionaram-se 25  $\text{cm}^3$  de solução contendo o pesticida, com uma concentração de 100 ppm para o MCPA e 2,4-D e 30 ppm para a atrazina e o diuron. As suspensões foram colocadas, em agitação contínua (150 rotações por minuto), num banho termostaticado, à



temperatura ambiente. As quantidades de pesticidas presentes em solução, foram avaliadas em intervalos de tempo regulares, até às 48 horas.

### 2.3.7.3 Estudos de adsorção

Os estudos de adsorção dos vários pesticidas foram efetuados primeiro de forma isolada. Para tal pesaram-se cerca de 10 mg de CA, que foi colocado num Erlenmeyer ao qual foi adicionado 25,0 cm<sup>3</sup> de uma solução contendo o MCPA, ou 2,4-D, e cujas concentrações variaram entre 5 e 500 ppm. Nos ensaios de adsorção do diuron e da atrasina, e tendo em conta a baixa solubilidade destes dois pesticidas em água, foi utilizada a solução mais concentrada e os volumes de solução utilizados foram variáveis, entre 25 e 250 mL, tendo por finalidade aumentar a quantidade de pesticida que estaria em contato com o carvão ativado. Os Erlenmeyers foram então colocados no banho termostatizado, a uma temperatura de 298 K e sob a agitação contínua, até que o tempo de equilíbrio fosse alcançado.

Foram também efetuados ensaios de remoção de dois pesticidas em simultâneo. Para tal, procedeu-se à pesagem rigorosa de cerca de 10 mg de CA que foi colocado num Erlenmeyer, ao qual foi adicionado o volume de solução variável de uma solução contendo misturas equimássicas de atrasina e MCPA. As concentrações dos dois pesticidas variaram neste caso entre 5 e 30 ppm. Os Erlenmeyers foram então colocados no banho termostatizado, a uma temperatura de 298 K e sob a agitação contínua, até que o tempo de equilíbrio fosse alcançado.

As suspensões (contendo um ou dois pesticidas) foram retiradas do banho, filtradas com papel de filtro e os filtrados foram utilizados para quantificar os pesticidas restantes em solução. Os filtrados, contendo um único pesticida, foram colocados em células de quartzo e as absorvâncias foram registadas aos comprimentos de onda de absorvância máxima, identificados anteriormente. Nos ensaios de adsorção de dois pesticidas em simultâneo a quantificação dos mesmos foi efetuada por HPLC seguindo o procedimento descrito anteriormente para a obtenção da reta de calibração.

Com recurso às retas de calibração, as quantidades dos pesticidas presentes em solução foram avaliadas e as quantidades adsorvidas foram determinadas por diferença em relação às concentrações iniciais presentes em cada Erlenmeyer.



### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

No decorrer deste trabalho foram preparados vários carvões ativados a partir do PET, do PAN e da Teca. Numa primeira fase os polímeros foram usados isoladamente e posteriormente em misturas binárias. Nesta primeira parte serão apresentados os resultados relativos à preparação e caracterização física, textural e química dos CA preparados a partir dos polímeros sintéticos a diferentes temperaturas.

#### **3.1 Estudo termogravimétrico**

A estabilidade térmica dos precursores, assim como dos vários carvões ativados, foi avaliada com recurso à análise térmica ou por TGA, ou seja, através da avaliação da perda de massa em função da temperatura.

A avaliação da estabilidade térmica dos precursores, permitiu prever as possíveis temperaturas a utilizar nas etapas de carbonização e de ativação física ou mesmo na ativação química de forma a obter os melhores adsorventes.

##### **3.1.1 Análise termogravimétrica dos precursores PET, PET-PAN e do PAN**

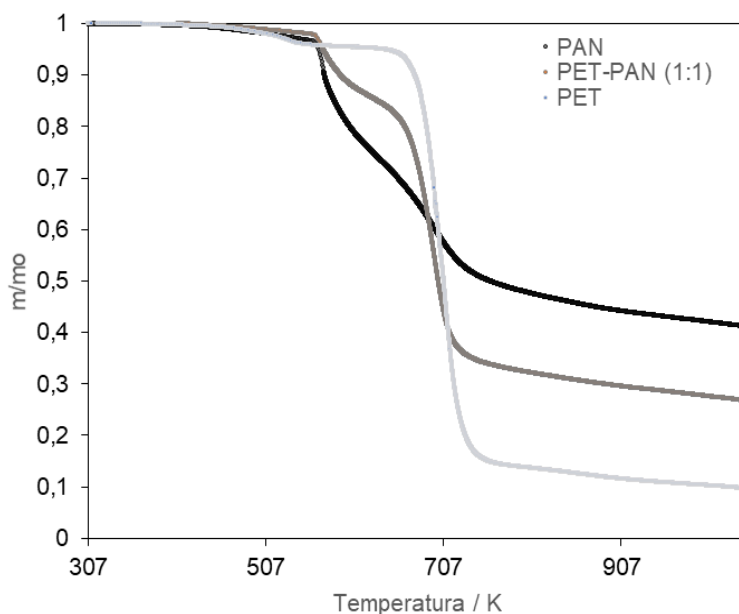
A análise termogravimétrica dos polímeros PET, PAN e das respetivas misturas usadas numa proporção de (1:1 m/m) foi efetuada. Os precursores foram submetidos a uma rampa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$  até aos 1100 K. Num primeiro ensaio o precursor foi submetido a uma rampa de aquecimento direta até aos 1100 K. Num segundo ensaio, o procedimento foi semelhante ao primeiro, mas os polímeros permaneceram durante 1 h, a 573 K. Esta etapa tinha como função avaliar a estabilização e a homogeneização dos mesmos, durante as etapas de carbonização e ativação, aquando da preparação dos CA. Os termogramas dos dois polímeros sintéticos e da mistura entre ambos estão apresentados nas figuras 3.1 e 3.2.

A partir dos termogramas verificou-se que os três precursores apresentaram comportamentos idênticos, quando submetidos ao aumento da temperatura, com ou sem patamar de estabilização. Numa primeira fase, até

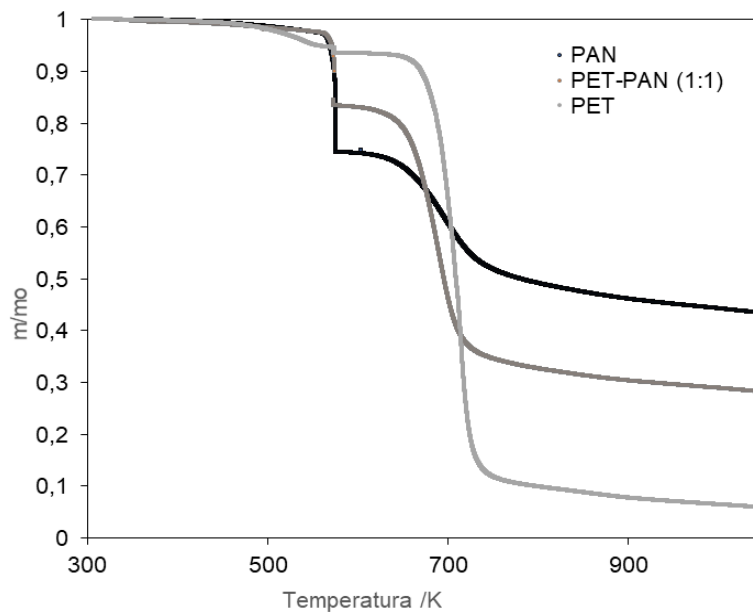
aproximadamente aos 450 K, observou-se uma ligeira perda de massa que pode corresponder à perda de água por parte dos materiais, estabilizando por volta de 573 K. A permanência a esta temperatura refletiu-se num decréscimo da massa, mas que foi pouco significativo no caso do PET. A temperaturas superiores, verificou-se que os dois polímeros apresentaram perfis diferentes em relação à perda de massa.

A degradação do PAN iniciou-se à temperatura de 573 K e ao atingir os 1073 K, este ainda preservava mais de 40 % da massa inicial. No caso do PAN, a curva termogravimétrica mostra duas etapas, a primeira entre 563 a 648 K e depois até aos 747 K. A primeira descida está associada com a ciclização de grupos nitrilo e a segunda está associada à reação de degradação térmica [51, 52].

Por outro lado, a mistura de PET-PAN (1:1m/m) exibiu um perfil termogravimétrico entre os perfis do PET e do PAN, analisados individualmente. À temperatura de 1073 K, a perda de massa foi na ordem dos 70 % em relação à massa inicial.



**Figura 3.1-** Perfil termogravimétrico dos polímeros PET, PAN e da mistura PET-PAN sem estabilização térmica a 573 K.



**Figura 3.2-** Perfil termogravimétrico dos polímeros PET, PAN e da mistura PET-PAN com 1 h de estabilização térmica a 573 K.

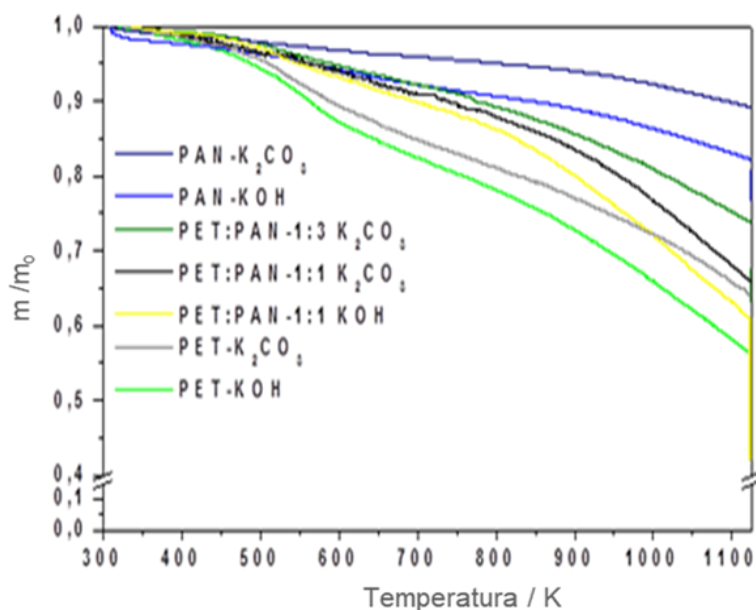
Durante a produção de CA, a fase da estabilização dos precursores, a 573 K, permitiu uma mistura completa dos polímeros, quando os dois estavam presentes. Esta temperatura foi selecionada tendo em conta os pontos de fusão dos dois polímeros, que são 528 e 588 K para o PET e o PAN, respetivamente.

Com base nas figuras 3.1 e 3.2 foi possível verificar que a perda de massa total ( $m_i - m_f$ ) foi muito semelhante no processo com e sem estabilização térmica. Daqui advém que a fase de estabilização não afeta significativamente o rendimento de pirólise durante a produção de CA [39]. Com base na análise dos perfis termogravimétricos, definiu-se a gama de temperaturas a utilizar, na produção dos CA, como variando entre 723 e 1100 K.

### 3.1.2 Análise termogravimétrica dos CA preparados a partir do PET, PET-PAN e PAN por ativação química

A estabilidade térmica é um fator muito importante, na previsão de futuras aplicações para os vários materiais. A possibilidade de utilizar os CA a elevadas temperaturas ou ainda a possibilidade de regenerá-los, após uma utilização, são fatores determinantes nas escolhas dos mesmos.

A estabilidade térmica dos CA preparados a partir de PET, PAN e da mistura dos mesmos, por ativação química, com KOH ou  $K_2CO_3$ , foi avaliada, e os termogramas estão apresentados na figura 3.3. A temperaturas inferiores a 373 K, todos os CA apresentaram uma redução ligeira de massa, que pode ser atribuída à perda da humidade presente na superfície da amostra. Uma primeira observação permite afirmar que, os CA preparados a partir de PAN, ativados quimicamente com KOH ou  $K_2CO_3$ , apresentam uma estabilidade térmica superior, quando comparados com os CA preparados a partir de PET.



**Figura 3.3-** Termogramas obtidos nos CA preparados a partir do PET, PAN e da mistura PET-PAN, por ativação química, com KOH e  $K_2CO_3$ , a 1073 K.



A 573 K, o CA preparado a partir de PAN e o preparado a partir da mistura 1-1 de PET e PAN, apresentavam uma perda de massa inferior a 5 % e a 773 K a perda de massa era ainda inferior a 10 %. Refira-se que, mantendo as mesmas condições experimentais, os CA preparados com  $K_2CO_3$  exibiram uma estabilidade térmica superior aos CA ativados com KOH.

A temperaturas elevadas, próximas de 1073 K, todos os CA perderam menos de 45 % da massa inicial. Verificou-se também que a estabilidade térmica dos CA aumentou com o aumento da percentagem do PAN na mistura. Finalmente, nos CA preparados a partir do PAN a perda total da massa foi inferior a 15 % da massa inicial. Com base nos resultados, verifica-se que os CA preparados a partir do PET, por ativação química com KOH ou  $K_2CO_3$ , podem ser utilizados em diferentes áreas de aplicação, numa gama de temperaturas moderadas. No entanto, deve-se destacar que, à medida que a percentagem do PAN aumenta na mistura, a estabilidade térmica aumenta, potenciando a sua utilização em gamas de temperaturas mais elevadas. A possibilidade de regeneração dos CA, a temperaturas elevadas, viabiliza a reutilização dos mesmos em futuras aplicações.

O PAN é um material de alta resistência, não havendo perda significativa de massa, nos respetivos CA, mesmo quando as temperaturas atingem os 1073 K. Por outro lado, nos CA preparados a partir do PET com o KOH, a perda da massa foi mais acentuada até 45 %, quando a temperatura atingiu os 1073 K.

Os CA preparados a partir de PAN ou da mistura de PET-PAN são mais estáveis a temperaturas elevadas, do que os CA preparados exclusivamente a partir de PET. Assim, para utilizações a temperaturas elevadas, se o único critério a considerar for a natureza do precursor, os CA preparados a partir de PAN são recomendáveis.

## 3.2 Avaliação das condições de carbonização e ativação

### 3.2.1 Carbonização

Numa primeira fase avaliou-se o rendimento obtido durante a etapa de carbonização em função de alguns parâmetros tais como, dimensão dos precursores utilizados, taxas de aquecimento e temperatura máxima de carbonização. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 3.1. Os rendimentos obtidos na etapa da carbonização, efetuada a 1073 K, ficaram compreendidos entre 16.9 a 42.6 %. À medida que a percentagem de PAN aumentou na composição dos precursores utilizados, o rendimento de carbonização também aumentou atingindo os 42.6 % quando o PAN foi utilizado isoladamente.

A temperatura de trabalho de 1073 K foi escolhida, com base em alguns trabalhos que já tinham sido efetuados no grupo de trabalho e em que os mesmos precursores tinham sido utilizados, mas apenas isoladamente. A designação dos CA foi atribuída com base no exemplo: PET-PAN 1-1-C8, PET e PAN referem-se aos precursores utilizados, 1-1 indica a razão entre os polímeros utilizados, C refere-se à carbonização e 8 indica a temperatura de carbonização, ou seja, 800 °C.

**Tabela 3.1-** Rendimentos obtidos durante a carbonização do PET, PAN e de diferentes misturas destes polímeros.

Temperatura de carbonização /K	$\eta$ / % (m/m)	Designação das amostras
1073	16.9	PET-C8
	42.6	PAN-C8
	31.9	PET-PAN 1-1-C8
	38.3	PET-PAN 1-3-C8
	25.9	PET-PAN 3-1-C8

### 3.2.2 Ativação física

Alguns dos fatores importantes que afetam as propriedades texturais e químicas dos carvões ativados são a natureza do precursor, as condições da ativação física, tais como a temperatura, o fluxo e o tipo de gás inerte, o agente ativante e o tempo de ativação.

Na tabela 3.2 estão indicadas as condições de preparação dos vários CA, assim como os graus de queima obtidos. A designação do CA foi atribuída de acordo com o exemplo seguinte: PET-PAN-3-1-81200, onde PET-PAN refere-se aos precursores utilizados, 3-1 indica que foi utilizada uma proporção de 3:1 do primeiro precursor em relação ao segundo, 8 refere-se a temperatura de ativação de 800 °C e 1200 refere-se ao tempo de ativação física, com dióxido de carbono, expresso em minutos.

Com base na tabela 3.2, é possível verificar que à medida que o tempo de ativação aumenta, o grau de queima também aumenta, podendo mesmo atingir um grau de queima superior a 85 %, para tempos de ativação mais longos.

**Tabela 3.2-** Condições de preparação e graus de queima dos vários carvões ativados obtidos a partir do PET, do PAN e de diferentes misturas destes polímeros.

Temperatura de ativação /K	Tempo de ativação /min	Grau de queima /% (m/m)	Denominação do CA
1073	60	19.4	PET-860
	120	27.1	PET-8120
	240	52.3	PET-8240
	300	58.9	PET-8300
	360	71.5	PET-8360
	480	85.6	PET-8480
1073	240	25.3	PAN-8240
	360	38.3	PAN-8360
	720	55.2	PAN-8720

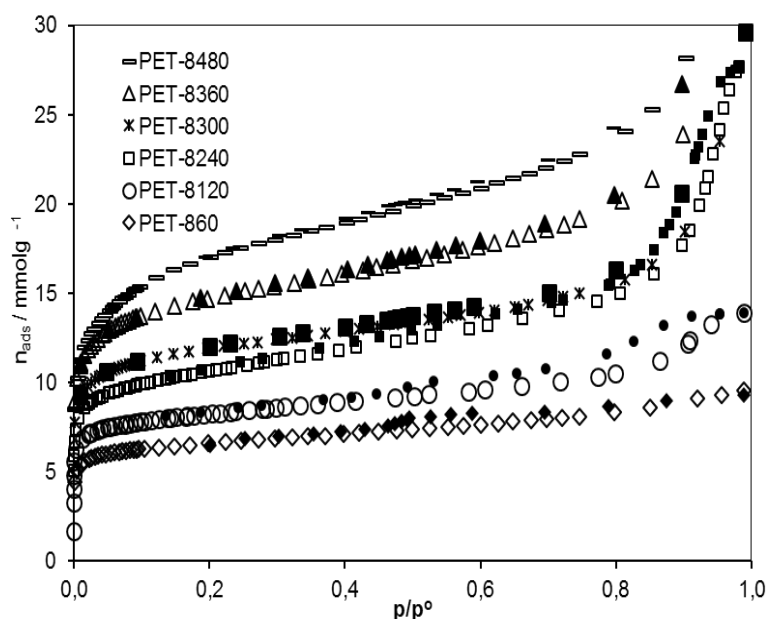
	960	62.3	PAN-8960
	1200	69.7	PAN-81200
	1440	87.0	PAN-81440
1073	120	12.6	PET-PAN-1-1-8120
	240	22.6	PET-PAN-1-1-8240
	360	28.5	PET-PAN-1-1-8360
	720	38.0	PET-PAN-1-1-8720
	1200	49.7	PET-PAN-1-1-81200
1073	240	22.7	PET-PAN-1-3-8240
	720	49.0	PET-PAN-1-3-8720
	1200	59.1	PET-PAN-1-3-81200
1073	240	25.1	PET-PAN-3-1-8240
	720	41.6	PET-PAN-3-1-8720
	1200	52.1	PET-PAN-3-1-81200

### 3.3 Caracterização dos carvões ativados preparados por ativação física

#### 3.3.1 Adsorção de nitrogénio a 77 K

Todos os CA preparados por ativação física, com dióxido de carbono, a diferentes temperaturas e com diferentes tempos de ativação foram caracterizados com recurso à adsorção de nitrogénio a 77 K. As isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub>, a 77 K, que consiste na representação das quantidades adsorvidas em função da pressão relativa, obtidas nos AC e as respetivas representações  $\alpha_s$ , e DR estão apresentadas nas figuras 3.4 a 3.6. A forma das isotérmicas obtidas nos vários CA corresponde ao tipo I, da classificação da IUPAC, ou seja, a CA com poros estreitos, na região dos microporos. Através da observação das isotérmicas de adsorção, foi possível tirar algumas informações sobre a estrutura porosa do material. As isotérmicas de adsorção de nitrogénio foram analisadas com recurso aos métodos BET,  $\alpha_s$  e DR, e os resultados obtidos estão incluídos na tabela 3.3.

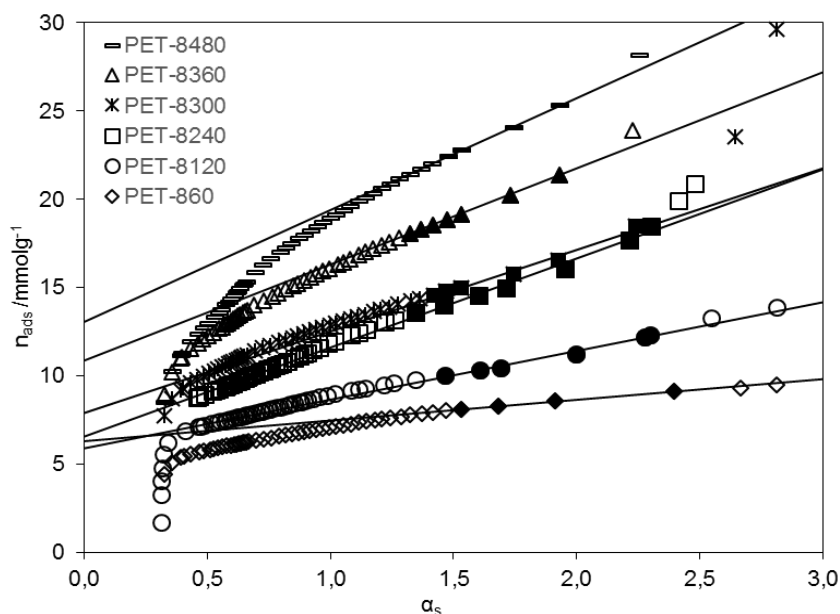
Verifica-se que, a quantidade de nitrogénio adsorvida aumenta à medida que o grau de queima aumenta e que a  $A_{BET}$ , determinada com recurso à equação BET, aumenta no mesmo sentido, atingindo um valor máximo de  $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .



**Figura 3.4-** Isotérmicas de adsorção de  $\text{N}_2$ , a 77 K, obtidas nos CA preparados a partir de PET ativado fisicamente, a 1073 K.

Como é possível ver nas isotérmicas, nas zonas de pressões relativas mais elevadas, o patamar da isotérmica é cada vez mais inclinado, o que é característico de CA com uma área externa mais elevada, como apresentado na tabela 3.3. Verifica-se que os valores da área externa, determinados com base no método  $\alpha_s$ , dos CA preparados a partir do PET, aumentaram com o tempo de ativação, apresentando valores entre  $100$  a  $399 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . O PET-8480, que apresentava o maior grau de queima, exibe uma isotérmica com um ciclo de histerese, na região das pressões relativas próximo de 1, o que é característico da presença de poros mais largos ou mesmo de fendas na estrutura dos CA.

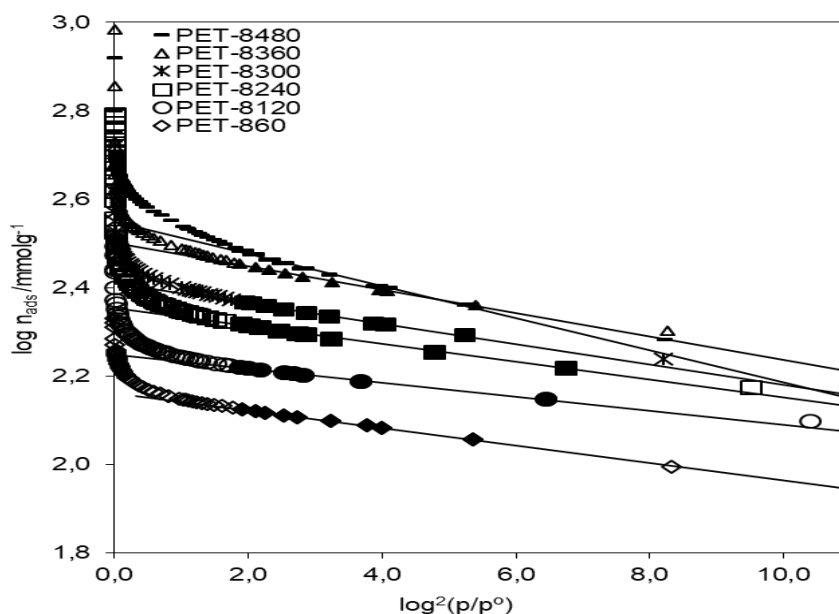
O método  $\alpha_s$  foi utilizado como um dos principais métodos na análise de isotérmicas de adsorção de nitrogénio, permitindo a obtenção da área externa,  $A_s$  e do volume poroso total,  $V_s$ . Para a determinação destes parâmetros foram usados como referência, os dados padrão publicados por Carrott et. al. em 1987 [103]. A representação gráfica referente às várias isotérmicas está apresentada na figura 3.5 e expressa a capacidade de adsorção em função do  $\alpha_s$ .



**Figura 3.5-** Representação  $\alpha_s$  da adsorção de  $N_2$ , a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir de PET, ativados fisicamente, a 1073 K.

A equação de DR é uma das principais equações utilizados na determinação de três parâmetros estruturais de um sólido, nomeadamente, o volume microporoso ( $V_o$ ), a energia característica de adsorção ( $E_o$ ) e a largura média dos poros ( $L_o$ ). Foi possível observar que o volume dos microporos mais estreitos e o tamanho médio dos poros, determinados com recurso à equação DR, também aumentam com o grau de queima, variando entre 0.18 e 0.33  $cm^3 g^{-1}$  e 0.82 e 1.76 nm, respetivamente. Nos vários cálculos, foi usado para o nitrogénio, a densidade de 0.808  $g cm^{-3}$ , uma área da molécula de 0.162  $nm^2$  e um valor de 0.34 para o coeficiente de afinidade molar do adsorativo. Com recurso à equação de Stoeckli foi possível calcular a largura média dos poros,  $L_o$ , dados que estão apresentados na tabela 3.3.

Na série de CA obtidos a partir de PET, o volume poroso total e o volume microporoso são relativamente semelhantes, o que permite confirmar que os CA são constituídos essencialmente por microporos. O aumento do tempo de ativação, ou seja, do grau de queima, resulta num aumento do volume microporoso e no alargamento do tamanho médio dos poros.



**Figura 3.6-** Representação DR da adsorção de N<sub>2</sub>, a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir de PET, ativados fisicamente a 1073 K.

**Tabela 3.3-** Características estruturais obtidas por análise das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a 77 K, de amostras ativadas fisicamente. A<sub>BET</sub>, área específica aparente BET, A<sub>s</sub>, área externa, V<sub>s</sub>, volume total dos poros, V<sub>o</sub>, volume microporoso, E<sub>o</sub>, energia característica de adsorção e L<sub>o</sub> largura média dos poros.

Amostra	G.Q. /%	A <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	α <sub>s</sub>		DR		
			A <sub>s</sub> /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>s</sub> /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>o</sub> /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	E <sub>o</sub> /kJmol <sup>-1</sup>	L <sub>o</sub> /nm
PET-860	19.4	555	100	0.20	0.15	--	--
PET-8120	27.1	696	136	0.24	0.18	23.50	0.82
PET-8240	52.3	875	268	0.28	0.22	21.65	0.91
PET-8300	58.9	995	248	0.32	0.25	21.50	1.10
PET-8360	71.5	1200	350	0.38	0.31	19.99	1.26
PET-8480	85.6	1400	399	0.46	0.33	17.53	1.76
PAN-8240	25.3	322	17	0.14	0.09	15.20	3.27
PAN-8360	38.3	543	16	0.23	0.14	19.41	1.10

PAN-8720	55.2	926	17	0.40	0.23	15.20	0.96
PAN-8960	62.3	1050	12	0.45	0.25	15.22	0.96
PAN-81200	69.7	1230	20	0.56	0.28	19.85	1.13
PAN-81440	87.0	340	13	0.16	0.08	12.96	1.24
PET-PAN-1-1-8120	12.6	289	76	0.11	0.07	--	1.99
PET-PAN-1-1-8240	22.6	587	13	0.25	0.15	23.96	0.86
PET-PAN-1-1-8360	28.5	697	14	0.28	0.18	26.30	0.73
PET-PAN-1-1-8720	38.0	829	14	0.35	0.21	24.97	0.80
PET-PAN-1-1-81200	49.7	1117	13	0.50	0.28	23.51	0.97
PET-PAN-3-1-8240	25.1	557	25	0.22	0.14	24.20	0.84
PET-PAN-3-1-8720	41.6	621	15	0.46	0.28	22.19	1.00
PET-PAN-3-1-81200	52.1	800	16	0.34	0.20	19.72	1.30
PET-PAN-1-3-8240	22.7	455	13	0.19	0.12	21.94	1.02
PET-PAN-1-3-8720	49.0	853	19	0.35	0.22	22.07	1.01
PET-PAN-1-3-81200	59.1	1232	17	0.52	0.29	19.00	1.42

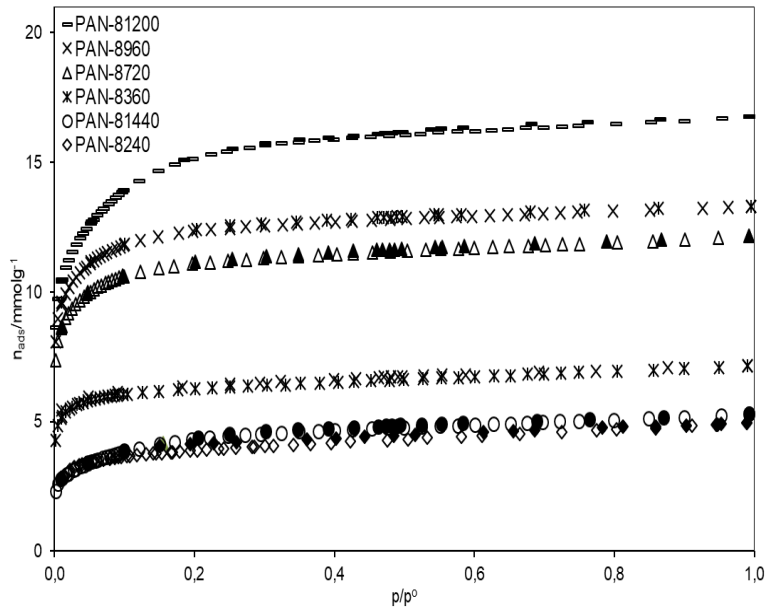
No decorrer deste trabalho foram também preparados carvões ativados a partir do PAN. As isotérmicas de adsorção de nitrogénio obtidas nos vários CA, ilustradas na figura 3.7, apresentaram um patamar paralelo ao eixo dos x para valores de  $p/p^0$  elevados. Esta forma de isotérmica é característica de CA que exibem uma área externa muito baixa, e que é praticamente invariável com o grau de queima dos mesmos, como é possível observar na tabela 3.3. Refira-se que, com o PAN foi necessário utilizar um tempo de ativação muito superior ao utilizado com o PET para alcançar o mesmo grau de queima. A maior estabilidade térmica do PAN já tinha sido verificada anteriormente, com recuso às análises termogravimétricas.



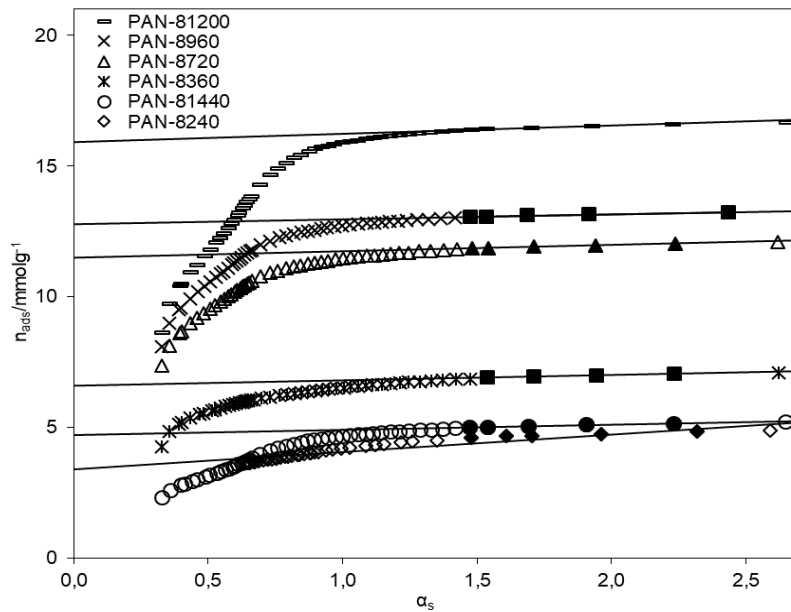
Refira-se por exemplo que, com o PET, com o tempo de ativação de 480 min, o grau de queima obtido foi de 85.6 % e com o PAN foi necessário um tempo de ativação de 1440 min para obter o grau de queima 87 %. No entanto, para CA com um grau de queima semelhante, acima de 50 %, os CA preparados a partir de PAN exibem um  $V_s$ , determinado com recurso à representação  $\alpha_s$  apresentada na figura 3.8, superior, atingindo um valor máximo de  $0.56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , para o PAN-81200.

A representação DR apresentada na figura 3.9 permitiu a determinação do volume microporoso e também do tamanho médio de poro. Os CA preparados a partir de PAN exibiam na generalidade, um tamanho médio de poros inferior quando comparado com os CA preparados a partir de PET. Com base nos dados apresentados na tabela 3.3, também é possível verificar que o PAN-8240 exhibe uma largura média dos poros de 3.27 nm. Observando com atenção a respetiva isotérmica, vimos que o degrau é bastante retangular, e a ausência de ciclo de histerese, não correspondendo a CA mesoporoso. A representação DR, apresenta um desvio negativo para valores de pressão relativa baixos. Este desvio leva à obtenção de valores de tamanho médio de poros muito elevados, mas que não correspondem a realidade.

Por outro lado, no PAN-81440 verificou-se que a  $A_{BET}$ , o volume total e o volume microporoso diminuíram significativamente, em relação ao PAN-81200. Estes dados permitiram concluir que 1440 min é um tempo de ativação excessivo, o que foi confirmado também pela presença de cinzas e outros componentes inorgânicos que se encontravam na superfície do carvão ativado.



**Figura 3.7-** Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub>, a 77 K, obtidas nos carvões ativados preparados a partir de PAN, ativados fisicamente, a 1073 K.

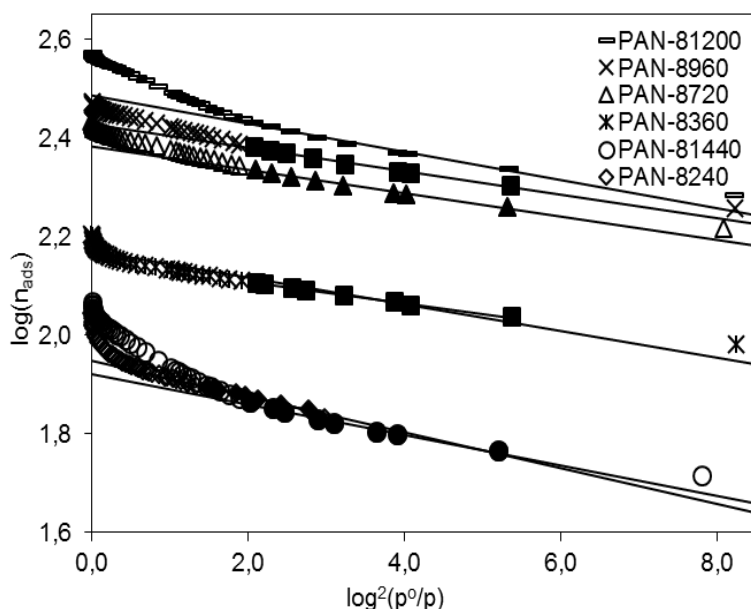


**Figura 3.8-** Representação  $a_s$  da adsorção de N<sub>2</sub>, a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir de PAN, ativados fisicamente, a 1073 K.

Quando o PAN foi utilizado como precursor, a  $A_{BET}$ , o  $V_s$  e o  $V_o$  aumentaram sucessivamente com o aumento do grau de queima, atingindo valores máximos para um tempo de ativação de 1200 min. As várias representações DR apresentadas na figura 3.9 eram quase paralelas entre si, o que se refletiu na determinação de tamanhos médios de poros muito semelhantes, dentro da série.

Foram também preparados CA a partir de misturas de PET-PAN, com proporções diferentes entre os dois polímeros. As isotérmicas, apresentadas na figura 3.10 foram analisadas com recurso aos diferentes métodos e os resultados estão apresentados na tabela 3.3. A comparação dos vários parâmetros permite aferir que as características dos vários CA são função do precursor utilizado.

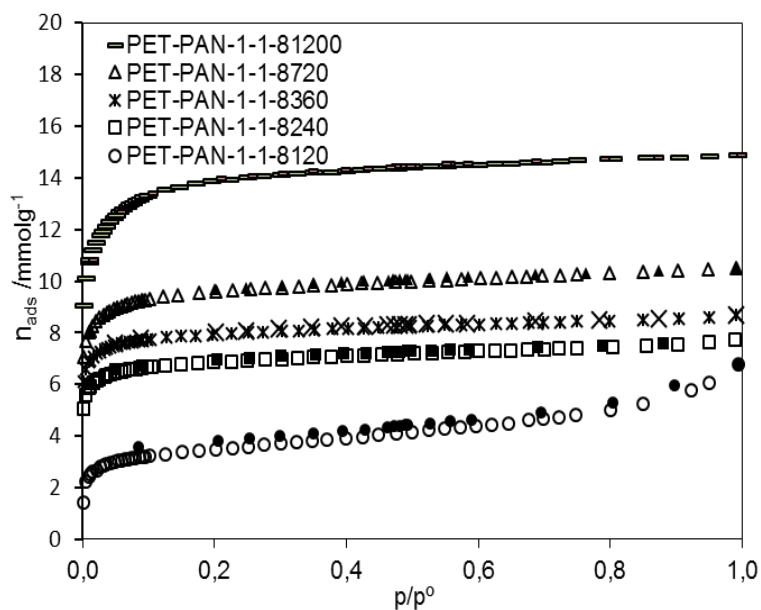
Os carvões obtidos a partir da mistura de PET-PAN (numa razão de 1-1; 1-3 e 3-1 m/m) apresentam um grau de queima superior ao obtido a partir do PAN, para o mesmo tempo de ativação, mas inferior ao obtido unicamente com PET. Os CA preparados a partir de uma mistura de polímeros sintéticos apresentaram um volume microporoso superior aos correspondentes obtidos apenas a partir de PET.



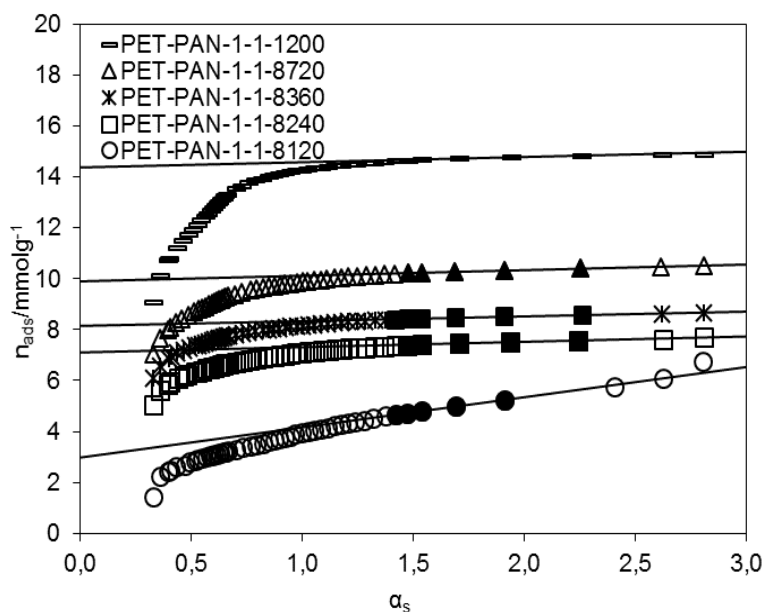
**Figura 3.9-** Representação DR da adsorção de  $N_2$ , a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir de PAN, ativados fisicamente, a 1073 K.

Muitas das vezes as características aproximam-se das obtidas nos CA obtidos exclusivamente a partir de PAN, principalmente para tempos de ativação mais longos, como apresentado nas figuras 3.10 a 3.12 e na tabela 3.3.

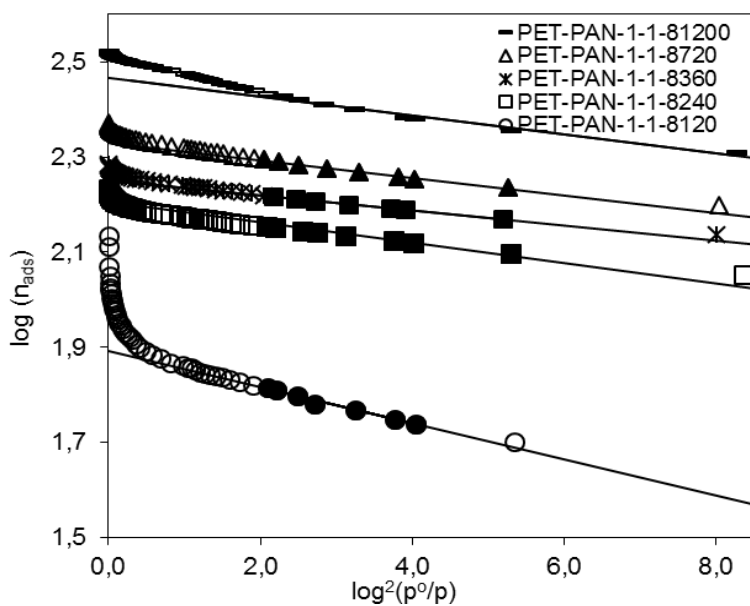
Com base nas isotérmicas depreende-se que o volume poroso dos vários CA aumenta, com o aumento do tempo de ativação. Por outro lado, à medida que a quantidade de PAN aumenta no precursor, a  $A_{BET}$ , o  $V_s$  e o  $V_o$  também aumentam.



**Figura 3.10-** Isotérmicas de adsorção de  $N_2$ , a 77 K obtidos nos carvões ativados preparados a partir da mistura do PET-PAN-1-1 ativada fisicamente, a 1073 K.



**Figura 3.11** - Representação  $\alpha_s$  da adsorção de  $N_2$ , a 77 K, obtidos nos carvões ativados preparados a partir da mistura do PET-PAN-1-1 ativada fisicamente a 1073 K.

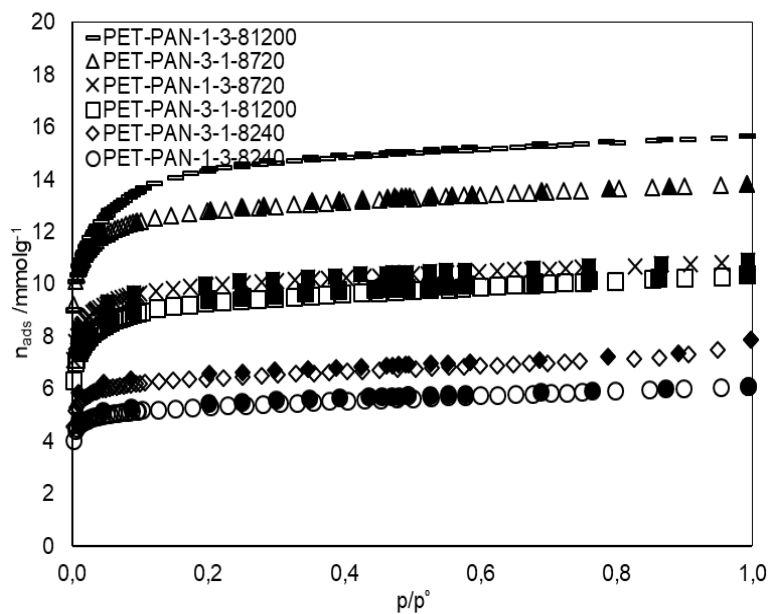


**Figura 3.12**- Representação DR da adsorção de  $N_2$ , a 77 K, obtidos nos carvões ativados preparados a partir da mistura do PET-PAN-1-1 ativada fisicamente, a 1073 K.

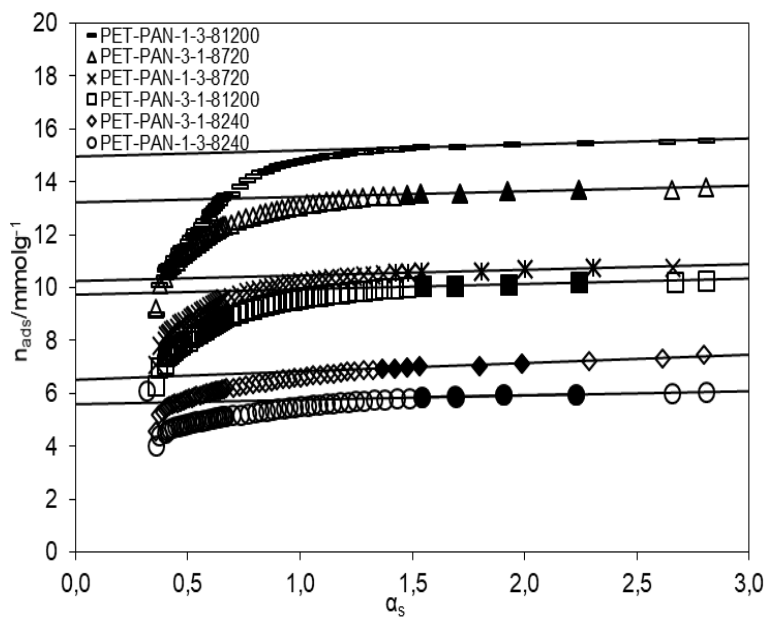
Por outro lado, quando o precursor continha menor teor de PAN, os CA apresentam volume microporoso e área superficial aparente quase semelhante à obtida a partir do PET isoladamente. O CA produzido a partir do PET-PAN-3-1-81200, e cuja isotérmica se encontra na figura 3.13, apresentou uma área superficial aparente de  $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , o volume total poroso de  $0.34 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e o volume microporoso  $0.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Um tempo de ativação de 1200 min, permite uma oxidação quase completa do PET, ou seja, o PET queima quase completamente, o que permitiu o surgimento de cinzas. Aquando da ativação física do PET isoladamente, um tempo máximo 480 min., resultou num grau de queima muito elevado (85.6 %). Refira-se ainda que, nestes CA, a diferença entre o volume total e o volume microporoso é relativamente significativa.

Novamente, e independentemente da composição do precursor é possível inferir que para tempos de ativação muito curtos, o volume poroso dos CA é muito baixo. A utilização destes precursores obriga ao uso de um tempo de ativação, relativamente grande, para permitir, a abertura dos poros bloqueados com carbono amorfo ou, ainda a criação de novos poros.

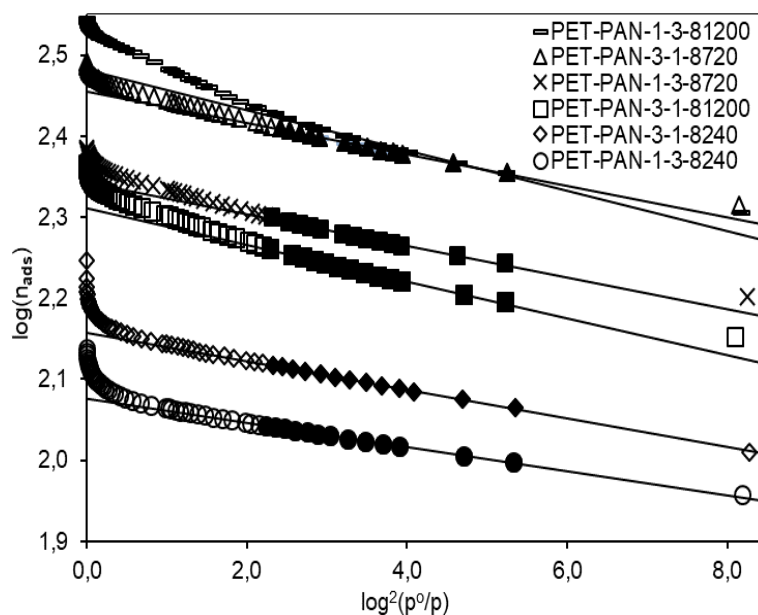
A figura 3.14 ilustra a representação  $\alpha_s$ , que expressa a capacidade de adsorção em função do  $\alpha_s$  e que permite determinar os valores da área externa e o volume total dos poros. A figura 3.15 ilustra a representação DR, que permitiu a determinação do volume microporoso, da energia característica e com recurso à equação de Stoeckli foi ainda possível calcular a largura média dos poros, dados que estão apresentados na tabela 3.3.



**Figura 3.13-** Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub>, a 77 K, obtidas nos carvões ativados preparados a partir da mistura do PET-PAN com diferentes razões entre os polímeros, a 1073 K.



**Figura 3.14-** Representação  $\alpha_s$  da adsorção de N<sub>2</sub>, a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir da mistura do PET-PAN com diferentes razões entre os polímeros, a 1073 K.



**Figura 3.15-** Representação DR da adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir da mistura do PET-PAN com razões (3-1 e 1-3) com diferentes tempos de ativação, à temperatura de 1073 K.

### 3.2.3 Ativação química

Com recurso aos mesmos precursores foram também preparados CA por ativação química. Na tabela 3.4 apresentam-se os dados referentes à preparação dos CA com recurso à ativação química, assim como as respetivas denominações. Os CA foram preparados a partir de PET, de PAN e também de uma mistura com diferentes razões entre os polímeros que compõem o precursor. Os agentes ativantes utilizados foram o KOH, o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. O programa de aquecimento utilizado foi o estabelecido durante a ativação física, ou seja, uma temperatura final de 1073 K, com um tempo de residência de 30 min. A escolha da temperatura de carbonização/ativação é um fator determinante nas propriedades dos CA. O rendimento na produção de CA é menor para temperaturas superiores a 973 K, dado que o KOH pode catalisar as reações de oxidação.



**Tabela 3.4-** Condições usadas na preparação dos CA a partir do PET, PAN e da mistura dos mesmos, durante a ativação química, com KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Temperatura de adsorção /K	Agente ativante	$\eta$ /%	Denominação da amostra
1073	KOH	19.9	PET-KOH
		17.9	PAN-KOH
		19.3	PET-PAN-1-1-KOH
		23.1	PET-PAN-3-1-KOH
		18.5	PET-PAN-1-3-KOH
1073	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21.6	PET-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		21.9	PAN-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		24.5	PET-PAN-1-1-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		21.9	PET-PAN-1-3-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		22.5	PET-PAN-3-1-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1073	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	72.0	PET-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -D
		100.0	PAN-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -D
		94.0	PET-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -C
		100.0	PET-PAN-1-1-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -D
		81.0	PET-PAN-3-1-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -D
		90.0	PET-PAN-1-3-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -D

### 3.4 Caracterização dos CA preparados por ativação química

Durante a ativação química, com os três agentes ativantes, ou seja, o KOH, o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, os precursores foram misturados, com diferentes razões entre eles, possibilitando a obtenção de uma diversidade de CA. Após a saída do forno, todos os CA foram submetidos a lavagens sucessivas, com água destilada, até que o pH da água de lavagem fosse praticamente neutro. Essa etapa permitiu a

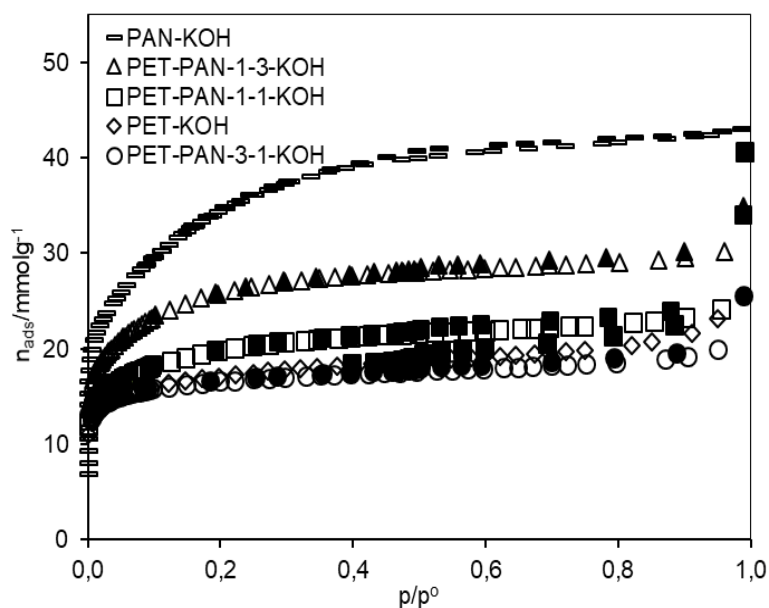
remoção do excesso de agente ativante que não reagiu com o precursor durante a ativação. Okada et al. [77] relataram a importância do processo de lavagem com água quente na redução de  $K_2CO_3$  sobrando da etapa de ativação.

#### **3.4.1 CA produzidos a partir de PET, PAN e da mistura PET-PAN com KOH**

Os CA preparados a partir do PET, PAN e da mistura do PET-PAN com KOH foram caracterizados por adsorção de nitrogénio, a 77K e as isotérmicas obtidas, e apresentadas na figura 3.16, correspondiam essencialmente ao tipo I, segundo a classificação do IUPAC, sendo relativamente semelhantes às obtidas nos CA preparados por ativação física, com dióxido de carbono, à mesma temperatura.

As isotérmicas de adsorção de nitrogénio foram analisadas com recurso aos métodos BET,  $\alpha_s$  e DR e os resultados estão incluídos na tabela 3.5, e as respetivas representações gráficas estão incluídas nas figuras 3.17 e 3.18. Com base nos resultados obtidos, verificou-se que, nos vários CA, as áreas externas estão dentro da mesma ordem de grandeza das obtidas nos CA preparados por ativação física. A tendência de diminuição da área externa com o aumento do teor de PAN, voltou a verificar-se.

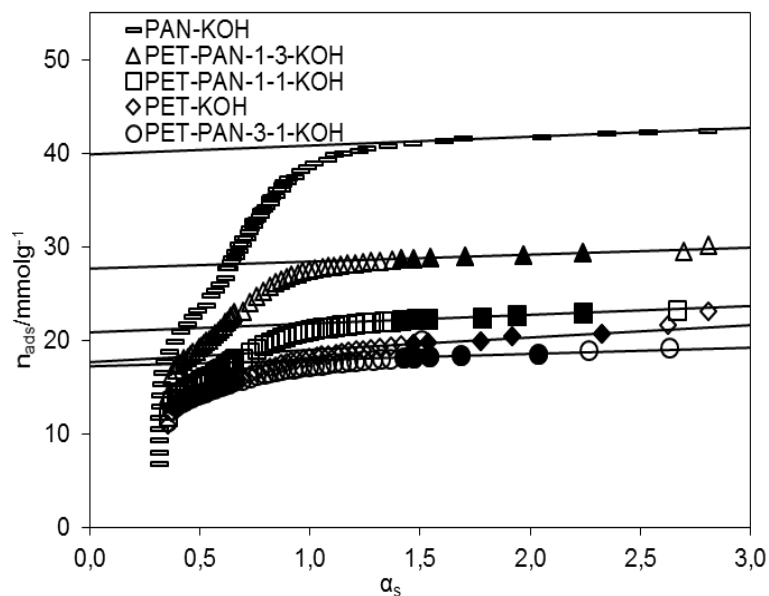
A observação da figura 3.16, permite ver que a isotérmica obtida no PAN-KOH apresenta uma subida gradual referente à quantidade de  $N_2$  adsorvida, o que é característica de CA com uma distribuição de tamanhos de poros mais larga.



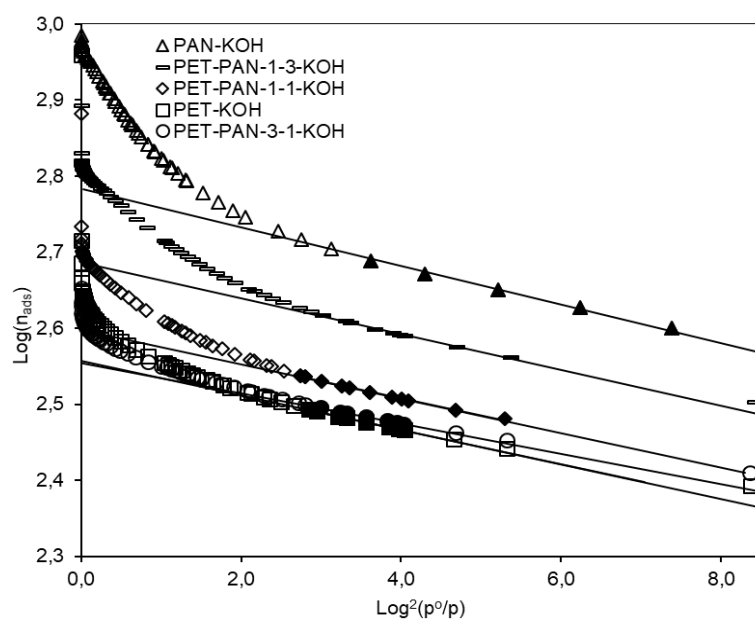
**Figura 3.16-** Isotérmicas de adsorção de  $N_2$ , a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir do PET, PAN e da mistura com diferentes razões de PET-PAN ativados com KOH, a 1073 K.

Sendo ainda possível verificar que entre as várias isotérmicas, esta subida é cada vez mais aberta à medida que o teor de PAN aumenta, tabela 3.5. A ativação química permitiu obter CA com uma estrutura porosa bem desenvolvida, apresentando elevados valores de área superficial aparente, variando entre 1417 e 2828  $m^2 g^{-1}$  para os CA PET-PAN-3-1-KOH e PAN-KOH.

É possível verificar que à medida que o teor de PET aumenta no precursor, a  $A_s$  evolui no mesmo sentido. Por outro lado, foi possível verificar que a  $A_{BET}$ , o  $V_s$  e  $V_o$  aumentavam à medida que o teor de PAN aumentava. O volume poroso total variou entre 0.58 e 1.38  $cm^3 g^{-1}$ , enquanto que o volume dos poros mais estreitos variou entre 0.35 e 0.61  $cm^3 g^{-1}$ , para CA com teor crescente de PAN, entre o PET-KOH e PAN-KOH, respetivamente. A representação DR, apresentada na figura 3.18, permitiu determinar as larguras médias dos poros e as mesmas variaram entre 1.01 e 1.58 nm, dados esses referentes ao PET-PAN-3-1-KOH e ao PAN-KOH. A preparação de CA por ativação química com KOH permitiu a obtenção de adsorventes com elevada porosidade, o que potencia a sua posterior aplicação em processos de tratamento de efluentes líquidos.



**Figura 3.17-** Representação  $\alpha_s$  da adsorção de  $N_2$ , a 77 K, obtida nos carvões ativados preparados a partir do PET, PAN e da mistura com diferentes razões de PET-PAN ativados quimicamente, com KOH, a 1073 K.



**Figura 3.18-** Representação DR da adsorção de  $N_2$ , a 77 K, obtida nos carvões ativados preparados a partir do PET, PAN e da mistura com diferentes razões de PET-PAN ativados quimicamente, com KOH, a 1073 K.

Os resultados obtidos para os vários parâmetros texturais estão dentro da gama de valores encontrados na literatura. Muniandy et al. [24] relataram a obtenção de CA preparados a partir da casca do arroz por ativação química com KOH, com propriedades texturais bem desenvolvidas, ou seja, com uma área superficial aparente de  $2696 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Yu et al e Okman et al. [25,26] relataram a obtenção de CA microporosos produzidos a partir de grainha da uva, ativada quimicamente com KOH, com a área superficial aparente de  $1222 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

O KOH é amplamente usado como agente ativante na preparação dos carvões ativados e apesar de produzir adsorventes com uma porosidade bem desenvolvida e elevada área superficial aparente, é referido como desvantagem o baixo rendimento obtido aquando da sua utilização. Alguns autores referem ainda como desvantagem a obtenção de CA essencialmente microporosos, sendo que este fato restringe a sua aplicação na remoção de macromolúculas presentes em efluentes líquidos [84].

**Tabela 3.5-** Parâmetros texturais dos carvões ativados preparados a partir de PET e PAN com diferentes razões entre eles, por ativação química com KOH, a 1073 K.

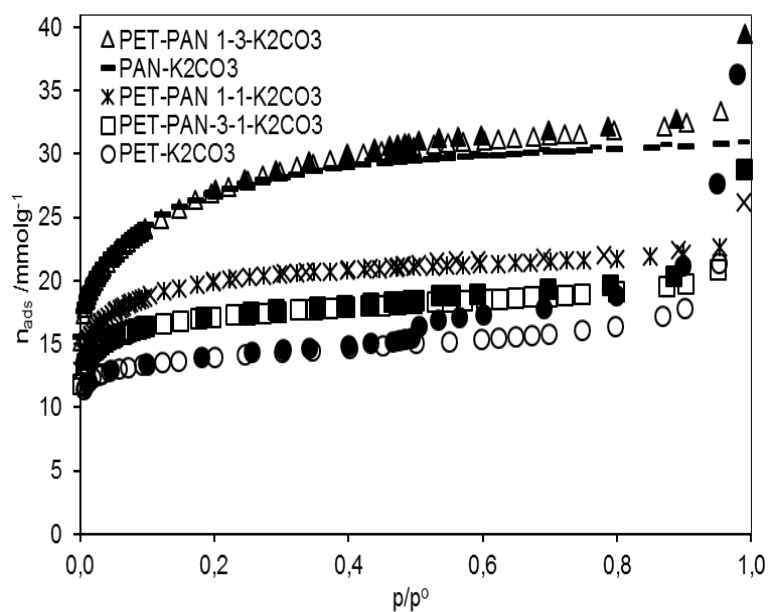
Amostra	$\eta$ /%	ABET $/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$\alpha_s$		DR		
			$A_s$ $/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_s$ $/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_o$ $/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$E_o$ $/\text{kJmol}^{-1}$	$L_o$ $/\text{nm}$
PET-KOH	19.9	1439	141	0.58	0.35	14.76	1.17
PET-PAN-3-1-KOH	23.1	1417	76	0.58	0.36	19.21	1.01
PET-PAN-1-1-KOH	19.3	1651	86	0.71	0.39	15.22	1.20
PET-PAN-1-3-KOH	18.5	2139	68	0.94	0.48	20.41	1.27
PAN-KOH	17.9	2828	70	1.38	0.61	18.05	1.58

### 3.4.2 CA produzidos a partir do PET, do PAN e da mistura de PET-PAN com $K_2CO_3$

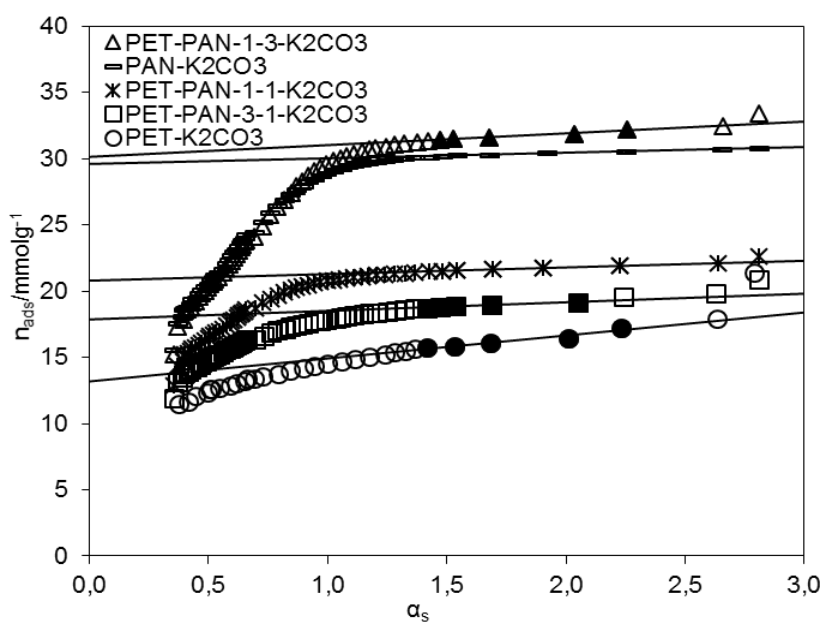
Numa perspetiva de otimização da produção de CA, o  $K_2CO_3$  foi também testado como agente ativante utilizando os mesmos precursores e as condições utilizadas durante a ativação com KOH. Os vários CA, obtidos por ativação química com  $K_2CO_3$ , foram caracterizados por adsorção de nitrogénio, a 77 K, e as isotérmicas obtidas, correspondiam essencialmente ao tipo I, sendo semelhantes às obtidas nos CA preparados por ativação física, com dióxido de carbono ou por ativação química com KOH. De forma semelhante ao descrito anteriormente, os precursores foram impregnados com o agente químico  $K_2CO_3$  com diferentes razões, possibilitando a obtenção de uma diversidade de CA. À medida que aumentamos a taxa de impregnação de 0.5 para 1 (m/m), a  $A_{BET}$  aumentou. Por outro lado, quando a taxa de impregnação aumentou para uma razão de 2, um decréscimo na área superficial foi verificado, assim como um aumento da dimensão média dos poros, passando de ultramicroporos a supermicroporos ou mesmo pequenos mesoporosos. Com base nestes resultados foi escolhida uma razão de precursor/agente ativante de 1:1, pois esta permite a obtenção de CA com uma estrutura porosa mais desenvolvida, sem que ocorra uma oxidação excessiva.

A utilização de  $K_2CO_3$  permitiu a obtenção de rendimentos ligeiramente superiores aos obtidos com KOH. Os mesmos variaram entre de 17.9 a 23.1 %, para PAN-KOH e PET-PAN-3-1-KOH, e com  $K_2CO_3$  entre 21.6 a 24.5 %, para o PET- $K_2CO_3$  e PET-PAN-1-1- $K_2CO_3$ .

As isotérmicas apresentadas na figura 3.19, foram analisadas com recurso aos métodos BET,  $\alpha_s$  e DR e os resultados estão incluídos na tabela 3.6, e as representações gráficas estão incluídas nas figuras 3.20 e 3.21. A ativação química com  $K_2CO_3$  permitiu obter CA com uma estrutura porosa bem desenvolvida, com elevados valores de área superficial aparente, variando entre 1206 e 2217  $m^2 g^{-1}$ , referentes aos CA PET- $K_2CO_3$  e PAN- $K_2CO_3$ , volume poroso total entre 0.44 e 1.03  $cm^3 g^{-1}$ , para os CA PET- $K_2CO_3$  e PET-PAN-1-3- $K_2CO_3$ , respetivamente. Por outro lado, a largura média dos poros encontra-se entre 0.92 e 1.28 nm para o PET- $K_2CO_3$  e o PET-PAN-1-3- $K_2CO_3$ , respetivamente.



**Figura 3.19-** Isotérmicas de adsorção de  $N_2$ , a 77 K, obtidas nos carvões ativados preparados a partir de PET, PAN e da mistura de PET-PAN ativados quimicamente, com  $K_2CO_3$ , a 1073 K .



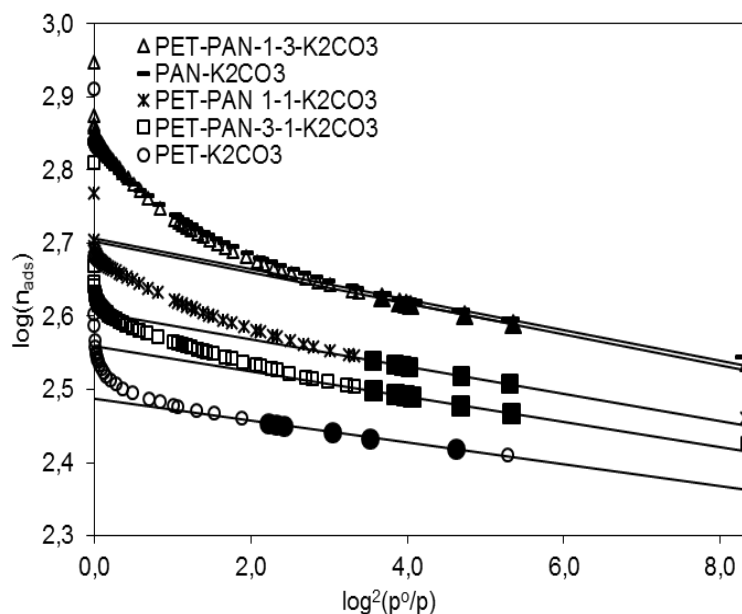
**Figura 3.20-** Representação  $\alpha_s$  da adsorção de  $N_2$ , a 77 K, obtidas nos carvões ativados preparados a partir de PET, PAN e da mistura do PET-PAN, ativados quimicamente, com  $K_2CO_3$  a 1073 K.

A figura 3.20 ilustra a representação  $\alpha_s$  que permitiu determinar a  $A_s$  e  $V_s$  dos CA. Também se verificou que, o declive da representação gráfica aumenta à medida que o teor de PET aumenta no precursor, permitindo a obtenção de valores de  $A_s$  entre 32 e 150  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , que correspondem aos CA PAN- $\text{K}_2\text{CO}_3$  e PET- $\text{K}_2\text{CO}_3$ . A figura 3. 21 ilustra a representação DR para os vários CA obtidos por ativação com  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , permitindo assim determinar o  $V_0$ , a  $E_0$  e  $L_0$ . As representações DR são quase paralelas entre elas, o que é consistente com a obtenção de tamanhos de poros relativamente semelhantes dentro da série, tabela 3.6.

**Tabela 3.6-** Parâmetros estruturais dos carvões ativados preparados a partir do PET e do PAN utilizados com diferentes razões, por ativação química com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a 1073 K.

Amostra	$\eta$ /%	ABET / $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$\alpha_s$		DR		
			$A_s$ / $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_s$ / $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_0$ / $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$E_0$ / $\text{kJmol}^{-1}$	$L_0$ / $\text{nm}$
PET- $\text{K}_2\text{CO}_3$	21.6	1206	150	0.44	0.31	23.20	0.92
PET-PAN- 3-1- $\text{K}_2\text{CO}_3$	22.5	1359	67	0.55	0.37	20.37	1.01
PET-PAN- 1-1- $\text{K}_2\text{CO}_3$	24.5	1536	43	0.65	0.41	21.30	1.09
PET-PAN- 1-3- $\text{K}_2\text{CO}_3$	21.9	2206	78	1.03	0.51	10.85	1.28
PAN- $\text{K}_2\text{CO}_3$	21.9	2217	32	1.01	0.51	22.07	1.21





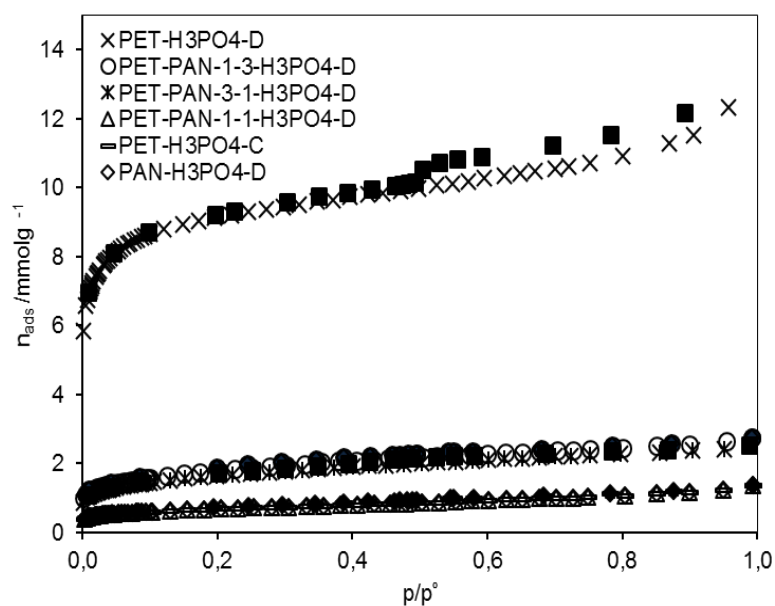
**Figura 3.21-** Representação DR da adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K, nos carvões ativados preparados a partir do PET, do PAN e da mistura do PET-PAN, ativados quimicamente, com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a 1073 K.

### 3.4.3 Ativação química do PET, PAN e da mistura de PET-PAN, com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

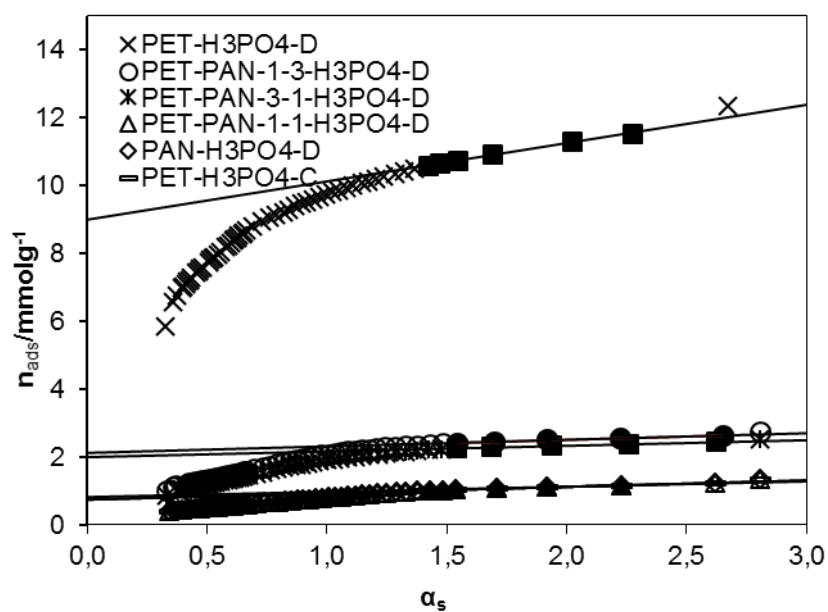
Segundo alguns autores, o ácido fosfórico é um agente muito eficaz na produção de CA com uma porosidade bem desenvolvida, resultando em maiores volumes microporosos, com um elevado rendimento e pode ser efetuado a temperaturas mais baixas em comparação com outros agentes químicas [37].

A preparação de CA com recurso ao ácido fosfórico não foi bem-sucedida. O uso de ácido fosfórico, mesmo em concentrações baixas, atacava a barca de metal que era utilizada na preparação dos CA, levando à determinação de rendimentos que se aproximavam dos 100 %. A utilização do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como agente ativante necessita de otimização minuciosa de vários parâmetros. No entanto, a nomenclatura dos CA segue a seguinte designação: PET-PAN-1-1-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-D. PET-PAN- precursores, 1-1, razão entre dois polímeros, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - agente ativante, D- solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> diluída (7.42 mol dm<sup>-3</sup>) e o C- corresponde à utilização da solução concentrada, (14.83 mol dm<sup>-3</sup>).

Os CA obtidos por ativação química com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, apresentaram isotérmicas do tipo I, características materiais microporos, como ilustrado nas figuras 3.22 a 3.24.

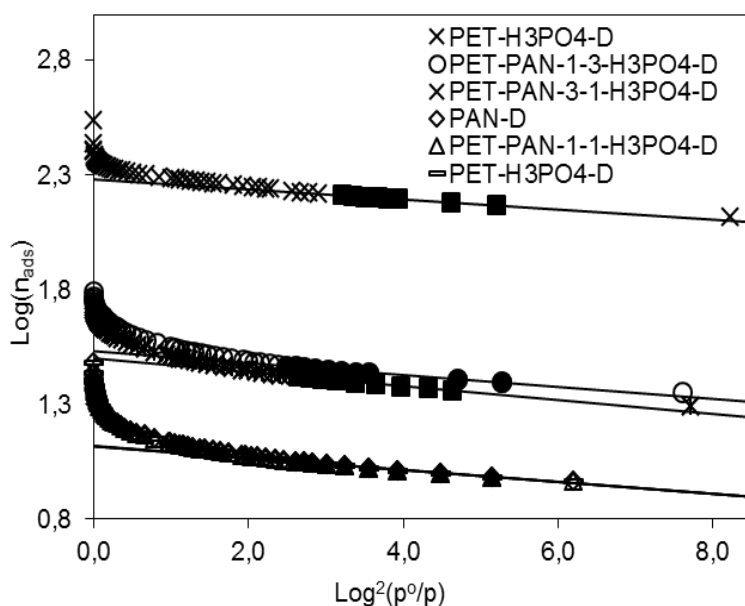


**Figura 3.22-** Isotérmicas de adsorção de  $N_2$ , a 77 K, obtidas nos CA preparados a partir de PET, PAN e da mistura de PET-PAN ativados quimicamente, com  $H_3PO_4$ , a 1073 K.



**Figura 3.23-** Representação  $\alpha_s$  da adsorção de  $N_2$ , a 77 K, obtida nos CA preparados a partir de PET, PAN e da mistura de PET-PAN ativados quimicamente, com  $H_3PO_4$ , a 1073 K.

Nas figuras 3.22 a 3.24 encontram-se as respectivas isotérmicas e as representações  $\alpha_s$  e DR. Foram efetuados ensaios de ativação com o  $H_3PO_4$  concentrado, ou seja,  $14.83 \text{ mol dm}^{-3}$ , e também com soluções diluídas, ou seja,  $7.42 \text{ mol dm}^{-3}$ . É de salientar que nesta série, apenas o PET- $H_3PO_4$ -D, apresentou um volume poroso na ordem de  $0.31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , todos os outros CA preparados apresentaram um volume insignificante. De qualquer forma, durante a ativação química com  $H_3PO_4$ , a barca de metal utilizada apresentava evidências de corrosão. Após lavagem do CA, o mesmo encontrava-se muito contaminado com vestígios de metal da barca, induzindo a determinação de um rendimento próximo de 100 %. De qualquer forma, os resultados provenientes da interpretação das várias isotérmicas obtidas nestes CA estão incluídos na tabela 3.7, mas não serão discutidos de forma detalhada. Daqui se depreende que, o recurso à ativação com  $H_3PO_4$  necessita de uma etapa otimização antes de ser utilizado como método de rotina.



**Figura 3.24-** Representação DR adsorção de  $N_2$ , a 77 K, obtida nos CA preparados a partir de PET, PAN e da mistura de PET-PAN ativados quimicamente, com  $H_3PO_4$ , a 1073 K.

**Tabela 3.7-** Parâmetros estruturais dos carvões ativados preparados a partir de PET e PAN ativados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a 1073 K.

Amostra	ABET /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$\alpha_s$		DR		
		A <sub>s</sub> /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>s</sub> /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>o</sub> /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	E <sub>o</sub> /kJmol <sup>-1</sup>	L <sub>o</sub> /nm
PAN-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -D	55	10	0.03	0.01	18.73	1.47
PET-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -D	783	70	0.31	0.18	22.01	1.02
PET-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -C	55	32	0.01	0.01	19.00	1.42
PET-PAN-1-1- H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -D	53	27	0.01	0.01	19.00	1.42
PET-PAN-3-1- H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -D	131	11	0.07	0.03	17.53	1.73
PET-PAN-1-3- H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -D	70	12	0.07	0.03	18.58	1.50

### 3.5 Caraterização química

Os CA preparados a partir dos polímeros sintéticos foram caraterizados quimicamente através da sua composição elementar (AE), da determinação do pH no ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) e por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), o que permitiu identificar alguns grupos funcionais, na superfície dos mesmos.

#### 3.5.1 Análise elementar e pH no ponto carga zero dos carvões ativados

A análise elementar é uma técnica que permite a determinação das percentagens de carbono, hidrogénio, nitrogénio, enxofre e oxigénio. Os CA foram submetidos à combustão, numa atmosfera rica em oxigénio puro, e os gases resultantes dessa combustão foram separados numa coluna e

quantificados num analisador elementar da Eurovector. A percentagem de oxigénio foi determinada separadamente e na ausência do mesmo.

Na tabela 3.8 estão apresentados os resultados da análise referente ao CNHS para os CA preparados a partir de PET, PAN e da mistura dos mesmos, por ativação física. Verificou-se que os CA preparados a partir de PET apresentam elevados teores de C, entre 87.5 e 75.2%, e que de uma maneira geral o mesmo diminui com o aumento do grau de queima.

Os CA preparados a partir de PAN exibiram teores de carbono e de nitrogénio que variam entre 72.1 e 61.7% e 9.2 a 5.6%, respetivamente. Durante a ativação, os polímeros sofreram uma degradação, o que implica a eliminação da maioria dos heteroátomos, o que resulta num aumento do teor em carbono. A percentagem de nitrogénio diminuiu com o aumento do grau de queima, sendo que o mesmo provinha diretamente do precursor. Por outro lado, os CA produzidos a partir da mistura do PET-PAN exibiram um teor de nitrogénio intermédio entre os valores obtidos nos CA preparados apenas a partir de um único precursor, como exibido no exemplo da mistura PET-PAN-1-1-240, cuja percentagem de nitrogénio foi de 7.8 %. O teor de hidrogénio, na maior parte dos CA analisados, era muito baixo estando abaixo do limite de deteção do aparelho.

**Tabela 3.8-** Composição elementar, expressa em percentagem e os valores do pH no ponto carga zero dos CA fisicamente com dióxido de carbono, a 1073 K.

Amostra	Composição elementar (%)				pH <sub>PCZ</sub>
	N	C	H	S	
PET-8120	--	87.5	--	--	8.8
PET-8300	--	75.2	--	--	9.1
PAN-8240	9.2	72.1	--	--	8.9
PAN-8960	5.6	61.7	--	--	9.3
PET-PAN-8240	7.8	78.6	--	--	10.5
PET-PAN-8720	6.2	88.1	--	--	10.8

O valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é um dos critérios utilizados na identificação das características ácidas ou básicas dos CA. O mesmo foi determinado com recurso às titulações mássicas. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 3.8 e alguns já se encontram publicados [39], e atestam que os CA apresentavam características essencialmente básicas, comprovadas pelos elevados valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ .

Os resultados obtidos, nas amostras selecionadas de cada precursor, mostraram que os valores do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  aumentaram, com o aumento do grau de queima, variando entre 8.8 e 9.1 para os CA preparados a partir de PET, entre 8.9 e 9.3 e para os CA preparados a partir de PAN entre 10.5 e 10.8 para CA preparados a partir da mistura PET-PAN, quando utilizados numa proporção de 1:1.

Os CA preparados a partir da mistura dos dois polímeros com recurso à ativação física, com dióxido de carbono, apresentam um caráter básico mais acentuado quando comparados com os CA preparados a partir dos precursores usados de forma isolada. Os valores de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de 10.5 e 10.80 para o PET-PAN-8240 e PET-PAN-8720, respetivamente, levam-nos a concluir que durante este processo de ativação ocorre uma interação entre os dois precursores, levando à formação de grupos funcionais essencialmente básicos.

Os CA foram também preparados a partir do PET e PAN, mas com recurso à ativação química com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e com KOH. Os CA preparados por ativação com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  apresentaram um teor de carbono superior em comparação com os CA preparados com KOH, utilizando os mesmos precursores e as mesmas condições experimentais, como é possível observar na tabela 3.9. Verifica-se ainda uma relação inversa em relação ao teor de nitrogénio, ou seja, os CA preparados com KOH apresentam um teor de nitrogénio superior aos preparados com  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Todos os CA exibiram uma percentagem de carbono muito elevado, no entanto, os CA preparados por ativação química a partir de um precursor contendo nitrogénio, apresentam uma percentagem de nitrogénio mais baixa, quando comparados com os CA preparados por ativação física. Os CA preparados a partir do PET apresentaram teores de carbono e nitrogénio inferiores, sendo que a percentagem destes dois elementos aumentou à medida que o conteúdo de

PAN no precursor aumentou. A ocorrência do nitrogénio nos CA produzidos a partir do PET pode ser atribuída à difusão das moléculas do nitrogénio durante o processo de carbonização e ativação, sendo que normalmente é um teor muito baixo, dado a ausência do mesmo no precursor inicial.

Os CA preparados por ativação química com o KOH e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apresentaram quantidades de H e de S muito baixas, frequentemente abaixo dos limites de quantificação do aparelho.

Na tabela 3.9 também estão incluídos os valores de pH<sub>pzc</sub> determinados nos vários CA. Os resultados indicaram um aumento nos valores de pH<sub>pzc</sub>, à medida que o teor de PAN aumenta, independentemente do agente ativante utilizado. O PET-KOH apresentou um carácter essencialmente neutro, o que está comprovado pelo valor de pH<sub>pzc</sub> de 7.2, e o PAN-KOH apresentou uma natureza mais básica com um valor de pH<sub>pzc</sub> de 9.3.

**Tabela 3.9-** Composição elementar e pH no ponto carga zero das amostras ativadas quimicamente, com KOH e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Amostra	Composição elementar (%)				pH <sub>pzc</sub>
	N	C	H	S	
PET-KOH	0.5	69.2	--	--	7.2
PAN-KOH	4.3	74.2	--	--	9.3
PET-PAN-1-1-KOH	1.0	62.8	--	--	-
PET-PAN-1-3-KOH	1.3	75.1	--	--	8.6
PET-PAN-3-1-KOH	0.9	69.8	--	--	7.8
PET-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4	73.8	--	--	8.2
PAN-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.5	84.9	--	--	8.8
PET-PAN-1-1-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.6	72.5	--	--	8.6

A mesma tendência foi observada com os CA preparados com o  $K_2CO_3$ , onde se verificou que os valores  $pH_{pzc}$  variaram entre 8.2 para PET- $K_2CO_3$  e 8.8 para o PAN- $K_2CO_3$ . Os caracteres básicos mais acentuados foram apresentados nos CA preparados a partir do PAN, o qual exibe na sua superfície os grupos funcionais que contém nitrogénio.

O carácter básico destas amostras pode ser atribuído à presença dos grupos básicos ou também à presença de impurezas inorgânicas, com origem do processo de ativação química com KOH e  $K_2CO_3$ , o que vai de encontro aos resultados publicados por Adianta et al. [81]. De qualquer forma, a basicidade destes CA, não pode ser atribuída à presença de impurezas provenientes do processo de ativação química, visto que os CA produzidos por ativação física com  $CO_2$  apresentam um carácter básico mais acentuado.

### **3.5.2 Caraterização por FTIR dos CA preparados a partir de polímeros sintéticos**

#### **3.5.2.1 Caraterização dos CA preparados por ativação física**

Para entender melhor o processo de adsorção, um dos fatores de vital importância é a estrutura química do adsorvente. Neste sentido, a análise por FTIR é uma ferramenta importante que permite identificar os vários grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes em estudo. A análise dos espectros de FTIR, apresentados nas figuras seguintes, foi feita utilizando informações já publicadas por Valix [111] e com o apoio do software on-line KnowItAll® da Biorad®.

No presente estudo, a identificação dos vários grupos funcionais foi efetuada com recurso à análise por FTIR, na região média, ou seja, os espectros foram traçados entre os 400 e os 4000  $cm^{-1}$ .

Seguidamente são apresentados e discutidos os resultados da análise efetuada nos CA preparadas a partir de PET, PAN e da mistura entre estes dois polímeros, ativados fisicamente, a 1073 K, com diferentes tempos de ativação, e os respetivos espectros estão apresentados na figura 3.25.



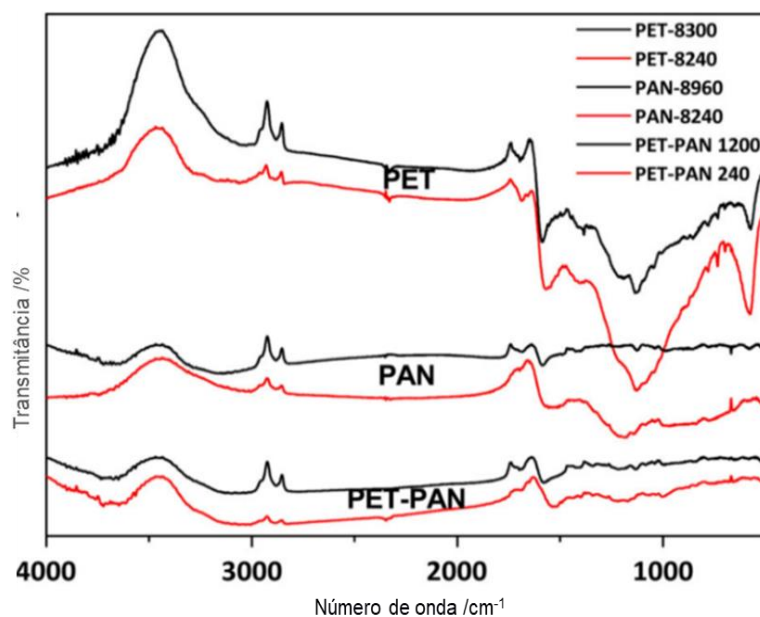
Nos CA preparados a partir do PET, as principais bandas são comuns em todos os espectros embora as intensidades possam variar. Assim, os picos, presentes na região dos 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser atribuídos a diferentes grupos funcionais tais como:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$ , e são característicos da presença de alongamentos simétricos e assimétricos. Além disso, as bandas presentes na faixa entre 1365-1475  $\text{cm}^{-1}$ , confirmam a presença dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$ , ligados a um grupo fenil, sendo estas bandas atribuídas à presença de deformações simétricas e assimétricas. A presença do grupo OH pode ser identificada através da sobreposição das bandas na faixa entre 1395-1545  $\text{cm}^{-1}$  e também da respetiva contribuição na banda mais larga visível em torno de 3650  $\text{cm}^{-1}$ . A presença das bandas entre 2900-3100 e 1000-1690  $\text{cm}^{-1}$  podem ainda ser atribuídas a este grupo, no seu modo de alongamento e as bandas por volta de 1420  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao modo de deformação.

É possível identificar o grupo  $\text{C}=\text{O}$  através da banda que se encontra entre 1680 e 1725  $\text{cm}^{-1}$ , que é característica do modo de alongamento. A ligação  $\text{C}-\text{C}$  pode ser identificada através da banda presente entre 1200-1255  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde aos modos de vibração e alongamentos e ainda através da banda de baixa intensidade por volta dos 725  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas presentes por volta dos 1211 e 1320  $\text{cm}^{-1}$  podem também ser atribuídas ao grupo  $\text{C}-\text{O}$ . Finalmente, as contribuições do anel aromático também podem ser identificadas por volta dos 850 e 790  $\text{cm}^{-1}$  e de forma dispersa ao longo do espectro presente na figura 3.25.

Os CA preparados a partir de fibras de PAN apresentam um espectro de infra vermelho com características semelhantes aos que foram obtidos com os CA preparados a partir de PET, no entanto, os picos e bandas apresentam menor intensidade principalmente para os CA com menor grau de queima como o PAN-8240. Podemos desde já referir a ausência de bandas ou picos característicos dos grupos aromáticos, visto que os mesmos não estão presentes originalmente no precursor. No entanto, foi identificado em modo de estiramento e de deformação a ligação  $\text{NH}$ , na faixa de 1520-1650  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à presença do nitrogénio proveniente do precursor. As bandas em torno de 1170  $\text{cm}^{-1}$  e 1585-1770  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos alongamentos nas ligações do tipo  $\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ .

Durante a preparação dos CA a partir da mistura dos dois polímeros sintéticos, numa razão de 1:1, o PET sofre um processo de ativação mais rápida, o que se reflete na química superficial dos AC produzidos. Assim os espectros de FTIR obtidos nestes CA são muito semelhantes aos obtidos nos CA preparados exclusivamente com PAN. É possível identificar as bandas características da presença do nitrogénio, proveniente do PAN. Apenas pequenas diferenças são reportadas entre os espectros dos CA preparados a partir dos polímeros isoladamente e os preparados a partir da mistura polimérica.

No entanto, quando comparados os espectros obtidos nos CA preparados a partir do mesmo precursor, verificamos um aumento da intensidade das diferentes bandas ou picos com o aumento do grau de queima. Os diferentes grupos funcionais identificados, com prevalência para os grupos de cariz básico corroboram os resultados obtidos anteriormente por análise elementar e através da determinação do pH no ponto de carga zero.



**Figura 3.25-** Espectros de FTIR obtidos nos CA preparados a partir de PET, PAN e de uma mistura de PET-PAN, com diferentes graus de queima.

### 3.5.2.2 Caracterização dos CA preparados por ativação química

Os CA preparados por ativação química com o  $K_2CO_3$  ou KOH também foram caracterizados por FTIR, e os respectivos espectros estão apresentados nas figuras 3.26 e 3.27.

Uma primeira análise permite salienta a similitude entre os espectros dos CA produzidos a partir do mesmo precursor, independentemente do agente ativante utilizado. Assim, os espectros foram analisados simultaneamente e apenas as diferenças mais significativas foram destacadas.

No que diz respeito aos CA produzidos a partir do PET, PAN e misturas do PET-PAN ativadas quimicamente, é possível destacar nos perfis dos espectros a presença dos grupos alquilo, na faixa entre  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas foram atribuídas aos grupos  $CH_3$ ,  $CH_2$  e  $CH$ , em particular em modo de alongamento simétrico e assimétrico. Além disso, as bandas na faixa  $1365-1425\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos grupos  $CH_2$  e  $CH$ , em modo de deformação simétrica e assimétrica.

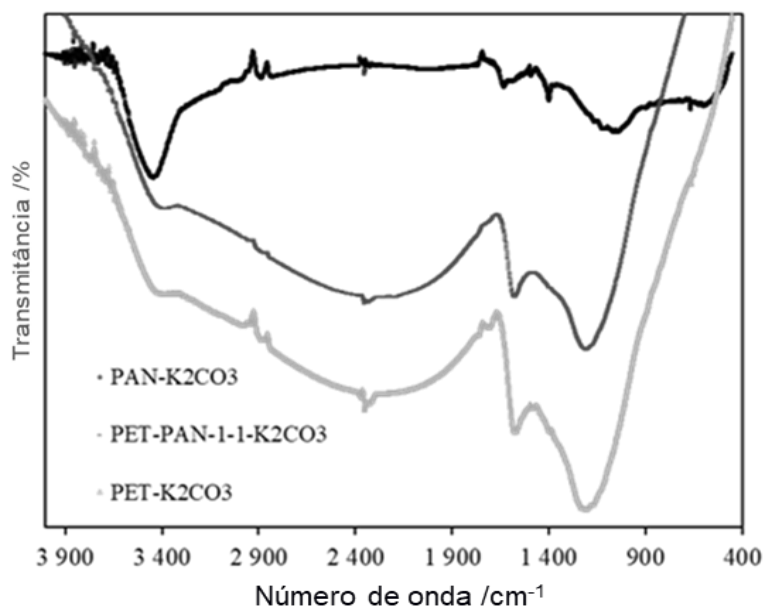
Alguns espectros obtidos nos CA preparados a partir do precursor contendo PAN, apresentaram uma banda de maior intensidade em torno de  $3450\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída à presença de grupos amida e ainda à contribuição do grupo OH em modo de alongamento, o que foi confirmado pela presença da banda entre  $1680$  e  $1820\text{ cm}^{-1}$ .

Uma banda estreita entre  $1680$  e  $1725\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à ligação do grupo  $C=O$ , em modo de alongamento. As bandas de pequena intensidade identificadas aos baixos números de onda, foram relacionadas com as ligações  $C=O$  e  $C=C$  ou às ligações  $C-O$ ,  $C-H$  e  $O-H$ . A presença dessas bandas, predominantes nos CA preparados a partir de PET, foi atribuída à presença de grupos de caráter essencialmente ácido na sua superfície. A banda estreita por volta de  $1210\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao grupo  $C-O$  em modo de alongamento. Estes resultados corroboram os resultados de Behm e Fuente et al., que nos seus estudos observaram que as bandas na faixa dos  $1217$  a  $1635\text{ cm}^{-1}$ , correspondiam ao estiramento da ligação  $C-O$  presente em ésteres, lactonas, fenóis e anidridos,

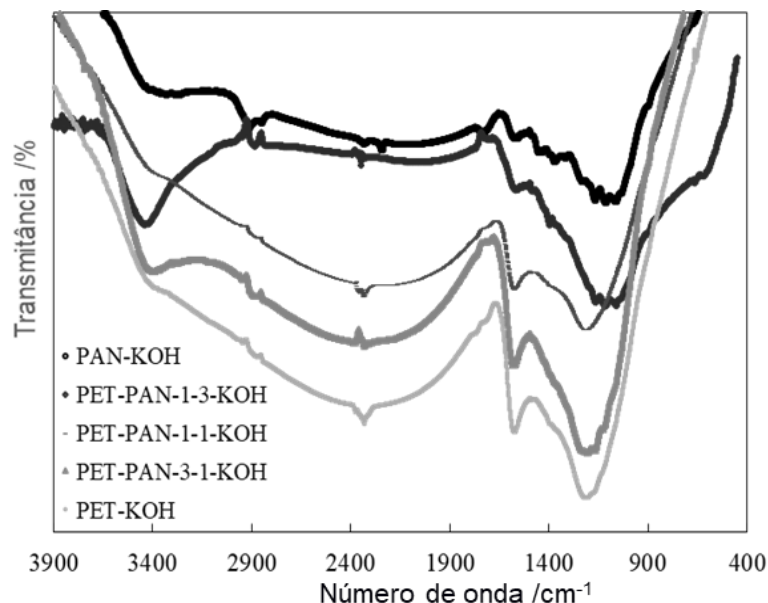
carboxílicos. Estes grupos foram também identificados na superfície de carvões ativados oxidados, onde o cariz ácido predominava [173].

A banda de maior intensidade entre 910 e 1350  $\text{cm}^{-1}$  foi identificada como correspondendo à presença da ligação C-O e C-C numa hibridização  $\text{sp}$  ou  $\text{sp}^2$ . Essas bandas são menos visíveis nos CA produzidos a partir da amostra de PAN, que exibem características mais básicas. Os CA preparados a partir de fibras PAN apresentaram um espectro IR com picos e bandas de menor intensidade quando comparados com os CA preparados a partir do PET.

Foi possível identificar nos espectros dos CA preparados com KOH a presença de grupos éter através da ocorrência das bandas a 1000 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes ao alongamento C-O. A presença de bandas entre 1580-1620  $\text{cm}^{-1}$  e por volta de 1250  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao alongamento e à deformação angular simétrica no plano do C-N. As bandas entre 800-900  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas à ocorrência do grupo de Si-H e correspondem ao modo de flexão Si-H.



**Figura 3.26-** Espectros de FTIR nos CA obtidos a partir de PET, PAN e da mistura do PET-PAN, por ativação química com  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , a 1073 K.



**Figura 3.27-** Espectros de FTIR nos CA obtidos a partir de PET, PAN e da mistura do PET-PAN, por ativação química com KOH, a 1073 K.

O perfil do espectro de IR em torno de  $1170\text{ cm}^{-1}$ ,  $1660\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$  e  $3300\text{-}3620\text{ cm}^{-1}$ , no modo de alongamento está associado à ligação C–N, C=C e NH. Finalmente, o grupo nitro foi também identificado nas bandas entre  $1300$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Nos dois grupos de CA foram identificadas bandas a  $1049$  e  $1463\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes à presença de grupos pirona, o que justifica o elevado grau de basicidade exibido principalmente nos CA onde a presença de PAN no precursor predominava, ou seja, no PAN-KOH e PAN- $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

### 3.6 Adsorção dos pesticidas

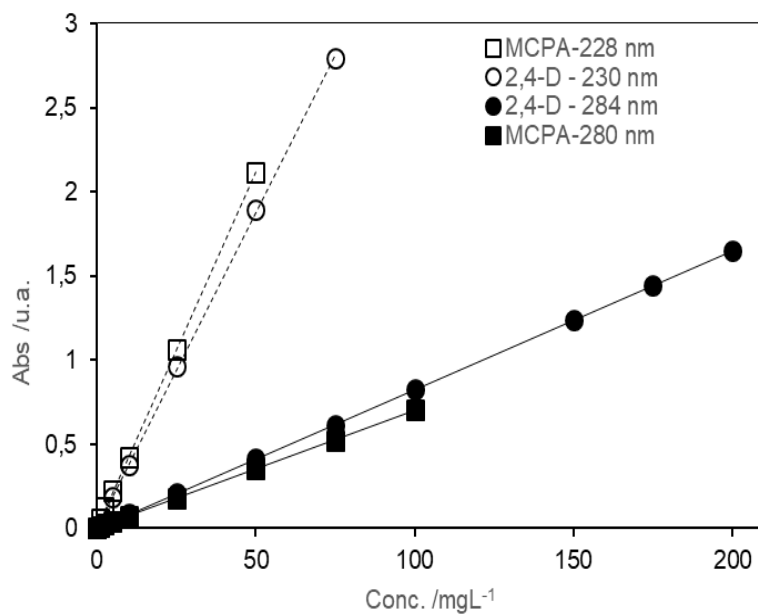
#### 3.6.1 Isotérmicas de adsorção de pesticidas em CA preparados por ativação física

##### 3.6.1.1 Precursores sintéticos

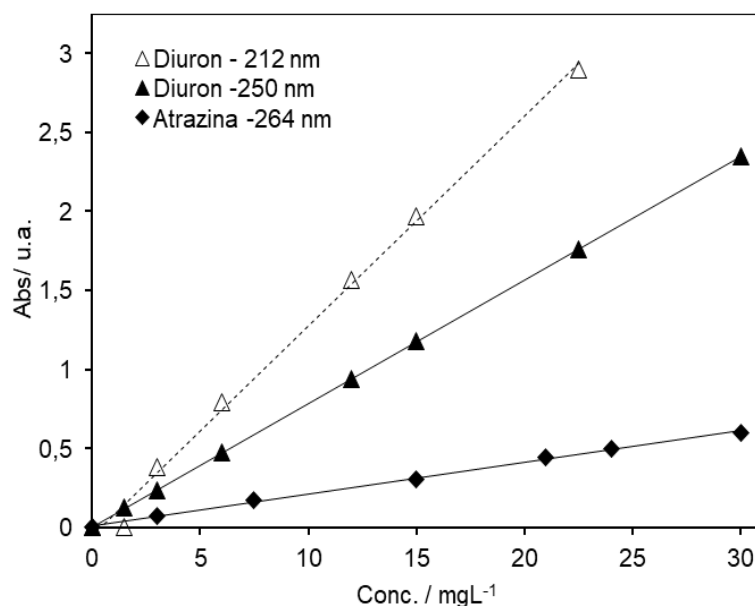
Os CA ativados fisicamente com recurso ao  $\text{CO}_2$  preparados a partir dos precursores sintéticos PET e PAN, foram testados na remoção de vários pesticidas da fase líquida. A determinação das quantidades removidas foi feita

por espectrofotometria de UV/Vis, com recurso a um padrão externo, o que obrigou à preparação de retas de calibração, para os pesticidas em estudo.

Num primeiro tempo foram identificados os comprimentos de onda de absorvância máxima para cada pesticida e posteriormente foram registados os valores de absorvância das diferentes soluções padrão, o que permitiu traçar as retas de calibração que estão incluídas nas figuras 3.28 e 3.29, para o MCPA e 2,4-D e para a atrazina e diuron respetivamente.



**Figura 3.28-** Retas de calibração obtidas aos diferentes c.d.o para o MCPA e para o 2,4-D, em meio ácido.

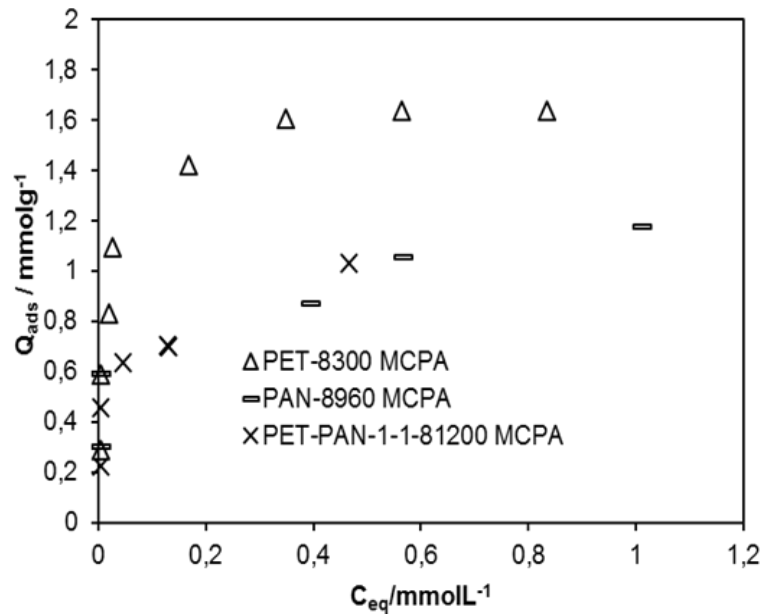


**Figura 3.29-** Retas de calibração obtidas a diferentes c.d.o para o diuron e para a atrazina, em meio neutro.

Dentro das gamas de concentrações utilizadas as retas de calibração apresentaram uma boa linearidade, o que se refletiu na obtenção de coeficientes de correlação muito próximos de 1. Com base nas figuras também é possível verificar que à exceção da atrazina, os outros pesticidas exibem valores de absorvância máxima bem definidos a dois c.d.o. diferentes, permitindo assim o doseamento dos mesmos numa gama de concentrações mais abrangente.

*Isotérmicas de adsorção de MCPA em CA produzidos a partir de PET e PAN, amostras PET-8300, PAN-8960 e PET-PAN-1-1-81200*

A adsorção do MCPA foi avaliada em diferentes CA e as respectivas isotérmicas de adsorção podem ser observadas na figura 3.30. Os CA avaliados mostram diferentes comportamentos, nomeadamente no que toca à quantidade máxima adsorvida. Enquanto a amostra PET-8300, apresenta valores elevados, na ordem de 1.7 mmolg<sup>-1</sup>, as outras amostras apresentam valores mais baixos e semelhantes, com ligeira superioridade para a amostra PAN-8960. A sequência em termos de capacidade de adsorção é PET-8300 >>> PAN-8960 > PET-PAN-1-1-81200. As isotérmicas apresentam todas a mesma forma, mostrando já elevada capacidade de adsorção, a concentrações de equilíbrio bastante baixas estabilizando, formando-se um patamar a concentrações mais elevadas.



**Figura 3.30-** Isotérmicas de adsorção de MCPA , a 298 K, nos CA PET-8300, PAN-8960 e PET-PAN-1-1-81200, preparados por ativação física, com CO<sub>2</sub>.

*Aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA em CA produzidos a partir de PET e PAN, amostras PET-8300, PAN-8960 e PET-PAN-1-1-81200*

Numa segunda fase, estas isotérmicas experimentais foram analisadas recorrendo aos modelos de Langmuir e de Freundlich, que são amplamente utilizados para descrever sistemas de adsorção a partir da fase líquida.

Os parâmetros calculados através destas equações são apresentados na tabela 3.10, assim como o valor experimental para a quantidade máxima adsorvida, para cada sistema. Os valores estimados, nomeadamente  $n_{mL}$  e  $K_F$ , relacionados com a quantidade adsorvida, seguem a mesma sequência observada nas isotérmicas experimentais, com valores entre 0.93 e 1.67 para  $n_{mL}$ , e 0.89 e 1.83 para  $K_F$ .

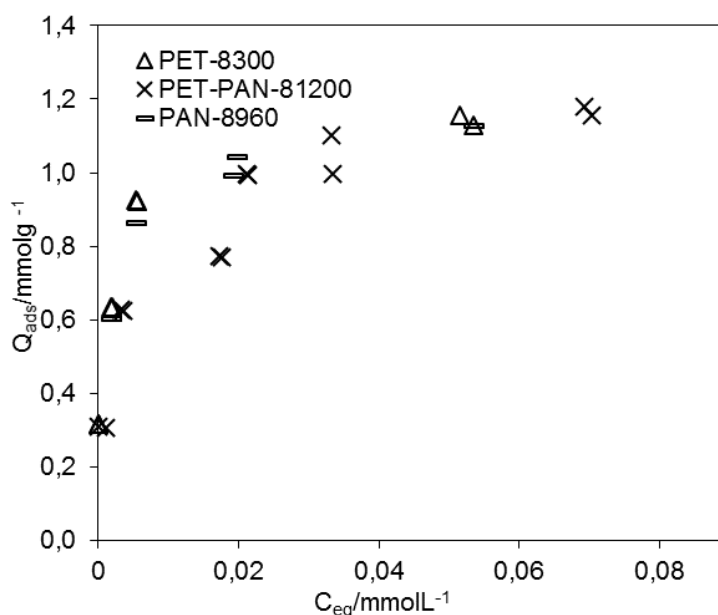
Os valores de  $n_F$ , indicadores do grau de heterogeneidade das amostras adsorventes, mostram valores na gama 3.7 a 7.5, que refletem alguma heterogeneidade, típica deste tipo de adsorventes. Relativamente à afinidade deste adsorativo para com os adsorventes estudados, observam-se valores que justificam a aplicação destes materiais de carbono neste domínio.



*Isotérmicas de adsorção de diuron em CA produzidos a partir de PET e PAN, amostras PET-8300, PAN-8960 e PET-PAN-1-1-81200*

A adsorção de diuron foi realizada nas mesmas amostras onde foi efetuada a adsorção do MCPA e uma comparação mais detalhada será efetuada. Os CA preparados por ativação física, com CO<sub>2</sub>, mostram capacidades de adsorção de diuron inferiores às reveladas pelos outros pesticidas testados, figura 3.31. No entanto, uma análise mais detalhada mostra que as quantidades adsorvidas são inferiores, mas quando essa análise tem em conta as concentrações de equilíbrio correspondentes, esses valores não se mostram tão menos interessantes.

Voltando às isotérmicas experimentais, as diferenças relativas de quantidades adsorvidas, entre as diferentes amostras, não é tão significativa como nos casos anteriores. Assim, os valores máximos observados são 1.13 mmol g<sup>-1</sup>, 1.16 mmol g<sup>-1</sup> e 1.18 mmol g<sup>-1</sup>, respetivamente para PAN-8960, PET-8300 e PET-PAN-1-1-81200. Obviamente, isto é explicado pelo facto dos pontos experimentais se encontrarem numa gama de concentrações de equilíbrio inferior, resultado da baixa de solubilidade em fase aquosa deste composto.



**Figura 3.31-** Isotérmicas de adsorção de diuron, a 298 K, nos CA PET-8300, PAN-8960 e PET-PAN-1-1-81200, preparados por ativação física, com CO<sub>2</sub>, a 1073 K.

*Aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de diuron em CA produzidos a partir de PET e PAN, amostras PET-8300, PAN-8960 e PET-PAN-1-1-81200*

Um aspeto que ressalta da análise da tabela 3.10 é a existência de valores de  $K_L$  muito elevados, isto é, uma afinidade aparentemente muito superior aos sistemas atrás analisados, o que também pode ser justificado, pelo menos em parte, pela gama de concentrações de equilíbrio ser inferior à abrangida pelos sistemas anteriormente já referidos. Logo, esses valores de  $K_L$  foram estimados com base em valores experimentais que se encontram na zona que maximiza o potencial de adsorção, nomeadamente a parte inicial das isotérmicas.

Os valores de  $n_F$  refletem uma heterogeneidade superior para estas amostras na presença de pesticida diuron, o que mais uma vez, e tendo em conta o já explicado, se justifica pela impossibilidade de utilizar soluções inicialmente mais concentradas.

**Tabela 3.10-** Parâmetros das isotérmicas de adsorção de MCPA e Diuron nos adsorventes PET-8300, PAN-8960 e PET-PAN-1-1-81200

Pesticidas	Adsorventes	$n_{max}$	$n_{mL}$	$K_L$	$K_F$	$n_F$
		/mmolg <sup>-1</sup>	/mmolg <sup>-1</sup>	/dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup>	/mmolg <sup>-1</sup> [dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ] <sup>1/n<sub>F</sub></sup>	
MCPA	PET-8300	1.65	1.67	78.8	1.83	7.5
	PAN-8960	1.19	1.18	11.9	1.13	3.7
	PET-PAN-1-1-81200	0.95	0.93	23.4	0.89	6.6
Diuron	PET-8300	1.16	1.17	875	1.92	6.1
	PAN-8960	1.13	0.40	1326	1.94	5.7
	PET-PAN-1-1-81200	1.18	1.22	272.3	1.82	5.2

*Obs* :  $n_{max}$ - adsorção máxima da isotérmica,  $n_{mL}$ - capacidade de monocamada,  $K_L$ - constante de Langmuir e  $K_F$  e  $n_F$  – constante e expoente de Freundlich

*Análise comparativa da aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA e diuron em CA produzidos a partir de PET e PAN, amostras PET-8300, PAN-8960 e PET-PAN-1-1-81200*

Na tabela 3.10, apresentam-se os valores estimados para os diferentes parâmetros pela aplicação das equações de Langmuir e de Freundlich, relativos às isotérmicas de adsorção de MCPA e diuron em CA produzidos a partir de PET e PAN, ou sejam PET-8300, PAN-8960 e PET-PAN-1-1-81200, preparados por ativação física com CO<sub>2</sub>. São ainda apresentadas as quantidades adsorvidas máximas experimentais para todos os sistemas adsorativo-adsorvente para uma melhor compreensão dos valores estimados.

Os valores apresentados, tanto os estimados pelas equações de Langmuir e de Freundlich, como os obtidos nas isotérmicas experimentais em particular nos sistemas envolvendo os pesticidas MCPA e diuron, vão de encontro aos resultados estruturais, obtidos por análise das isotérmicas de nitrogénio a 77 K, apresentados na tabela 3.3. As amostras com maior A<sub>BET</sub> apresentam um melhor desempenho na adsorção desses adsorativos a partir da fase líquida. Pelo contrário, observa-se na tabela 3.3, no que se refere ao MCPA, apesar do PET-8300 apresentar valores inferiores de A<sub>BET</sub> e V<sub>s</sub>, com valores de A<sub>BET</sub> na ordem dos 995 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, este CA mostra uma capacidade adsorativa bastante superior quando a gama de concentrações de equilíbrio é também mais elevada. Assim, um volume poroso na ordem de 0.32 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e um L<sub>o</sub> de 1.10 nm, permite verificar que a disponibilidade dos poros da amostra ao pesticida, é argumento suficiente para justificar o seu bom desempenho.

Verifica-se também na tabela 3.3, que a amostra PET-PAN-1-1-81200 com maior área superficial aparente, na ordem de 1117 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e um volume poroso de 0.50 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, apresenta o melhor desempenho na adsorção do pesticida diuron, a partir da fase líquida.

Enquanto, o PAN-8960 com uma A<sub>BET</sub> na ordem de 1050 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e V<sub>s</sub> de 0.45 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e tamanho do poro de 0.96 nm, permitem compreender em parte o desempenho inferior na adsorção destes pesticidas. No entanto, com a ressalva que nenhum destes valores compromete um desempenho muito interessante também destas amostras ativadas fisicamente

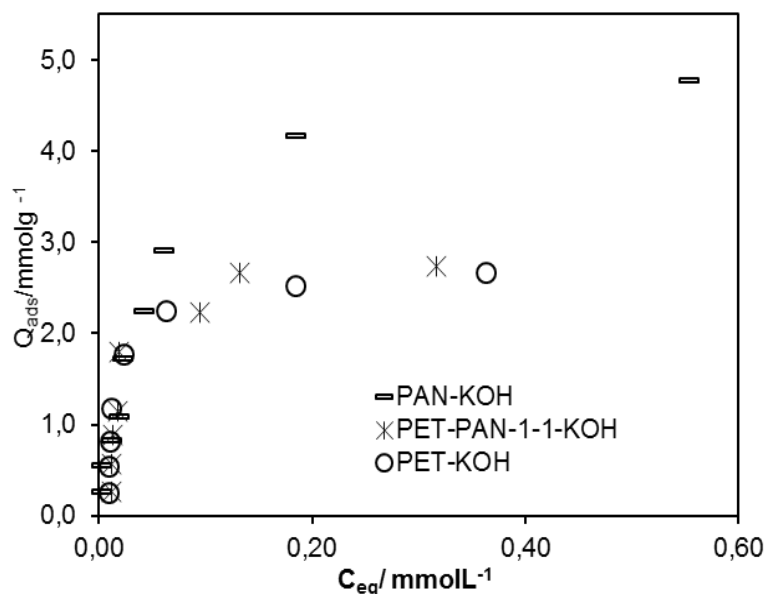
te, em particular a que resulta de uma mistura de dois precursores sintéticos, PET e PAN. Os resultados mostram ainda que a natureza básica destas amostras parece contribuir para um melhor desempenho das mesmas, em particular o valor de 9.1 da amostra PET-8300, surge associado a uma maior quantidade adsorvida.

### **3.6.2. Isotérmicas de adsorção de pesticidas em CA preparados por ativação química**

#### **3.6.2.1 Precursores sintéticos**

*Isotérmicas de adsorção de MCPA em CA produzidos a partir do PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente com KOH*

Os CA ativados quimicamente, com recurso ao KOH, foram testados na remoção de MCPA, podendo as suas isotérmicas de adsorção ser observadas na figura 3.32. Os CA avaliados mostram diferentes comportamentos, nomeadamente no que toca à quantidade máxima adsorvida. Enquanto a amostra PAN-KOH, apresenta valores elevados, na ordem de  $5.11 \text{ mmol g}^{-1}$ , as outras amostras apresentam, valores mais baixos, mas relativamente semelhantes. A sequência em termos de capacidade de adsorção é PAN-KOH >>> PET-PAN-1-1-KOH > PET-KOH. As isotérmicas apresentam todas a mesma forma, mostrando já elevada capacidade de adsorção a concentrações de equilíbrio bastante baixas. Na gama de concentrações mais elevadas as isotérmicas apresentam uma tendência para estabilizar, formando-se um patamar.



**Figura 3.32-** Isotérmicas de adsorção de MCPA em CA preparados a partir de PET, PAN e PET-PAN, ativados quimicamente com KOH, a 298 K.

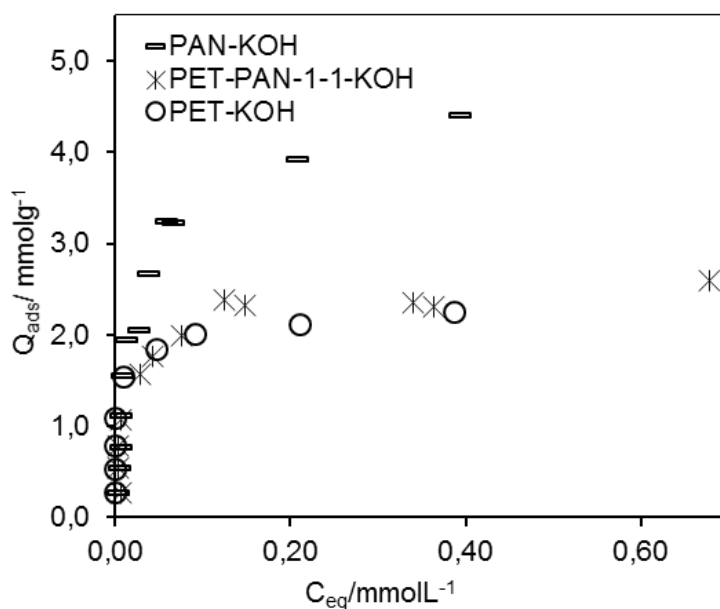
*Aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA em CA produzidos a partir do PET e PAN, amostras PAN-KOH, PET-KOH e PET-PAN-KOH-1-1*

Numa segunda fase, estas isotérmicas experimentais foram analisadas recorrendo aos modelos de Langmuir e de Freundlich, que são amplamente utilizados para descrever sistemas de adsorção a partir da fase líquida.

Os parâmetros calculados através destas equações são apresentados na tabela 3.11, assim como o valor experimental para a quantidade máxima adsorvida, para cada sistema. Os valores estimados, nomeadamente  $n_{mL}$  e  $K_F$ , relacionados com a quantidade adsorvida, seguem a mesma sequência observada nas isotérmicas experimentais, com valores entre 2.84 e 5.10 para  $n_{mL}$ , e 6.55 e 9.01 para  $K_F$ . Os valores de  $n_F$ , indicadores do grau de heterogeneidade das amostras adsorventes, mostram valores na gama 1.39 a 1.75, o reflete alguma heterogeneidade, típica deste tipo de adsorventes. Relativamente à afinidade deste adsorvivo para com os adsorventes estudados, observam-se valores que justificam a aplicação destes materiais de carbono neste domínio.

### Isotérmicas de adsorção de 2,4-D em CA produzidos a partir de PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente com KOH

Os CA quimicamente, com o recurso ao KOH, quando em contacto com o pesticida 2,4-D em fase líquida, exibiram comportamentos geralmente idênticos aos do MCPA. Dessa forma, os CA submetidos a adsorção do 2,4-D, apresentam a mesma sequência relativamente à capacidade de adsorção PAN-KOH >>> PET-PAN-1-1-KOH > PET-KOH, numa sequência de valores 4.41, 2.59 e 2.45 mmol g<sup>-1</sup>, respetivamente. Neste caso, os CA apresentam logo uma elevada capacidade de adsorção mesmo numa gama de concentrações de equilíbrio bastante baixa, ainda inferior 0.05 mmol L<sup>-1</sup>. No caso deste conjunto de amostras, as duas que apresentam desempenhos semelhantes, PET-PAN-1-1-KOH e PET-KOH, figura 3.33, mostram um patamar para concentrações superiores a 0.2 mmol L<sup>-1</sup>. Pelo contrário, no caso da amostra PAN-KOH a mesma parece ainda não ter atingido a quantidade máxima de adsorção, perspetivando-se ainda um acréscimo desse parâmetro, podendo atingir valores superiores a 5.0 mmol g<sup>-1</sup>.

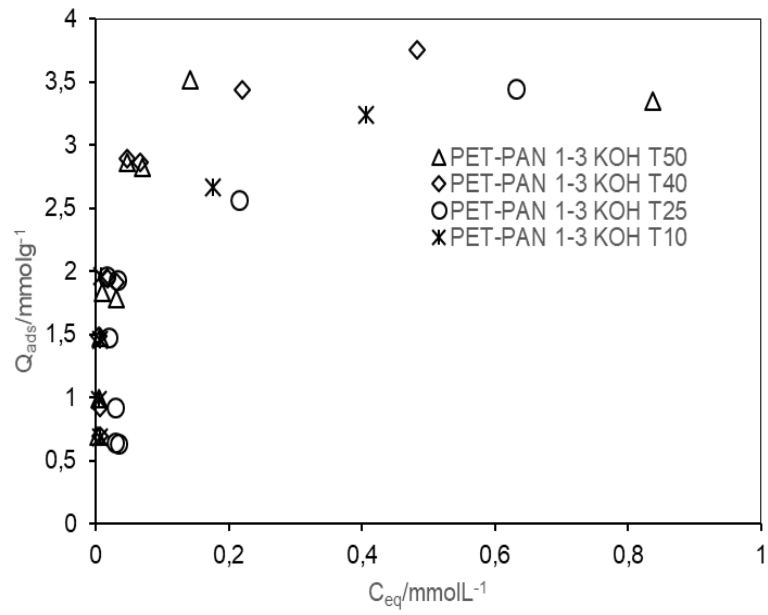


**Figura 3.33-** Isotérmicas de adsorção de 2,4-D, a 298 K, em CA preparados a partir do PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente, com KOH.

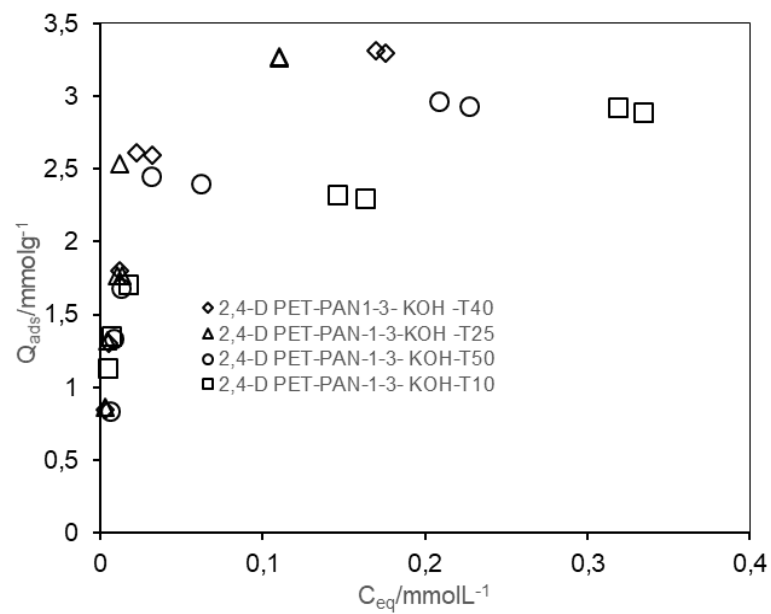
*Aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de 2,4-D em CA produzidos a partir do PET e PAN, amostras PAN-KOH, PET-KOH e PET-PAN-1-1-KOH*

A aplicação das equações de Langmuir e de Freundlich a este conjunto de isotérmicas experimentais, mostra também bons ajustes. Os parâmetros calculados através destas equações surgem na tabela 3.11, assim como o valor experimental para a quantidade máxima adsorvida, para cada sistema. Os valores estimados, nomeadamente  $n_{mL}$  e  $K_F$ , relacionados com a quantidade adsorvida, seguem a mesma sequência observada nas isotérmicas experimentais, com valores entre 2.50 e 4.60 para  $n_{mL}$ , e 2.65 e 12.58 para  $K_F$ , respetivamente. Numa comparação destes parâmetros, com os estimados para os sistemas anteriores, envolvendo o MCPA, e tendo em conta os ajustes realizados, percebe-se uma maior coerência dentro de cada par pesticida-adsorventes, e mesmo quando a análise passa a incluir os diferentes pares pesticidas-adsorvente, quando consideramos a equação de Langmuir. Assim, podemos considerar que na gama de concentrações de equilíbrio estudadas, o modelo de Langmuir parece apresentar vantagem, e por isso ser o mais adequado, à interpretação dos resultados experimentais. Os valores de  $n_F$ , indicadores do grau de heterogeneidade destes adsorventes, mostram valores na gama 1.73 e 5.08, que refletem uma maior heterogeneidade para estas amostras, quando submetidas à adsorção de 2,4-D a partir da fase aquosa. Este facto, é também uma evidência e consequência de um ajuste menos conseguido à equação de Freundlich. Relativamente ao parâmetro da equação de Langmuir,  $K_L$ , que mede a afinidade deste adsorvivo para com os adsorventes estudados, observam-se valores que justificam a aplicação destes materiais de carbono neste domínio. Apesar do exposto, o conjunto de valores de todos os parâmetros voltam a confirmar, de uma forma muito clara, o potencial das amostras preparadas na adsorção deste pesticida.

No decorrer deste trabalho a influência da temperatura nas capacidades adsorvivas nos vários sistemas foi também averiguada. Nas figuras 3.34 e 3.35 apresentam a adsorção do MCPA e do 2,4-D no AC PET-PAN1-3-KOH, num intervalo de temperaturas que variou entre 10 e 50 °C. A temperatura não parece um fator determinante nas capacidades adsorvivas destes pesticidas.



**Figura 3.34-** Efeito da temperatura nas capacidades adsorptivas dos CA face ao MCPA.



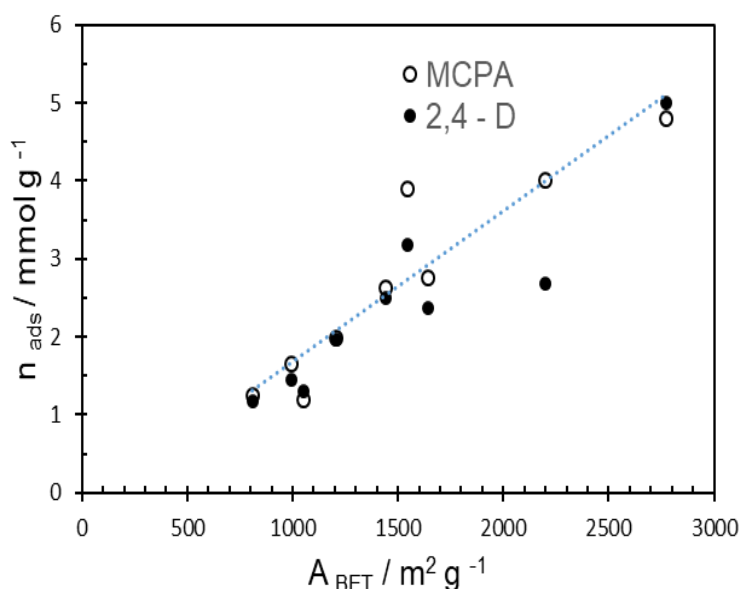
**Figura 3.35-** Efeito da temperatura nas capacidades adsorptivas dos CA face ao 2,4-D.



No entanto, no que se refere quer ao MCPA, quer ao 2,4-D o processo de adsorção parece ser essencialmente endotérmico. Um aumento da temperatura provoca uma diminuição da viscosidade da solução e favorece a difusão das moléculas do adsorativo, o que promove um aumento da capacidade adsortiva dos CA.

Uma comparação global entre as quantidades de MCPA e 2,4-D adsorvidas nos diferentes CA, permite aferir que de uma maneira geral, quanto mais elevada for a  $A_{BET}$  do CA, maior é a sua capacidade de adsorção, como apresentado na figura 3.36. Na realidade, as quantidades adsorvidas quer do MCPA, quer do 2,4-D tendem a variar de forma proporcionalmente direta ao aumento da área superficial aparente do CA utilizado.

Esta relação também se verificou ser diretamente proporcional ao volume poroso total e ao volume dos microporos mais estreitos. Esta correlação permite aferir que os CA não apresentam poros estreitos que tenham uma função limitante face à adsorção dos pesticidas em estudo.



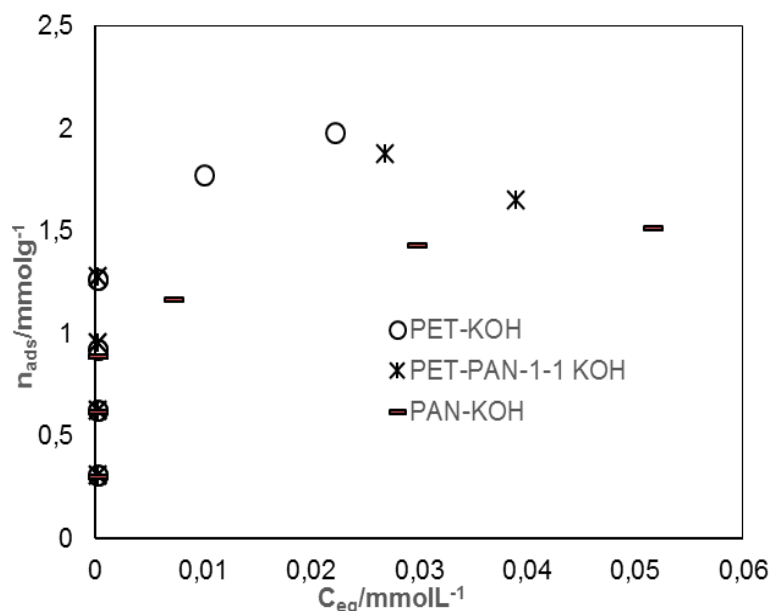
**Figura 3.36-** Capacidade adsortiva dos vários CA em função da respetiva área superficial aparente.

*Isotérmicas de adsorção de diuron em CA produzidos a partir de PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente, com KOH*

A adsorção de diuron pelas amostras preparadas por ativação química com KOH mostram capacidades de adsorção, figura 3.37, bastante inferiores aos revelados pelos pesticidas já testados, MCPA e 2,4-D. No entanto, uma análise mais detalhada mostra que as quantidades adsorvidas são inferiores, mas quando essa análise tem em conta as concentrações de equilíbrio correspondentes, que são também inferiores, esses valores não se mostram tão menos interessantes quanto as primeiras.

Voltando às isotérmicas experimentais, as diferenças relativas de quantidades adsorvidas, entre as diferentes amostras, não é tão significativa como nos casos anteriores. Assim, os valores máximos observados são  $1.53 \text{ mmol g}^{-1}$ ,  $1.89 \text{ mmol g}^{-1}$  e  $1.99 \text{ mmol g}^{-1}$ , respetivamente para PAN-KOH, PET-PAN-1-1-KOH e PET-KOH.

Obviamente, isto é explicado pelo facto dos pontos experimentais se encontrarem numa gama de concentrações de equilíbrio inferior, resultado da baixa solubilidade, deste composto, em fase aquosa.



**Figura 3.37-** Isotérmicas de adsorção de diuron em CA preparados a partir de PET, PAN e PET-PAN, ativadas quimicamente com KOH, a 298 K.

*Aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de diuron em CA produzidos a partir do PET e PAN, amostras PAN-KOH, PET-KOH e PET-PAN-KOH-1-1*

Um aspeto que ressalta da análise da tabela 3.11 é a existência de valores de  $K_L$  muito elevados, isto é, uma afinidade aparentemente muito superior aos sistemas atrás analisados, o que obviamente pode ser justificado pela gama de concentrações de equilíbrio ser inferior à abrangida pelos sistemas já referidos. Logo, esses valores de  $K_L$  foram estimados com base em valores experimentais que se encontram na zona que maximiza o potencial de adsorção, nomeadamente a parte inicial das isotérmicas.

Os valores de  $n_F$  refletem uma heterogeneidade superior para estas amostras na presença do diuron, o que mais uma vez, e tendo em conta o já explicado, se justifica pela impossibilidade de trabalhar com concentrações mais elevadas.

**Tabela 3.11-** Parâmetros das isotérmicas de adsorção de MCPA, Diuron e 2,4-D nos adsorventes PET-KOH, PET-PAN-1-1-KOH e PAN-KOH

Pesticidas	Adsorventes	$n_{max}$ /mmolg <sup>-1</sup>	$n_{mL}$ /mmolg <sup>-1</sup>	$K_L$ /dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup>	$K_F$ /mmolg <sup>-1</sup> [dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ] <sup>1/n<sub>F</sub></sup>	$n_F$
<b>MCPA</b>	PET-KOH	2.70	2.84	32.9	6.55	1.6
	PET-PAN-1-1-KOH	2.76	3.31	16.2	8.65	1.4
	PAN-KOH	5.11	5.10	24.2	9.01	1.8
<b>2,4-D</b>	PET-KOH	2.45	2.50	57.2	2.65	5.1
	PET-PAN-1-1-KOH	2.59	2.78	19.0	2.87	3.8
	PAN-KOH	4.41	4.60	30.6	12.58	1.7
<b>Diuron</b>	PET-KOH	1.98	2.18	416.5	3.29	7.5
	PET-PAN-1-1-KOH	1.88	1.76	1133.8	3.69	4.7
	PAN-KOH	1.53	1.62	294.6	2.33	7.0

*Obs :*  $n_{max}$ - adsorção máxima da isotérmica,  $n_{mL}$ - capacidade de monocamada,  $K_L$ - constante de Langmuir e  $K_F$  e  $n_F$  – constante e expoente de Freundlich

*Análise Comparativa da aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA, diuron e 2,4-D em CA produzidos a partir do PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente, com KOH*

Na tabela seguinte 3.11, reuniram-se todos os valores estimados para os diferentes parâmetros resultantes da aplicação das equações de Langmuir e de Freundlich, relativos às isotérmicas de adsorção de MCPA, diuron e 2,4-D em CA produzidos a partir do PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente com KOH. São ainda apresentadas as quantidades adsorvidas máximas experimentais para todos os sistemas adsorvivo-adsorvente para uma melhor compreensão dos valores estimados.

Os valores apresentados, tanto os estimados pelas equações de Langmuir e de Freundlich, como os obtidos nas isotérmicas experimentais em particular nos sistemas envolvendo os pesticidas MCPA e 2,4-D, vão de encontro aos resultados estruturais, obtidos por análise das isotérmicas de nitrogénio, a 77 K, apresentados na tabela 3.5. As amostras com maior  $A_{BET}$ , apresentam um melhor desempenho na adsorção desses adsorvivos a partir da fase líquida. Em particular a amostra PAN-KOH, com valores de  $A_{BET}$  na ordem dos  $2828 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , mostra uma capacidade adsorviva bastante superior quando a gama de concentrações de equilíbrio é também mais elevada. Assim, um volume poroso superior na ordem de  $1.38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e um tamanho médio de poro de  $1.58 \text{ nm}$ , são argumentos suficientes para justificar um tão bom desempenho desta amostra.

Enquanto os valores de  $A_{BET}$  na ordem de  $1651$  e  $1439 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e volume poroso  $0.71$  e  $0.85 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , para o PET-PAN-1-1-KOH e PET-KOH, respetivamente, permitem compreender os desempenhos inferiores na adsorção destes pesticidas. No entanto, com a ressalva que nenhum destes valores compromete um desempenho muito interessante destas amostras ativadas quimicamente, em particular a que resulta de uma mistura de dois precursores sintéticos, PET e PAN. Os resultados mostram ainda que a natureza básica destas amostras parece contribuir para um melhor desempenho das mesmas, em particular o valor de  $9.32$  da amostra PAN-KOH, surge associado a uma maior quantidade adsorvida.

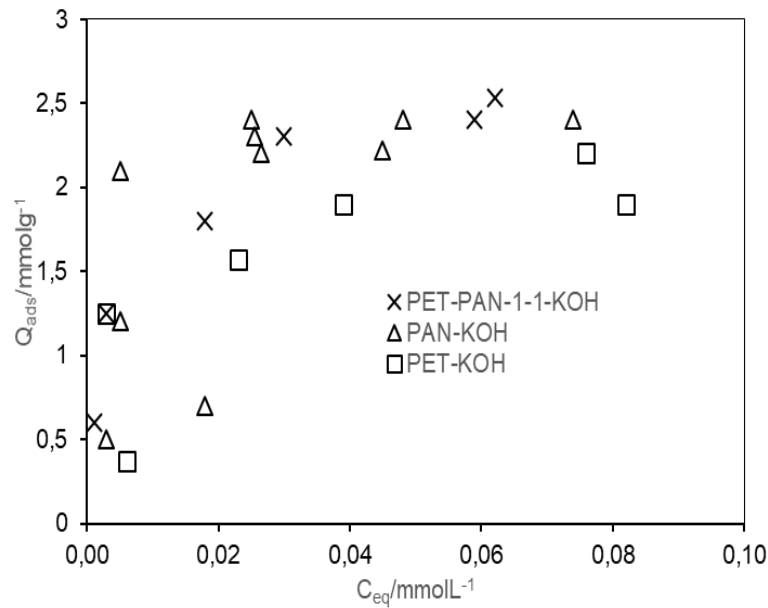
*Isotérmicas de adsorção de atrazina em CA produzidos a partir de PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente, com KOH*

A adsorção de atrazina pelas amostras preparadas por ativação química com KOH mostram capacidades de adsorção, figura 3.38, bastante inferiores aos revelados pelos pesticidas MCPA e 2,4-D. No entanto, uma análise mais detalhada mostra que as quantidades adsorvidas foram determinadas para valores de concentrações de equilíbrio muito baixas. A possibilidade de saturação destes CA, para concentrações de equilíbrio superiores, permitiria avaliar com mais rigor as capacidades adsorptivas face a este pesticida. Das isotérmicas obtidas salienta-se uma maior dispersão dos vários pontos representativos das quantidades adsorvidas às várias concentrações de equilíbrio. A adsorção da atrazina foi efetuada num meio relativamente neutro, este pode ser um ponto desfavorável, face às capacidades adsorptivas de CA que são preferencialmente básicos.

Voltando às isotérmicas experimentais, as diferenças relativas de quantidades adsorvidas, entre as diferentes amostras, não é tão significativa como nos casos anteriores. Assim, os valores máximos observados são  $2.51 \text{ mmol g}^{-1}$ ,  $2.32 \text{ mmol g}^{-1}$  e  $1.94 \text{ mmol g}^{-1}$ , respetivamente para PAN-KOH, PET-PAN-1-1-KOH e PET-KOH.

Obviamente, isto é explicado pelo facto dos pontos experimentais se encontrarem numa gama de concentrações de equilíbrio inferior, resultado da baixa solubilidade, deste pesticida, em fase aquosa. Daqui se depreende que a difusão do pesticida em solução é o fator limitante, até porque em alguns ensaios preliminares, o aumento do tempo de contato entre adsorptivo-adsorvente aumentava ligeiramente a quantidade adsorvida.

Ainda de referir que as isotérmicas experimentais foram adquiridas em condições ideais, já referidas, que resultam de uma experiência acumulada no grupo de trabalho onde decorreu esta investigação, principalmente no que se refere à avaliação da influência do pH do meio, ou seja, pH = 3.0 para o MCPA e 2,4-D, e pH = 7.0 para o diuron e a atrazina, à temperatura ambiente.

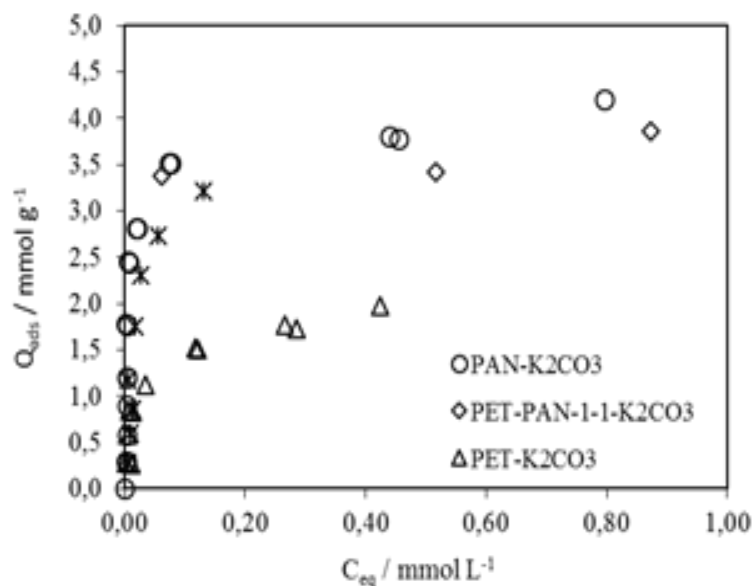


**Figura 3.38-** Isotérmicas de adsorção de atrazina em CA preparados a partir de PET, PAN e PET-PAN, ativadas quimicamente com KOH, a 298 K.

*Isotérmicas de adsorção de MCPA em CA produzidos a partir do PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente, com  $K_2CO_3$*

Os CA ativados quimicamente com recurso ao  $K_2CO_3$  foram testados na remoção de MCPA, podendo as suas isotérmicas de adsorção ser observadas na figura 3.39. Os CA avaliados mostram diferentes comportamentos, nomeadamente no que toca à quantidade máxima adsorvida.

Enquanto a amostra PAN- $K_2CO_3$ , apresenta valores ligeiramente mais elevados, na ordem de  $4.19 \text{ mmol g}^{-1}$ , seguida de PET-PAN-1-1- $K_2CO_3$ , com  $3.86 \text{ mmol L}^{-1}$ . A sequência em termos de capacidade de adsorção é PAN- $K_2CO_3 > \text{PET-PAN-1-1-}K_2CO_3 > \text{PET-}K_2CO_3$ . As isotérmicas apresentam todas a mesma forma, mostrando já elevada capacidade de adsorção a concentrações de equilíbrio bastante baixas. Na gama de concentrações mais elevadas as isotérmicas apresentam uma tendência de incremento da quantidade adsorvida, não sendo ainda clara a formação de um patamar.



**Figura 3.39-** Isotérmicas de adsorção de MCPA, a 298 K, em CA preparados a partir de PET, PAN e PET-PAN, ativados quimicamente com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

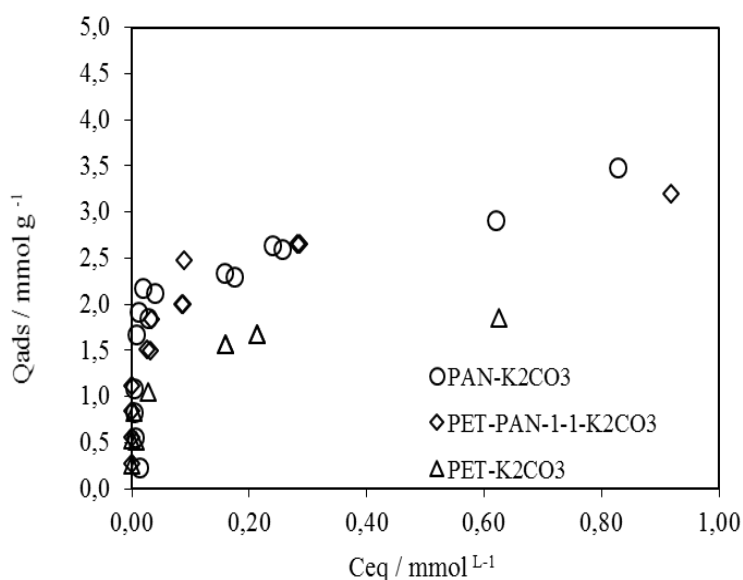
*Aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA em CA produzidos a partir do PET e PAN, amostras PAN-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PET-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e PET-PAN-1-1-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

Numa segunda fase, estas isotérmicas experimentais foram analisadas recorrendo aos modelos de Langmuir e de Freundlich, que são amplamente utilizados para descrever sistemas de adsorção a partir da fase líquida.

Os parâmetros calculados através destas equações são apresentados na tabela 3.12, assim como o valor experimental para a quantidade máxima adsorvida, para cada sistema. Os valores estimados, nomeadamente  $n_{mL}$  e  $K_F$ , relacionados com a quantidade adsorvida, seguem a mesma sequência observada nas isotérmicas experimentais, com valores entre 2.05 e 4.17 para  $n_{mL}$ , e 2.44 e 4.14 para  $K_F$ , respetivamente. Os valores de  $n_F$ , indicadores do grau de heterogeneidade das amostras adsorventes, mostram valores na gama 3.2 e 4.8 que refletem alguma heterogeneidade, típica deste tipo de adsorventes. Relativamente à afinidade deste adsorativo para com os adsorventes estudados, observam-se valores muito interessantes, em particular com a amostra preparada a partir de PAN, a alcançar o valor mais elevado.

*Isotérmicas de adsorção de 2,4-D em CA produzidos a partir de PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

Os CA quimicamente com o recurso ao K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> quando em contacto com o pesticida 2,4-D em fase líquida, exibiram comportamentos geralmente idênticos aos observados com os de MCPA, em termos de sequenciação de quantidades adsorvidas, figura 3.40. Assim, os CA submetidos a adsorção do 2,4-D, apresentam a sequência PAN-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > PET-PAN-1-1-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> >> PET-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, alcançando quantidades adsorvidas de 3.48, 3.20 e 1.95 mmol g<sup>-1</sup>, respetivamente. Neste caso, os CA apresentam quantidades máximas adsorvidas inferiores relativamente ao MCPA, no entanto, caracterizam-se por uma elevada capacidade de adsorção mesmo numa gama de concentrações de equilíbrio bastante baixa. Neste conjunto de amostras, apenas no PET-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, surge um patamar para concentrações superiores a 0.2 mmol L<sup>-1</sup>. Pelo contrário, nas outras amostras a quantidade de adsorção máxima, não parece ter estabilizado e por isso é passível de um acréscimo para valores superiores a 3.5 mmol g<sup>-1</sup>.



**Figura 3.40-** Isotérmicas de adsorção de 2,4-D em CA preparados a partir do PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a 298 K.

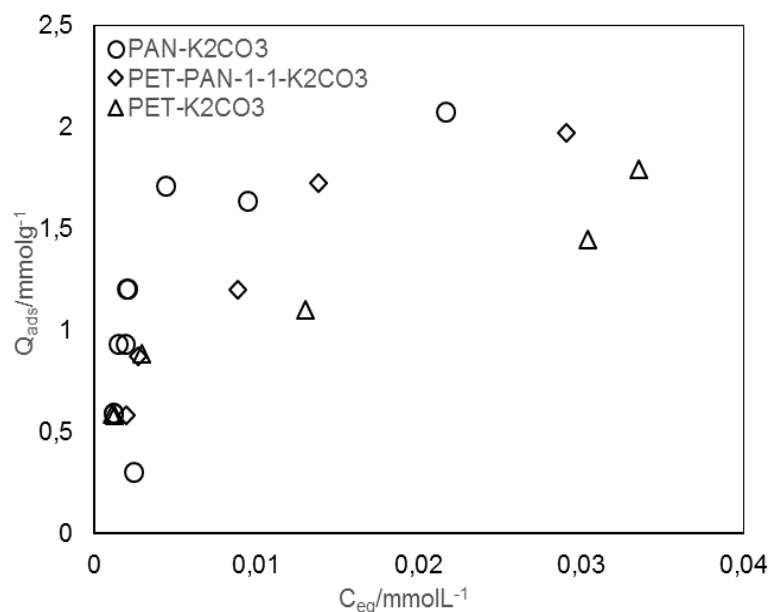


*Aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de 2,4-D nos CA, PAN-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PET- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e PET-PAN-1-1- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

A aplicação das equações de Langmuir e de Freundlich a este conjunto de isotérmicas experimentais, mostra também bons ajustes. Os vários parâmetros calculados surgem na tabela 3.12, assim como o valor experimental para a quantidade máxima adsorvida, para cada sistema. Os valores estimados, nomeadamente  $n_{mL}$  e  $K_F$ , relacionados com a quantidade adsorvida, seguem a mesma sequência observada nas isotérmicas experimentais, com valores entre 1.99 e 2.91 para  $n_{mL}$ , e 2.12 e 3.33 para  $K_F$ , respetivamente. Da comparação destes valores, com os estimados para os sistemas anteriores, envolvendo o MCPA, e tendo em conta os ajustes realizados, percebe-se também uma coerência dentro de cada par pesticida-adsorventes, e mesmo quando a análise passa a incluir os diferentes pares pesticidas-adsorvente, quando consideramos a equação de Langmuir. No entanto, no caso das amostras com maior capacidade de adsorção, e tendo em conta o perfil das isotérmicas experimentais, tudo aponta para que o modelo de Freundlich seja o que melhor explique os resultados. Os valores de  $n_F$ , mostram valores na gama 4.7 a 5.9, que refletem uma maior heterogeneidade para estas amostras, quando submetidas à adsorção de 2,4-D a partir da fase aquosa. Relativamente ao parâmetro  $K_L$ , que é característico da afinidade deste adsorvente para com os adsorventes estudados, observam-se valores que justificam a aplicação destes materiais de carbono neste domínio. Em suma, o conjunto de valores de todos os parâmetros voltam a confirmar o potencial das amostras preparadas na adsorção deste pesticida.

*Isotérmicas de adsorção de diuron em CA produzidos a partir de PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

A adsorção de diuron pelas amostras preparadas por ativação química, com  $K_2CO_3$ , é a menos conseguida, apesar da análise destes resultados necessitar de uma correlação com a gama de concentrações de equilíbrio, que são também inferiores. Daqui se depreende que, esses valores não se mostram tão menos interessantes quanto os primeiros, figura 3.41.



**Figura 3.41-** Isotérmicas de adsorção de diuron em CA preparados a partir de PET, PAN e PET-PAN, ativadas quimicamente com  $K_2CO_3$ , a 298 K.

Não é de estranhar que nas isotérmicas experimentais, as diferenças relativas de quantidades adsorvidas, entre os CA, não é tão significativa como nos casos anteriores. Os valores máximos adsorvidos surgem no intervalo restrito entre 1.80 e 2.1  $\text{mmol g}^{-1}$ . Obviamente, isto é explicado pelo facto dos pontos experimentais se encontrarem numa gama de concentrações de equilíbrio inferior, resultado da baixa solubilidade deste composto, em fase aquosa.

*Aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA em CA produzidos a partir do PET e PAN, amostras PAN-  $K_2CO_3$ , PET-  $K_2CO_3$  e PET-PAN-1-1-  $K_2CO_3$*

Um aspeto que ressalta da análise da tabela 3.12 é a existência de valores de  $K_L$  muito elevados, isto é, uma afinidade aparentemente muito superior aos sistemas atrás analisados, o que obviamente pode ser justificado pela gama de concentrações de equilíbrio ser inferior à abrangida pelos sistemas que incluem o MCPA ou o 2,4-D. Como já referido anteriormente, os valores de  $K_L$  foram estimados com base em valores experimentais que se encontram na zona que maximiza o potencial de adsorção, nomeadamente a parte inicial das isotérmicas.

Os valores de  $n_F$  refletem uma heterogeneidade superior para estas amostras na presença de pesticida diuron, o que mais uma vez, vai de encontro ao que já foi dito anteriormente.

*Análise comparativa da aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA, diuron e 2,4-D em CA produzidos a partir do PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente com  $K_2CO_3$*

Na tabela seguinte, apresentam-se os valores para os diferentes parâmetros estimados pela aplicação das equações de Langmuir e de Freundlich, relativos às isotérmicas de adsorção de MCPA, diuron e 2,4-D em CA produzidos a partir do PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente, com  $K_2CO_3$ . São ainda apresentadas as quantidades adsorvidas máximas experimentais para todos os sistemas adsorvivo-adsorvente para uma melhor compreensão dos valores estimados.

**Tabela 3.12-** Parâmetros das isotérmicas de adsorção de MCPA, Diuron e 2,4-D nos adsorventes PET- $K_2CO_3$ , PET-PAN-1-1- $K_2CO_3$  e PAN- $K_2CO_3$ .

Pesticidas	Adsorventes	$n_{max}$ /mmolg <sup>-1</sup>	$n_{mL}$ /mmolg <sup>-1</sup>	$K_L$ /dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup>	$K_F$ /mmolg <sup>-1</sup> (dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ) <sup>1/n<sub>F</sub></sup>	$n_F$
MCPA	PET- $K_2CO_3$	2.45	2.05	31.1	2.44	4.1
	PET-PAN-1-1- $K_2CO_3$	3.86	3.78	19.1	3.93	3.2
	PAN- $K_2CO_3$	4.19	4.17	85.6	4.14	4.8
2,4-D	PET- $K_2CO_3$	1.95	1.99	28.9	2.12	4.7
	PET-PAN-1-1- $K_2CO_3$	3.20	2.88	40.4	3.32	5.9
	PAN- $K_2CO_3$	3.48	2.91	27.7	3.33	5.7
Diuron	PET- $K_2CO_3$	1.80	1.76	284.1	1.77	7.2
	PET-PAN-1-1- $K_2CO_3$	1.97	1.96	196.6	1.98	7.6
	PAN- $K_2CO_3$	2.10	2.27	439.7	1.98	7.4

**Obs:**  $n_{max}$ - adsorção máxima da isotérmica,  $n_{mL}$ -capacidade de monocamada,  $K_L$ -constante de Langmuir e  $K_F$  e  $n_F$  – constante e expoente de Freundlich

Os valores apresentados, tanto os estimados pelas equações de Langmuir e de Freundlich, como os obtidos nas isotérmicas experimentais em particular nos sistemas envolvendo os pesticidas MCPA e 2,4-D, vão de encontro aos resultados estruturais, obtidos por análise das isotérmicas de nitrogénio, a 77 K, e apresentados na tabela 3.6. Os CA com maior área superficial aparente apresentam um melhor desempenho na adsorção desses adsorvivos a partir da fase líquida. Em particular a amostra PAN-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, com valores de A<sub>BET</sub> na ordem dos 2217 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, mostra uma capacidade adsorviva bastante superior, o que leva a referir que esta amostra parece ainda não ter atingido a sua capacidade máxima de adsorção, na gama de concentrações de equilíbrio estudada. Assim, um volume poroso bastante elevado, de 1.01 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, e um tamanho médio de poro de 1.21 nm, são os fundamentos para um tão bom desempenho desta amostra. O valor mais elevado de pH<sub>pcz</sub>, de 8.8, contribui também para este desempenho tão positivo.

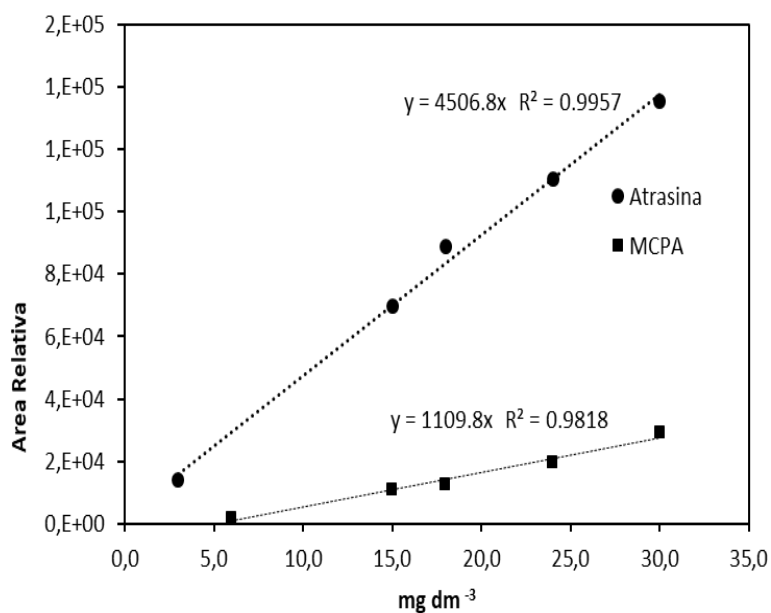
Enquanto os valores de A<sub>BET</sub> na ordem de 1536 e 1206 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e volume poroso 0.65 e 0.44 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, para as amostras PET-PAN-1-1-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e PET-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respetivamente, permitem compreender os desempenhos um pouco inferiores na adsorção destes pesticidas. No entanto, com a ressalva que nenhum destes valores compromete um desempenho muito interessante também destas amostras ativadas quimicamente, em particular a que resulta de uma mistura de dois precursores sintéticos. Os resultados mostram ainda que a natureza básica, com um pH<sub>pcz</sub> na gama de 8.2 a 8.8, destas amostras contribui também para um melhor desempenho, em particular o valor de 8.8 da amostra PAN- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, surge associado a uma maior quantidade adsorvida.

Ainda de referir que as isotérmicas experimentais foram adquiridas em condições ideais, já referidas, que resultam de uma experiência acumulada no grupo de trabalho onde decorreu esta investigação. A avaliação da influência do pH do meio, ou seja, pH = 3.0 para o MCPA e o 2,4-D e pH = 7.0 para o diuron e a atrazina, já tinha sido previamente aferida. O recurso a um sistema de agitação e temperatura (298 K) controlados são também pontos importantes na obtenção de resultados confiáveis.

*Isotérmicas de adsorção simultânea de MCPA da atrazina, a 298 K, no CA PET-8300 preparado por ativação física, com CO<sub>2</sub>*

A quantificação simultânea do MCPA e da atrazina foi efetuada com recurso ao HPLC. Para tal, após otimização de todos os parâmetros de forma a obter uma separação e quantificação eficaz dos dois pesticidas, procedeu-se à obtenção de uma reta de calibração para os dois pesticidas, quando estes se encontravam presentes na mesma solução em quantidades mássicas semelhantes, como apresentado na figura 3.42.

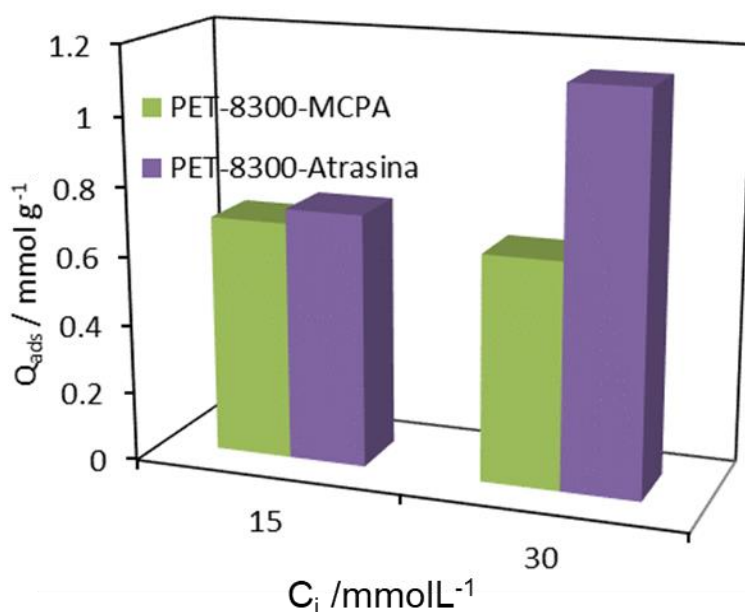
As retas de calibração para a atrazina e para o MCPA foram preparadas numa gama de concentrações até 30 mg L<sup>-1</sup>, tendo em conta a baixa solubilidade da atrazina em água a 298 K. Ensaio com outras misturas de diferentes pesticidas e numa gama mais alargada de concentrações são sem dúvida necessários para que os resultados sejam conclusivos.



**Figura 3.42-** Retas de calibração, obtidas por HPLC, para a atrazina e para o MCPA, a partir de uma solução onde os dois pesticidas se encontram misturados.

Foram efetuados apenas alguns ensaios de adsorção conjunta da atrazina e do MCPA no PET-8300, como ilustrado na figura 3.43. Quando os estudos foram efetuados a partir de soluções de quantidades máximas semelhantes dos dois pesticidas, relativamente baixas (15 ppm), o carvão ativado exibiu uma capacidade de remoção semelhante face aos dois pesticidas. Para concentrações superiores, na ordem dos 30 ppm a capacidade de adsorção da atrazina foi quase o dobro da capacidade de adsorção face ao MCPA.

De qualquer forma a capacidade de remoção do CA de qualquer um destes pesticidas diminui quando os dois se encontravam presentes na mesma solução, face aos ensaios efetuados separadamente, pondo em evidência o fator competitivo entre os dois pesticidas pelos centros ativos.



**Figura 3.43-** Quantidade de MCPA e atrazina removida pelo CA, PET-8300, quando os dois se encontram presentes na mesma solução.

### **3.7 Produção de CA a partir da serradura da Tectona Grandis**

A serradura da Tectona Grandis (Teca) usada neste trabalho é um precursor natural, com origem em Timor-Leste. A mesma foi utilizada na produção de CA isoladamente ou em combinação com dois polímeros sintéticos, ou seja, o PET e o PAN.

#### **3.7.1 Avaliação das condições de carbonização**

Durante esta fase foi avaliada a influência de alguns parâmetros tais como, dimensão dos precursores utilizados, as rampas de aquecimento e a temperatura máxima de carbonização. O rendimento do processo de carbonização da Teca variou em função da temperatura utilizada. Para uma temperatura de 1073 K, o rendimento foi de 21.6 % (Teca-C8), enquanto que, para uma temperatura de 973 K, o mesmo foi de 24 % (Teca-C7). Os rendimentos de carbonização ficaram compreendidos entre os obtidos com os polímeros sintéticos (16.9 e 42.6 % para o PET-C8 e PAN-C8, respetivamente). A designação das amostras foi atribuída, seguindo a indicação do exemplo: Teca-C7, Teca refere-se ao precursor utilizado, C refere-se a carbonização e 7 indica a temperatura da carbonização, ou seja, 700 °C.

#### **3.7.2 Avaliação do tempo de ativação a diferentes temperaturas**

A Teca foi utilizada para preparar um conjunto de CA, por ativação física com recurso ao dióxido de carbono, a 973 e 1073 K. O grau de queima obtido em função do tempo de ativação está apresentado na figura 3.44 e na tabela 3. 13. Daqui se depreende que, o grau de queima do carvão ativado é muito influenciado pela temperatura final utilizada. Para o mesmo tempo de ativação, o aumento da temperatura, provoca um aumento do grau de queima. A diminuição da quantidade de CA obtida está diretamente relacionada com a libertação de vários compostos orgânicos voláteis a temperaturas mais elevadas ou com a remoção do carbono amorfo que se encontrava no interior dos poros [30,46].

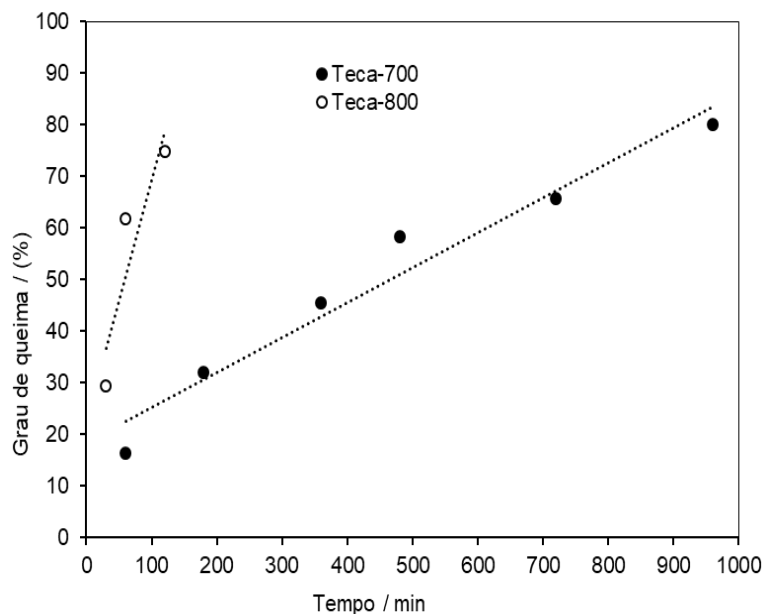
Os graus de queima dos CA preparados, a 1073 K, ficaram compreendidos entre 28.3 a 74.7 %, para o Teca-830 e para o Teca-8120. No entanto, a 973 K, os graus de queima ficaram compreendidos entre 16.3 a 65.8 %, para o Teca-760 e Teca-7720, respetivamente. Para uma temperatura de 1073 K, tempos de ativação longos conduziam ao aparecimento de cinzas e outros compostos inorgânicos, ou em casos mais extremos, à queima total do precursor. Com vista a um maior controle de processo, a temperatura de ativação de 973 K foi utilizada no decorrer deste trabalho.

Vários autores referem que os fatores que influenciam o grau de queima dos CA são essencialmente, a rampa de aquecimento, a temperatura final de ativação, o fluxo de gás inerte, o tipo de agente ativante utilizado e os tempos de ativação [31]. Assim no decorrer deste trabalho, a influência destes parâmetros nas propriedades dos CA foi também avaliada.

**Tabela 3.13-** Condições utilizadas na preparação dos CA a partir da Teca.

<b>Temperatura de ativação /K</b>	<b>Tempo de ativação /min</b>	<b>Grau de queima /% (m/m)</b>	<b>Denominação da amostra</b>
1073	30	28.3	Teca-830
	60	61.8	Teca-860
	120	74.7	Teca-8120
973	60	16.3	Teca-760
	180	32.0	Teca-7180
	360	45.4	Teca-7360
	480	58.3	Teca-7480
	720	65.8	Teca-7720
	960	78.3	Teca-7960



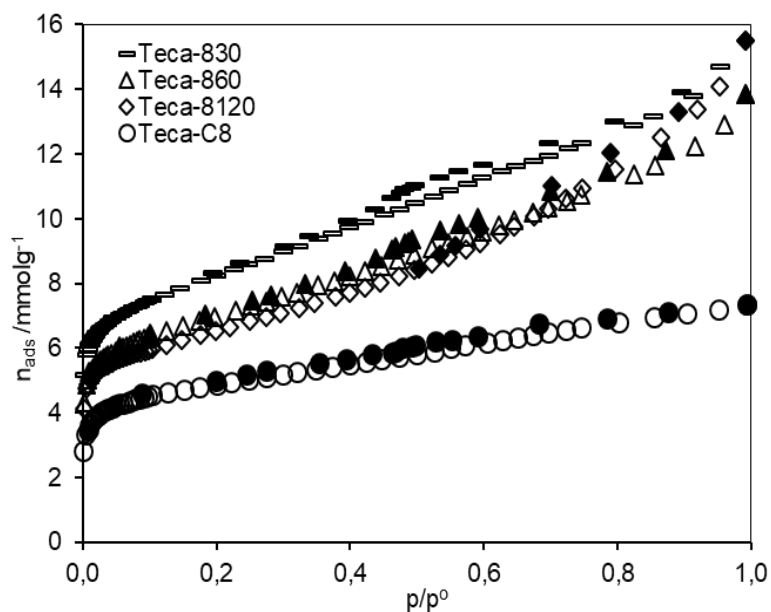


**Figura 3.44-** Grau de queima dos CA, com CO<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas.

### 3.7.3 Caracterização física dos carvões ativados

#### 3.7.3.1 Carvões ativados preparados a partir da Teca por ativação física

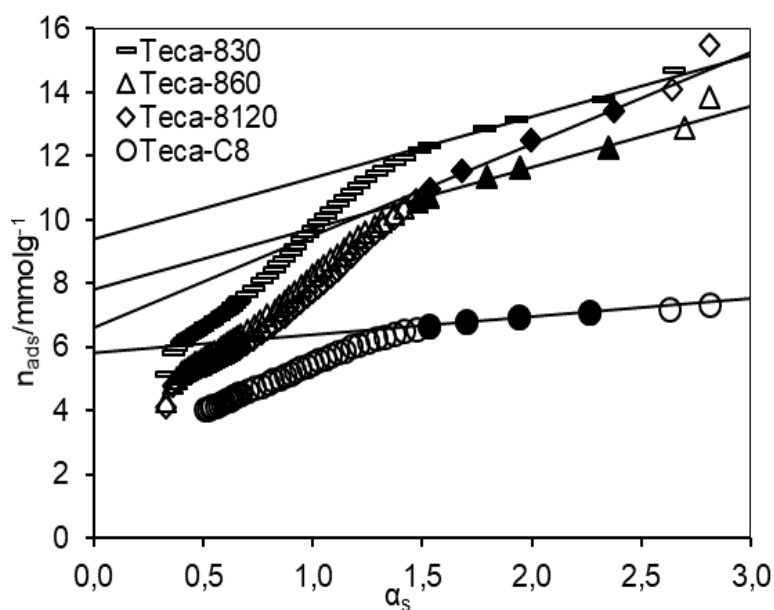
Os vários CA preparados a partir da Teca por ativação física, com CO<sub>2</sub>, foram caracterizados por adsorção de nitrogénio, a 77 K, e as isotérmicas obtidas, correspondem essencialmente ao tipo I e sendo características de CA com porosidade estreita. As mesmas estão ilustradas nas figuras 3.45 e 3.48, para os CA preparados a 1073 e 973 K, respetivamente. As isotérmicas de adsorção de nitrogénio foram analisadas com recurso aos métodos BET,  $\alpha_s$  e DR e os resultados estão incluídos na tabela 3.14, e as respetivas representações gráficas estão incluídas nas figuras 3.46, 3.47 e 3.49 e 3.50 para os CA preparados a 1073 e 973 K, respetivamente.



**Figura 3.45-** Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub>, a 77 K, obtidas nos carvões ativados preparados a partir de Teca, ativada fisicamente, a 1073 K.

As isotérmicas obtidas, nos CA preparados a 1073 K, apresentam uma curvatura bastante aberta, com a inclinação considerável até pressões relativas elevadas. A forma das isotérmicas é característica de preenchimento sucessivo de poros, o que permite inferir que a ativação física da serradura de Teca, com CO<sub>2</sub>, a 1073 K, possibilita a obtenção de CA com estruturas porosas bem desenvolvidas. Esta forma das isotérmicas é característica de CA que tem uma A<sub>s</sub> elevada. No entanto, a representação  $\alpha_s$ , figura 3.46, mostrou alguma dispersão dos pontos e por esse motivo não foi utilizada no cálculo do V<sub>s</sub>, nem da A<sub>s</sub>. Em algumas amostras, o volume total foi calculado a partir da quantidade de nitrogénio adsorvido a  $p/p^0 = 0.95$ .

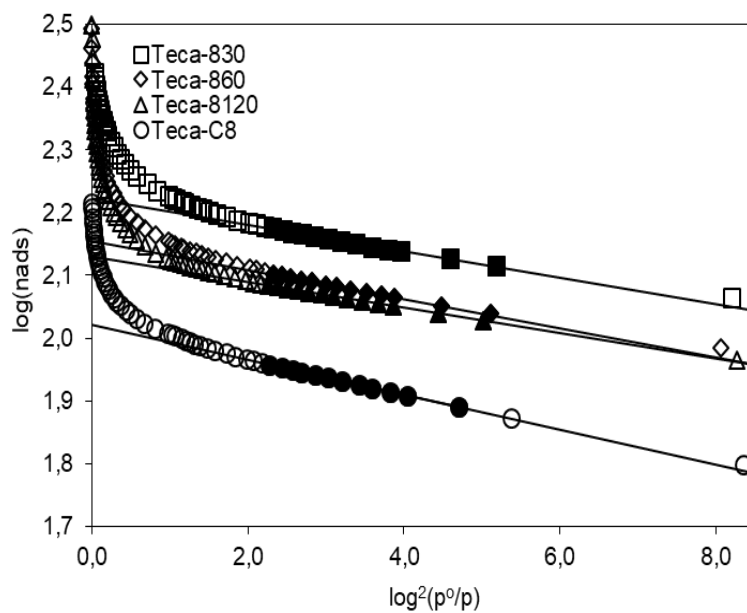
Como já foi referido anteriormente, a equação DR é aplicada essencialmente na região de preenchimento dos microporos estreitos. E na figura 3.47, a representação gráfica apresenta uma boa zona de linearidade, o que permitiu calcular o tamanho médio dos poros, sendo que os mesmos variam entre 1.13 a 1.29 nm.



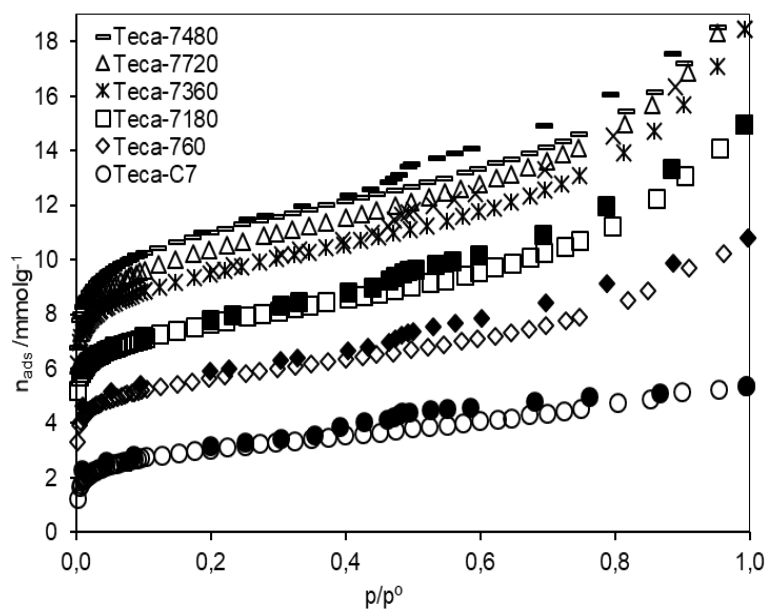
**Figura 3.46-** Representação  $\alpha_s$  da adsorção de  $N_2$ , a 77 K, nos CA preparados a partir de Teca ativada fisicamente, a 1073 K.

Na série dos CA, preparados a 1073 K, verificou-se que, à medida que o grau de queima aumenta, a  $A_{BET}$  diminui ligeiramente, o volume total, calculado a partir da quantidade de nitrogénio adsorvida, a  $p/p^0 = 0.95$ , diminui e que o tamanho médio dos poros sofreu uma pequena alteração, como apresentado na tabela 3.14.

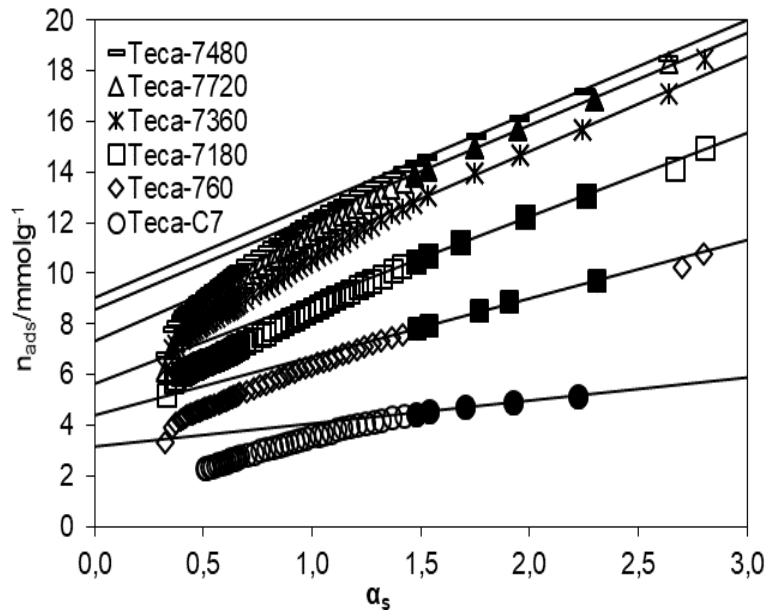
Na série dos CA, preparados a 973 K, à medida que aumentamos o tempo de ativação, a  $A_{BET}$ , o volume total dos poros e o volume microporoso aumentaram também, atingindo um máximo para um tempo de ativação 480 min. A amostra Teca-7480 apresentou uma  $A_{BET}$ ,  $V_s$  e  $V_o$  de  $910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $0.64 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e  $0.23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respetivamente. Para tempos de ativação superiores (720 min.) o grau de queima continuou a aumentar, mas os parâmetros texturais sofreram um decréscimo. O tamanho médio dos poros, determinado a partir da representação DR (figura 3.50) aumentou entre o Teca7180 e Teca7720 de 1.08 até 1.70 nm. No entanto, o Teca-7720 exibiu um  $L_o$  muito superior, indicando a presença de uma oxidação excessiva do precursor. Com base nos resultados obtidos, os trabalhos posteriores foram efetuados a uma temperatura de 973 K.



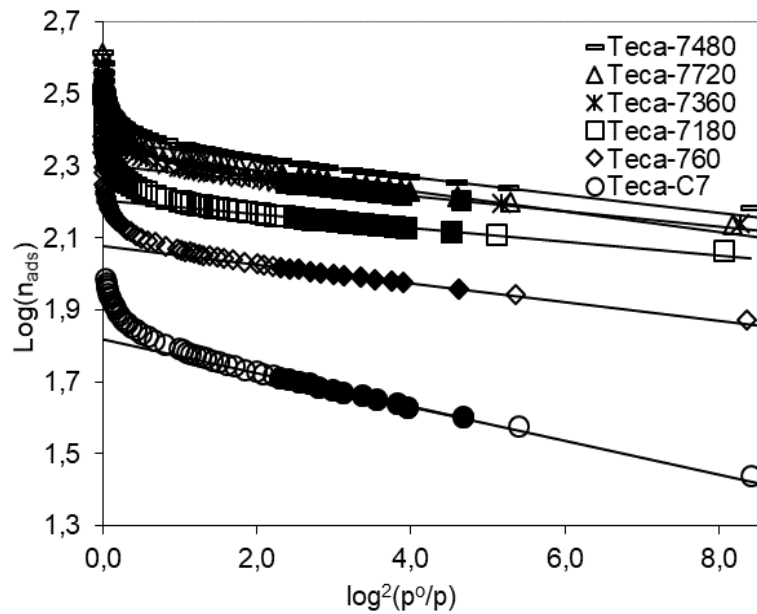
**Figura 3.47-** Representação DR de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K, nos carvões ativados, preparados a partir de Teca ativada fisicamente, a 1073 K.



**Figura 3.48-** Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub>, a 77 K, obtidas nos CA preparados a partir de Teca, ativada fisicamente, a 973 K.



**Figura 3.49-** Representação  $\alpha_s$  de adsorção de  $N_2$  a 77 K, obtidas nos CA preparados a partir de Teca, ativada fisicamente, a 973 K.



**Figura 3.50-** Representação DR de adsorção de  $N_2$  a 77 K, obtidas nos CA preparados a partir de Teca, ativada fisicamente, a 973 K.

**Tabela 3.14-** Parâmetros estruturais dos carvões ativados obtidos por ativação física da Teca a 973 e 1073 K com diferentes tempos de ativação.

Amostra	G.Q. /%	A <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	V <sub>0.95</sub> /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	DR		
				V <sub>o</sub> /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	E <sub>o</sub> /kJmol <sup>-1</sup>	L <sub>o</sub> /nm
Teca-C7	24	253	0.18	0.07	--	--
Teca-760	16.3	465	0.35	0.12	18.50	1.52
Teca-7180	32	628	0.49	0.16	21.40	1.08
Teca-7360	45.4	787	0.59	0.20	20.40	1.21
Teca-7480	58.3	910	0.64	0.23	19.10	1.40
Teca-7720	65.8	863	0.63	0.22	17.80	1.70
Teca-C8	21.6	404	0.25	0.11	17.70	1.67
Teca-830	29.3	657	0.51	0.17	20.90	1.13
Teca-860	61.8	562	0.45	0.14	19.80	1.29
Teca-8120	74.8	532	0.49	0.14	20.80	1.15

V<sub>0.95</sub> – Volume total foi avaliado a uma pressão relativa de 0.95

### 3.7.4 Preparação de CA por ativação química

No decorrer dos trabalhos experimentais, foram preparados CA a partir da Teca, e posteriormente a partir de misturas de polímeros sintéticos e naturais, mas com recurso à ativação química, com carbonato de potássio e hidróxido de potássio, a 973 K. A influência entre a razão dos precursores e os agentes ativantes assim como a temperatura de ativação foram avaliados. Os rendimentos obtidos nos diferentes ensaios, realizados a diferentes temperaturas, estão apresentados na tabela 3.15. Os vários CA foram caracterizados com recurso à adsorção de N<sub>2</sub>, a 77 K, e as respetivas isotérmicas estão incluídas nas figuras 3.51 e 3.53.

**Tabela 3.15-** Condições utilizadas na preparação dos CA, a partir da Teca e de misturas da Teca-PET e Teca-PAN , durante a ativação química com KOH e  $K_2CO_3$ .

Temperatura de ativação /K	$\eta$ /%	Denominação da amostra
973	21.4	Teca-KOH-2-1-7
	17.5	Teca-KOH-1-2-7
	19.1	Teca-KOH-1-1-7
	11.5	Teca-PET-KOH-1-2-7
	24.0	Teca-PAN-KOH-1-2-7
873	20.4	Teca-KOH-1-1-600
723	25.0	Teca-KOH-1-1-450
973	29.9	Teca- $K_2CO_3$ -2-1-7
	20.2	Teca- $K_2CO_3$ -1-2-7
	15.1	Teca- $K_2CO_3$ -1-1-7
	26.9	Teca-PET- $K_2CO_3$ -1-2-7
	45.2	Teca-PAN- $K_2CO_3$ -1-2-7
873	16.0	Teca- $K_2CO_3$ -1-1-600
723	22.7	Teca- $K_2CO_3$ -1-1-450

Com base na tabela 3.15, verificou-se que o rendimento, dos CA produzidos a partir de Teca, por ativação química, com KOH, ou  $K_2CO_3$ , numa razão de 1-1, diminui com o aumento da temperatura, entre 723 e 973 K. A mesma tendência foi verificada com o aumento da razão entre o agente ativante e o precursor (Teca-KOH-2-1-7/Teca-KOH-1-2-7 e Teca- $K_2CO_3$ -2-1-7/Teca- $K_2CO_3$ -1-2-7).

Uma quantidade superior de agente ativante promove um ataque excessivo do precursor, reduzindo assim a quantidade de CA obtida. Por outro lado, à medida

que a quantidade do precursor aumenta a ação do agente ativante não é completamente eficaz na desobstrução dos poros. Neste caso, os CA obtidos apresentam uma  $A_{BET}$  e  $V_s$  e  $V_o$  inferiores, como é possível confirmar pelos dados das figuras 3.51 a 3.53 e nas tabelas 3.16 e 3.17.

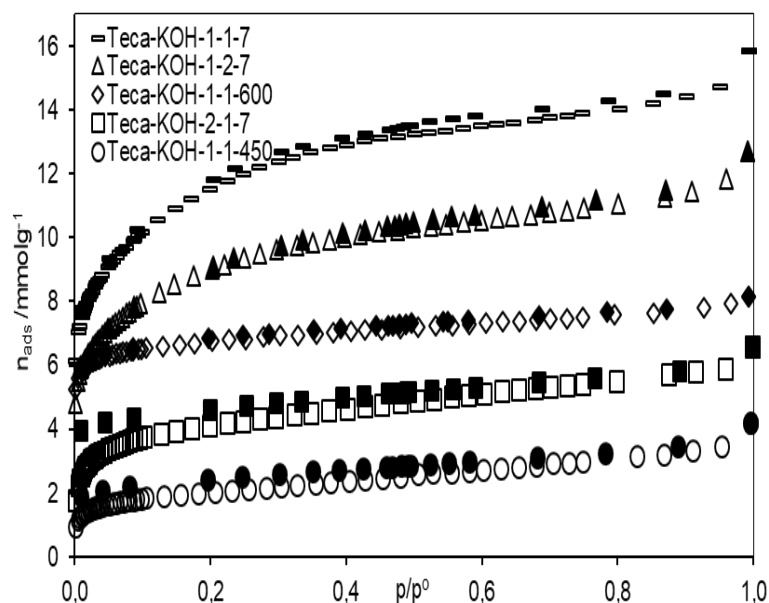
### **3.8 Caracterização dos CA preparados por ativação química**

Como já foi referido do anteriormente, durante a ativação química, com os dois agentes ativantes, os precursores foram misturados, com diferentes razões entre eles, possibilitando a obtenção de uma série de CA, com propriedades texturais e químicas diversas.

#### **3.8.1 CA produzidos a partir da Teca com KOH**

Os CA foram preparados a partir da Teca com KOH e foram caracterizados por adsorção de nitrogénio, a 77 K, e as respetivas isotérmicas estão apresentadas na figura 3.51. As mesmas correspondem ao tipo I, sendo relativamente semelhantes às obtidas nos CA preparados por ativação física, com dióxido de carbono, à mesma temperatura. As várias isotérmicas foram analisadas com recurso aos métodos BET,  $\alpha_s$  e DR e as várias representações gráficas estão apresentadas nas figuras 3.51 a 3.53.



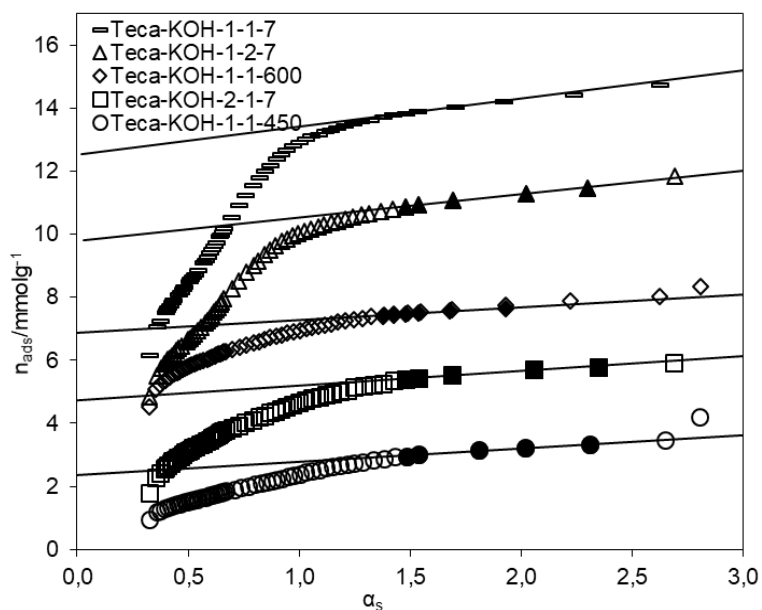


**Figura 3.51-** Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K dos CA preparados a partir da Teca ativadas quimicamente, com KOH.

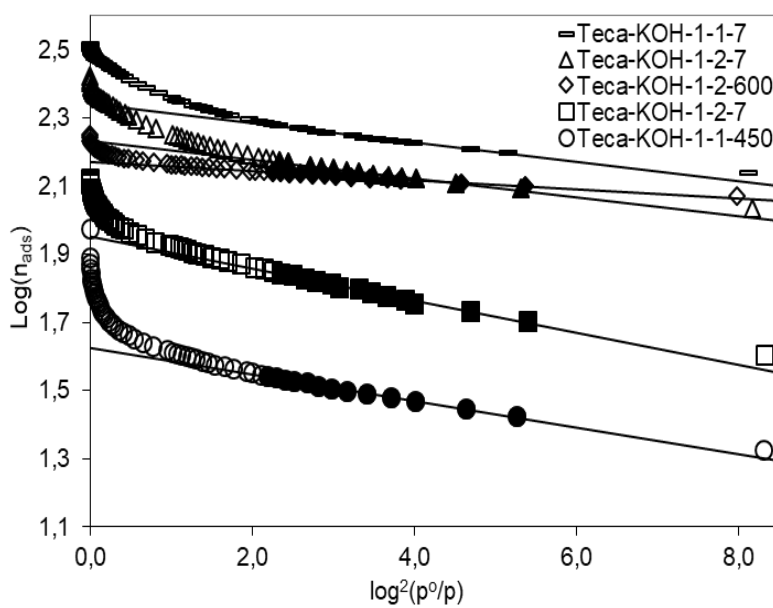
A influência da temperatura durante o processo de ativação com KOH foi avaliada através da preparação de CA a 723, 873 e 973 K. Mantendo todas as outras condições, verificou-se que o aumento da temperatura promove o aumento da A<sub>s</sub>, V<sub>s</sub> e V<sub>o</sub>, como apresentado na tabela 3.16.

Os CA Teca-KOH-1-1-450 e Teca-KOH-2-1-7 apresentam um tamanho médio de poro de 3.10 e 5.37 nm respetivamente. Estes resultados, aparentemente referentes a CA mesoporosos foram obtidos numa zona da representação DR, onde é notório um desvio negativo. Observando a isotérmica mais em detalhe verificamos a presença de um ciclo de histerese que se mantém até pressões relativas muito baixas. Este ciclo de histerese é característico da adsorção em poros muito estreitos, nos quais a desadsorção não é reversível.

Neste processo de ativação, a temperatura e a razão de impregnação são os fatores que mais influenciam as áreas superficiais aparentes e os volumes de poros dos CA produzidos. Além disso, há outros fatores que influenciam as propriedades texturais dos CA tais como condições de ativação, rampa de aquecimento, caudal de nitrogénio utilizado e até mesmo a forma física do agente ativante [32-34].



**Figura 3.52-** Representação  $\alpha_s$  de adsorção de  $N_2$ , a 77 K, nos CA preparados a partir da Teca ativada quimicamente, com KOH.



**Figura 3.53-** Representação DR de adsorção de  $N_2$ , a 77 K, dos CA preparados a partir da Teca ativada quimicamente, com KOH.

**Tabela 3.16-** Parâmetros estruturais dos CA preparados a partir da Teca, ativada quimicamente, com KOH.

Amostra	$\eta$ /%	$A_{BET}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$\alpha_s$		DR		
			$A_s$ / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_s$ / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_o$ / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$E_o$ / kJmol <sup>-1</sup>	$L_o$ / nm
Teca-KOH-1-1-7	19.1	908	57	0.40	0.33	17.40	1.79
Teca-KOH-1-2-7	17.5	709	65	0.30	0.17	18.60	1.35
Teca-KOH-2-1-7	24.1	337	36	0.20	0.09	14.90	3.05
Teca-KOH-1-1-600	20.4	581	21	0.20	0.15	25.40	0.77
Teca-KOH-1-1-450	25.0	170	27	0.10	0.04	14.90	3.10

No caso concreto da ativação com KOH, (dados apresentados na tabela 3.16 e nas figuras 3.45 e 3.48), verificou-se que quando a razão Teca/KOH aumenta de 0.5 para 1 (Teca-KOH-1-2-7 e (Teca-KOH-1-1-7), o volume poroso e a área superficial aparente aumentaram. Por outro lado, quando a razão de precursor e agente ativante é de 2:1(Teca-KOH-2-1-7), verificamos a situação oposta.

Estes resultados permitem concluir que para razões muitas baixas de precursor e agente ativante, este último encontra-se em excesso promovendo uma ativação muito profunda dos precursores. Na situação contrária, em que o agente ativante não é suficiente, a ativação do precursor não é completa, mas apenas parcial. Assim a razão entre precursor e agente ativante de 1-1 foi considerada ideal, para as condições de ativação utilizadas.

Os parâmetros texturais dos vários CA preparados a partir da Teca com KOH são ligeiramente inferiores aos encontrados na literatura que descrevem a produção de CA a partir de sabugo de milho com KOH. Sum e Webley [36] referem a produção de CA, a partir do sabugo de milho, em duas etapas: primeiro, o precursor foi pré-carbonizado a 723 K, seguindo-se uma segunda etapa, onde ocorria a impregnação do carbonizado com KOH, a 1073 K. Os carvões obtidos eram microporosos, com uma área superficial aparente de

3012 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e o volume total de 1.7 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Os mesmos autores referem que, quando o CA foi preparado por ativação direta com KOH à mesma temperatura, o CA obtido exibiu uma área superficial aparente de 1975 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e o volume total de 0.90 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Daqui se depende que a produção de CA em duas etapas pode ser uma mais valia, pois permite um melhor desenvolvimento da estrutura porosa.

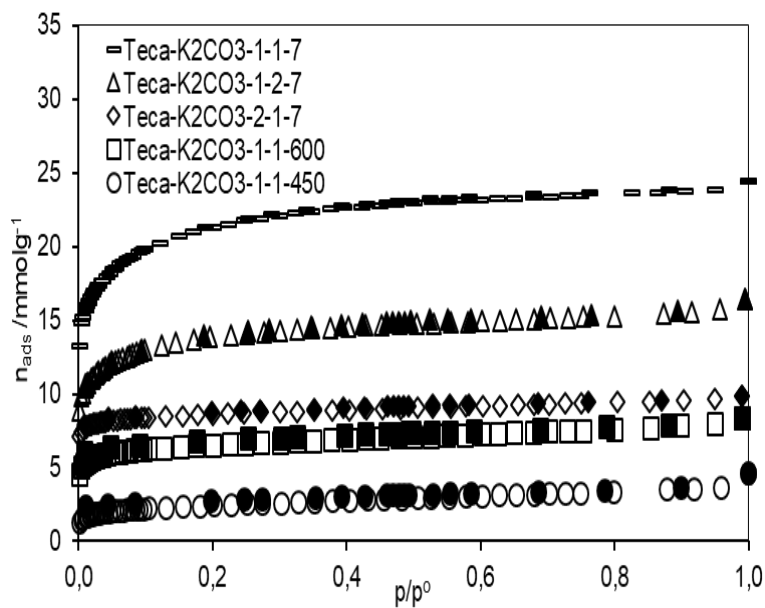
### 3.8.2 CA produzidos a partir da Teca com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Foram também preparados CA a partir da Teca por ativação química com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, os mesmos foram caracterizados por adsorção de nitrogénio, a 77 K, e as respectivas isotérmicas estão apresentadas na figura 3.54. Os resultados provenientes da interpretação das isotérmicas com recurso aos métodos de BET, DR e  $\alpha_s$  encontram-se na tabela 3.17 e as respectivas representações gráficas encontram-se nas figuras 3.55 e 3.56.

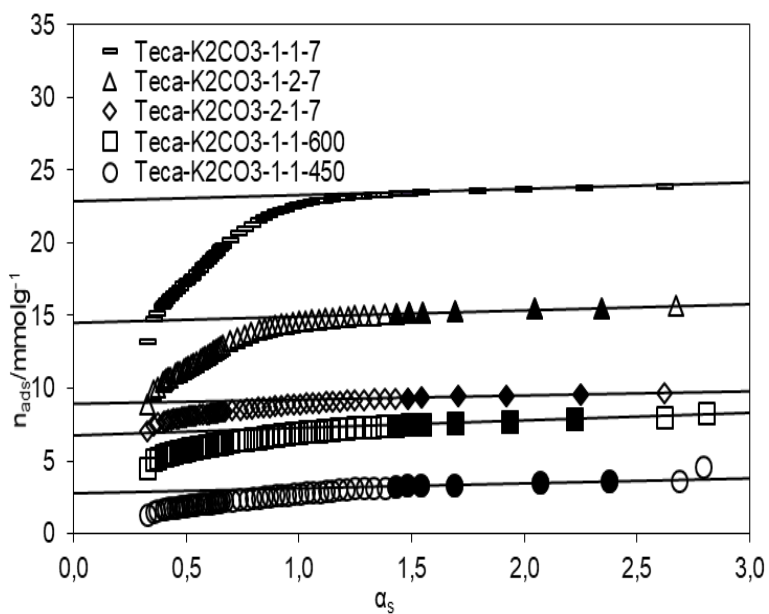
Neste estudo, o efeito da temperatura e da razão entre os precursores e o agente ativante foram avaliados. À medida que a temperatura aumenta, observa-se um aumento da área superficial aparente, do volume total e do volume microporoso, embora também ocorresse uma diminuição no rendimento total do processo.

De uma maneira geral as isotérmicas, correspondem ao tipo I. As  $A_{BET}$  variaram entre 203 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para a Teca-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-1-1-450 e 1736 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para Teca-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>1-1-7. A aplicação dos métodos  $\alpha_s$ , cuja representação está incluída na figura 3.45, permitiu determinar os valores  $V_s$  e  $A_s$ , sendo que os mesmos variaram entre 0.09 e 0.79 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e 26 a 38 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

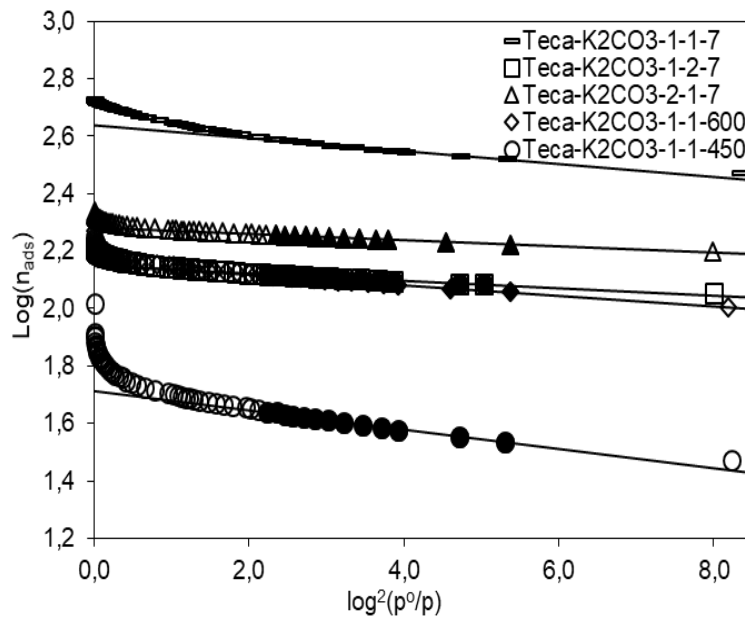
A utilização do método DR permitiu a determinação do volume microporoso, sendo o mesmo compreendido entre 0.05 a 0.44 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e do tamanho médio dos poros, cujos valores são muito dispares (entre 0.70 a 2.35 nm). A amostra Teca-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-1-1-450 exibe um  $L_0$  de 2.35 nm, este valor deve ser nitidamente inferior, fato que é evidenciado pelo ciclo de histerese que se mantém até baixas pressões relativas.



**Figura 3.54-** Isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub>, a 77 K, nos CA preparados a partir da Teca por ativação química com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a diferentes temperaturas.



**Figura 3.55-** Representação  $\alpha_s$  de adsorção de N<sub>2</sub>, a 77 K, nos CA preparados a partir da Teca por ativação química, com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



**Figura 3.56-** Representação DR de adsorção de N<sub>2</sub>, a 77 K, nos CA preparados a partir da Teca por ativação química, com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

**Tabela 3.17-** Parâmetros estruturais dos carvões ativados preparados a partir da Teca, por ativação química com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Amostra	$\eta$ /%	$A_{BET}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$\alpha_s$		DR		
			$A_s$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_s$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_o$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$E_o$ /kJmol <sup>-1</sup>	$L_o$ /nm
Teca-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -1-2-7	20.2	1132	31	0.50	0.29	18.6	1.32
Teca-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -1-1-7	15.1	1736	27	0.79	0.44	19.0	1.43
Teca-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -2-1-7	29.9	747	38	0.29	0.19	27.1	0.70
Teca-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -1-1-600	16.0	554	32	0.23	0.14	21.7	1.17
Teca-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -1-1-450	22.7	203	26	0.09	0.05	16.0	2.35

No CA Teca-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-1-1-450, o ramo de desadsorção para baixas pressões relativas não é coincidente com o ramo de adsorção. Este fenómeno deve-se ao facto dos microporos serem muito estreitos, o que, após a adsorção de nitrogénio, o mesmo tem dificuldade em sair dos poros. Este fato pode ser explicado, uma vez que comparando com os restantes CA, não ocorreu um desenvolvimento elevado da microporosidade. Finalmente, em condições experimentais semelhantes às utilizadas com KOH, a ativação com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> permitiu a obtenção de CA com uma estrutura porosa mais desenvolvida.

Alguns dos CA produzidos no decorrer deste trabalho apresentam características semelhantes aos valores reportados na literatura. Castro et al. [171] referem a produção de CA, a partir das borras do café, por ativação com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, com uma área superficial de 950 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, volume total de 0.45 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e volume microporoso na ordem de 0.38 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

Yuen et al. [82] referem a produção de um carvão, a partir de *Enteromorpha prolifera* ativado com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, com uma área superficial aparente de 2395 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, um volume total de 1.80 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, e tamanho médio de poros de 2.97 nm.

O efeito na razão entre o precursor e o agente ativante foi exatamente igual ao verificado com o KOH. Assim podemos referir que é necessária uma certa quantidade de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para ativar todo o precursor, mas que quando o mesmo está em excesso, ocorre uma ativação excessiva que provoca um surgimento de cinzas.

Com base nos vários resultados podemos concluir que a melhor temperatura para realizar a ativação química com KOH ou K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é 973 K. Refira-se ainda que uma razão entre precursor e o agente ativante, igual a 1, foi a que permitiu obter CA com uma estrutura porosa mais desenvolvida. A Teca-KOH-1-1-7 exibiu um volume total de 0.40 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e nas mesmas condições experimentais a Teca-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-1-1-7, apresenta um volume total de 0.79 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Em conclusão, o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> permitiu obter CA com A<sub>BET</sub>, V<sub>s</sub> e V<sub>o</sub> superiores, quando comparando com CA preparados, em condições semelhantes, por ativação com KOH.

### **3.9 Preparação de carvões ativados a partir da mistura de polímeros natural e sintético**

Para dar uma nova perspetiva sobre a produção dos CA, no nosso trabalho foi introduzido a produção dos carvões ativados a partir das misturas poliméricas. A utilização de misturas de polímeros sintéticos e naturais permite simular a utilização de misturas de vários resíduos sólidos que encontramos no nosso dia-a-dia. De facto, esse tipo de estudo foi realizado pela primeira vez no nosso laboratório, no decorrer deste trabalho, o que justifica a falta de referências com enfoque nesta área de investigação.

#### **3.9.1 Avaliação das condições de carbonização**

Numa primeira fase foram preparados CA, a partir de misturas poliméricas, por ativação física, com CO<sub>2</sub> a 973 K. Para tal, avaliou-se o rendimento do processo de carbonização em função de alguns parâmetros tais como: a dimensão dos precursores, as razões dos precursores nas misturas, e as taxas de aquecimento. Durante a preparação dos CA, optou-se por utilizar as mesmas condições experimentais que tinham sido usadas durante a preparação de CA a partir dos polímeros isoladamente.

Foram preparados CA a partir de misturas de PET-Teca e PAN-Teca, ativados com dióxido de carbono, durante 360 min, a 973 K. As amostras obtidas foram caracterizadas por adsorção de nitrogénio, a 77 K. Os rendimentos obtidos na fase de carbonização, efetuada a 973 K, foram de 25.1 e 40.0 % para a PET-Teca-1-1-C7 e PAN-Teca-1-1-C7, ficando compreendidos entre os rendimentos obtidos quando os polímeros foram utilizados individualmente.

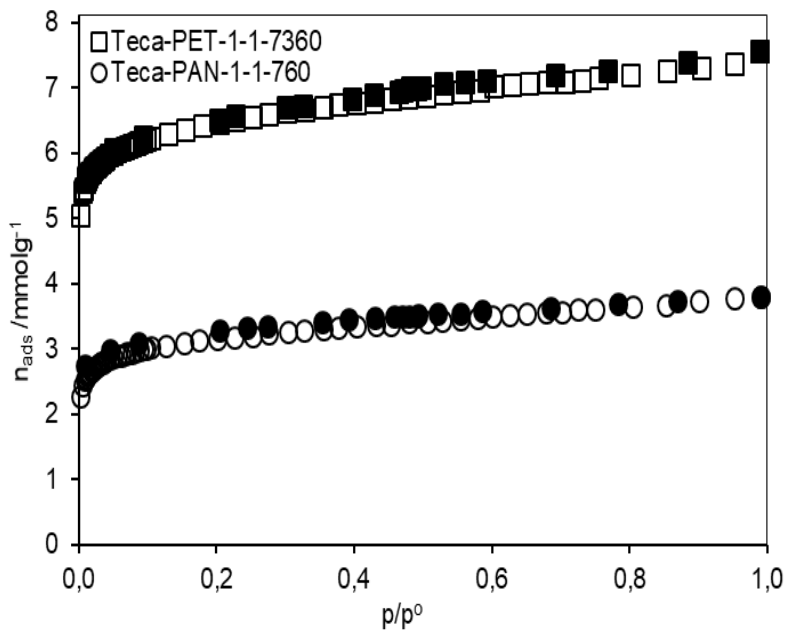
#### **3.9.2 Preparação e caracterização dos carvões ativados obtidos a partir da mistura de polímeros**

Foram preparados CA a partir de misturas de Teca e PET e Teca e PAN. Os vários CA foram caracterizados por adsorção de nitrogénio, a 77 K, os resultados obtidos a partir da análise das respetivas isotérmicas, com recurso ao método BET, DR e  $\alpha_s$  estão incluídos na tabela 3.18. As isotérmicas apresentadas na

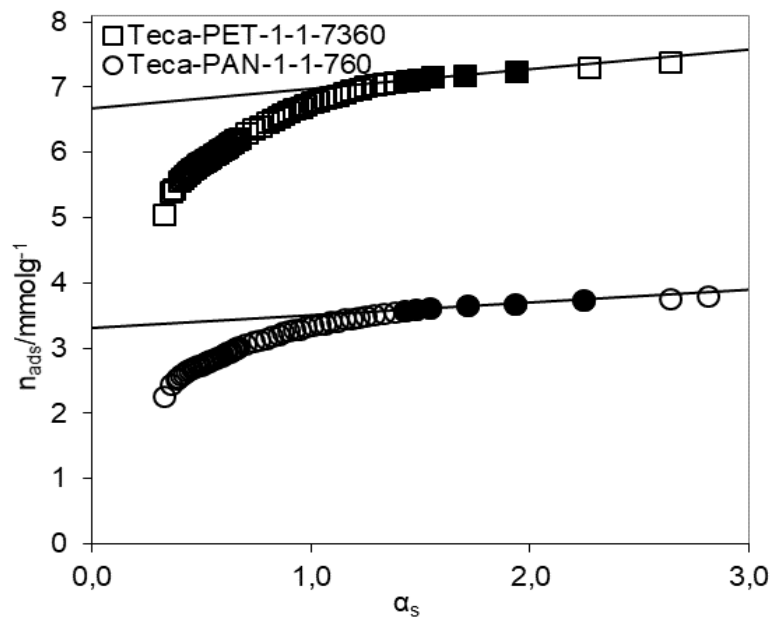


figura 3.57 poem em evidência o polímero sintético utilizado na mistura. A isotérmica do CA Teca-PAN-1-1-760 é quase paralela ao eixo dos x, enquanto que a do CA Teca-PET-1-1-7360 apresenta um declive mais acentuado que se reflete na determinação de uma  $A_s$  ligeiramente superior. O CA Teca-PET-1-1-7360 foi produzido com um tempo de ativação muito superior, e daqui se depreende que não seja possível fazer uma comparação entre os dois CA produzidos por ativação física a partir das duas misturas poliméricas.

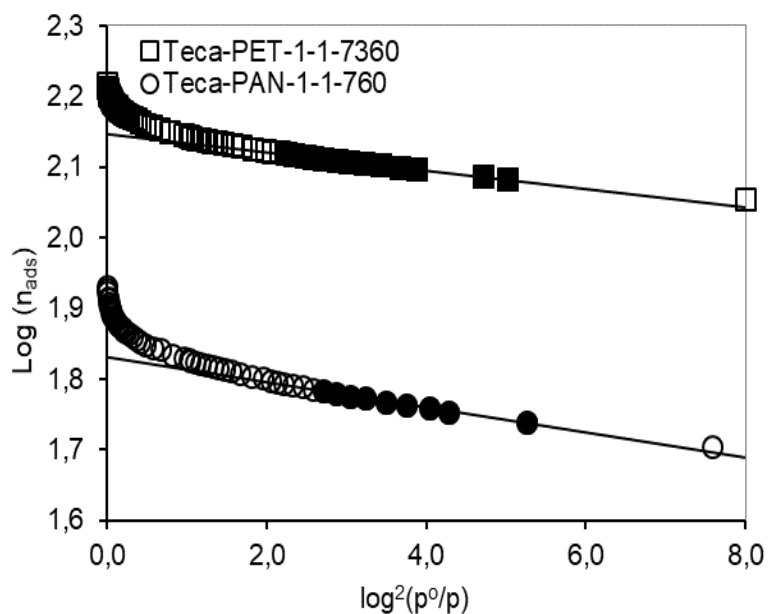
Nas figuras 3.58 e 3.59 estão representados os gráficos de  $\alpha_s$  e DR, resultantes da análise das isotérmicas de adsorção de nitrogénio, nos CA produzidos a partir de misturas poliméricas binárias, com a composição 1-1, a 973 K. Com o método  $\alpha_s$  calculou-se a  $A_s$  e o  $V_s$  para o CA Teca-PET-1-1-7360 e Teca-PAN-1-1-760 e que foram de 26 e 11  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  e 0.23 e 0.12  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  respetivamente. A aplicação do método DR permitiu calcular o  $V_o$ , de 0.14 e 0.07  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  e o tamanho dos poros de 0.75 e 1.07 nm para o CA Teca-PET-1-1-7360 e Teca-PAN-1-1-760, respetivamente, dados que estão incluídos na tabela 3.18. Os dois CA preparados apresentam um tamanho médio de poros relativamente estreito. Numa perspetiva de alargar o tamanho médio dos poros, nos CA preparados a partir das misturas poliméricas recorreu-se agora à ativação química com KOH e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .



**Figura 3.57-** Isotérmicas de adsorção de nitrogénio, a 77 K, obtidas nos CA Teca-PET-1-1-7360 e Teca-PAN-1-1-760.



**Figura 3.58-** Representação  $\alpha_s$  da adsorção de nitrogénio, a 77 K, obtidas nos CA preparados a partir da mistura de Teca-PET e Teca-PAN, por ativação física, a 973 K.



**Figura 3.59-** Representação DR da adsorção, a 77 K, obtidas nos CA preparados a partir da mistura de Teca-PET e Teca-PAN, por ativação física, a 973 K.

**Tabela 3.18-** Parâmetros estruturais dos carvões ativados obtidos por ativação física dos precursores Teca-PET e Teca-PAN

Amostra	G.Q. /%	$A_{BET}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$\alpha_s$		DR		
			$A_s$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_s$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_0$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$E_o$ /kJmol <sup>-1</sup>	$L_o$ /nm
Teca-PET-C7	25.1	--	--	--	--	--	--
Teca-PAN-C7	40.2	--	--	--	--	--	--
Teca-PET-1-1-7360	49.6	561	26	0.23	0.14	19.50	0.75
Teca-PAN-1-1-760	58.4	269	11	0.12	0.07	21.53	1.07

### 3.9.3 Produção da CA por ativação química, com KOH e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Nesta parte do trabalho os CA foram preparados a partir de uma mistura binária de polímeros (Teca-PET e Teca-PAN), por ativação química, com o KOH e com o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Nesta parte do trabalho optamos por utilizar uma razão entre o precursor e o agente ativante de 1:2. O precursor por seu lado, era composto por 50% de polímero natural e 50% de polímero sintético.

Os vários CA foram caracterizados por recurso à adsorção de nitrogénio, a 77 K. De acordo com os resultados na tabela 3.19 e na figura 3.60, verificou-se que a natureza do precursor utilizado tem grande influência nas características estruturais. Os CA preparados com KOH ou K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apresentaram áreas superficiais aparentes entre 332 a 501 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, volume total entre 0.14 a 0.19 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e A<sub>s</sub> com valores entre 16 a 98 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, determinados com recurso ao método  $\alpha_s$  (figura 3.61). A aplicação da equação DR (figura 3.62) permitiu calcular a largura média dos poros, que ficou compreendida entre 1.02 e 1.36 nm e o volume microporoso que variou entre 0.09 a 0.13 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Com base nos dados apresentados na tabela 3.19, é possível verificar que os CA com maior área externa são os que foram preparados a partir da mistura entre PET-Teca, independentemente do agente ativante utilizado.

Com base nos dados apresentados na tabela 3.19, é possível verificar que com as duas misturas utilizadas, mantendo as outras condições fixas, o agente ativante K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, permitiu a obtenção de um rendimento superior ao obtido com KOH. A ativação mais intensa obtida com o KOH levou a obtenção de CA com estruturas porosas mais desenvolvidas. Por outro lado, na mistura binária o uso do PET favorece o desenvolvimento da estrutura porosa. Estes resultados parecem estar em contradição com os resultados obtidos apenas com a Teca, onde o agente ativante K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> permitiu a obtenção de CA com área superficial aparente e volume total dos poros superiores aos obtidos com KOH.

No entanto, quando comparando estes resultados com os obtidos a partir da ativação do PET e do PAN isoladamente, verificamos que nestes polímeros o KOH permitiu o desenvolvimento de uma estrutura mais desenvolvida qualquer que fosse precursor. Daqui se depreende que será a ativação do PET e do PAN

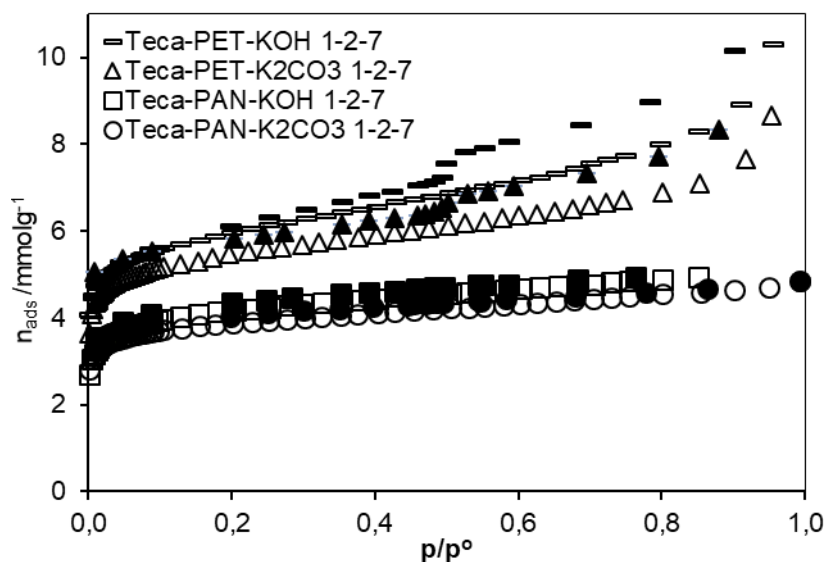
presentes na mistura com a Teca que em contato com o agente ativante são responsáveis pela ativação mais extensiva na presença do KOH.

Finalmente, a utilização do PET parece ser mais eficaz na mistura com a Teca do que o PAN. Durante a ativação do PET e do PAN apresentados na primeira parte (tabelas 3.5 e 3.6), nas mesmas condições experimentais o PAN permitiu a obtenção do CA com área superficial aparente volume poroso superiores. A contradição dos resultados obtidos com a Teca-PAN e Teca-PET pode ser explicado pela diferença da temperatura de ativação utilizada. A ativação dos polímeros sintéticos com KOH ou  $K_2CO_3$  foi realizada a 1073 K, enquanto que a Teca-PET e Teca-PAN foi realizada a 973 K.

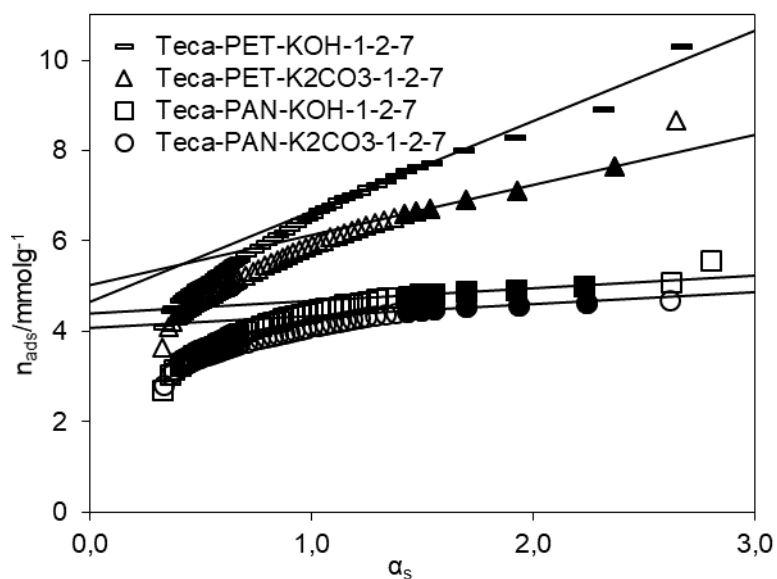
Como mostra na tabela 3.19 a ativação com agente ativante KOH foi mais efetivo, permitindo a obtenção de rendimentos inferiores em comparação com  $K_2CO_3$ . Este fenómeno está de acordo com Hunson e Autthanit [79] que revelaram, que o carvão ativado com uma base forte (KOH) e apresenta uma elevada área superficial aparente, volume total de poros e volume de microporos superiores quando comparado com uma base fraca ( $K_2CO_3$ ).

Na figura 3.60, nas amostras Teca-PET-KOH-1-2-7 e Teca-PAN-KOH-1-2-7, verificou-se que a curva de dessorção, não coincide com a curva de adsorção, esta fenómeno mostra que os processos adsorção/dessorção não são totalmente irreversíveis.

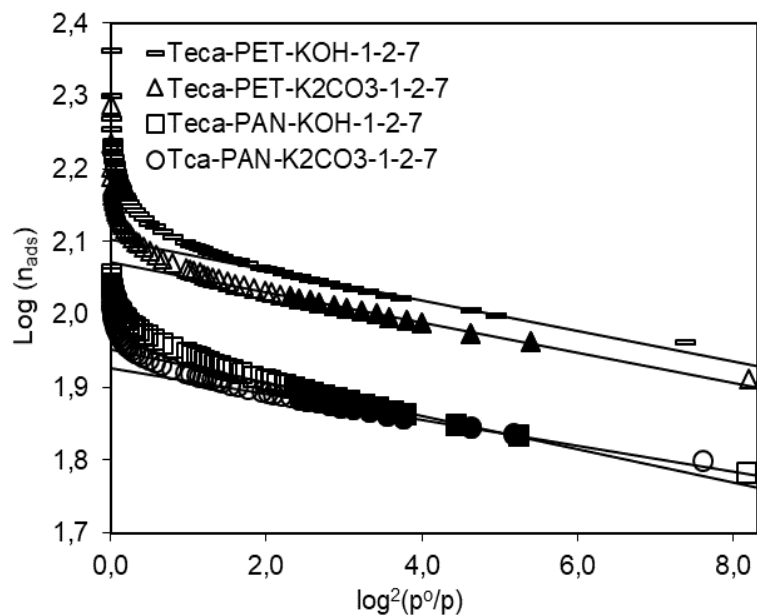
Este fenómeno é chamado de histerese, neste caso, como o ciclo de histerese se prolonga até baixas pressões relativas, estamos perante sólidos com microporos estreitos. Nestes casos, a adsorção vai aumentando à medida que a pressão relativa aumenta, que o nitrogénio tem dificuldades a desadsorver dos poros com estas dimensões. A presença de um ciclo de histerese, que se prolonga até pressões relativas baixas pode também indicar a presença de adsorção em poros tipo fenda ou mesmo existência de fendas na estrutura do CA.



**Figura 3.60-** Isotérmicas de adsorção de nitrogénio, nos CA, obtidos a partir da mistura de polímeros, por ativação com KOH e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



**Figura 3.61-** Representação  $\alpha_s$  da adsorção de nitrogénio, nos CA preparados a partir da Teca com polímeros sintéticos, por ativação química, com KOH e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



**Figura 3.62-** Representação DR da adsorção de nitrogénio, nos CA preparados a partir da Teca com polímeros sintéticos, por ativação química, com KOH e  $K_2CO_3$ .

**Tabela 3.19-** Parâmetros estruturais dos carvões ativados, obtidos a partir da Teca-PET e Teca-PAN, ativados quimicamente, com KOH e  $K_2CO_3$ .

Amostra	$\eta$ /%	$A_{BET}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$\alpha_s$		DR		
			$A_s$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_s$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_o$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$E_o$ /kJmol <sup>-1</sup>	$L_o$ /nm
Teca-PET-KOH-1-2-7	11.5	500	97	0.19	0.13	20.46	1.19
Teca-PAN-KOH-1-2-7	24.0	352	14	0.16	0.09	19.37	1.35
Teca-PET-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -1-2-7	26.9	460	71	0.17	0.12	20.41	1.20
Teca-PAN-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -1-2-7	45.2	332	17	0.14	0.08	21.94	1.02

### 3.10 Análise elementar e determinação do pH no ponto de carga zero

Segundo Yuso et al. [78] o pH no ponto de carga zero do carvão ativado está diretamente relacionado com a temperatura de carbonização, com o agente ativante e com a atmosfera presente durante este processo. Segundo estes autores, ainda os agentes ativantes ácidos geram carvões ativados com baixo pH de ponto de carga zero, devido a formação de grupos ácidos na superfície do material. O uso de agentes ativantes com caráter básico promove o aumento do pH<sub>pzc</sub> do CA. O pH no ponto de carga zero foi determinado, tabela 3.20, nos vários CA preparados a partir da Teca ou de misturas binárias, quer por ativação física, quer química. Todos os CA apresentaram um caráter essencialmente básico. No entanto, nos AC preparados por ativação física a partir da Teca exclusivamente a basicidade aumentou com o aumento do grau de queima. Por outro lado, o pH<sub>pzc</sub> também se acentuou quando o teor de PAN no precursor aumentou, facto que pode ser atribuído à presença de grupos amida na superfície dos mesmos. Foi possível verificar que os CA produzidos com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, apresentaram um pH<sub>pzc</sub> ligeiramente superior aos produzidos com KOH.

Para complementar a caracterização dos adsorventes procedemos à análise elementar de uma série de CA. A análise elementar da Teca possibilitou a determinação de alguns elementos que podem estar presentes nos CA. Assim, foi encontrada na Teca uma percentagem de carbono de 50.1 %, hidrogénio 9.5 %, nitrogénio 0.3 % e enxofre 0.1 % e foi ainda determinada, por diferença a percentagem de 40.1 % para o oxigénio. Na série de CA, aqueles que apresentavam maior percentagem de PET no precursor, exibem maior percentagem de carbono na sua composição. No caso do PAN não fazer parte da composição do precursor a ausência de nitrogénio também foi remarcada.

Os CA preparados a partir da mistura Teca/PAN por ativação química com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apresentaram uma percentagem de nitrogénio duas vezes superior e uma percentagem de carbono ligeiramente superior, aos preparados com KOH.



**Tabela 3.20-** Análise elementar e pH no ponto carga zero dos CA preparados a partir da Teca e da mistura da Teca com os dois polímeros sintéticos.

Amostra	Composição elementar / %				pH <sub>pcz</sub>
	N	C	H	S	
Teca-KOH-1-1-7	--	--	--	--	8.6
Teca-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -1-1-7	--	--	--	--	8.4
Teca-PET-KOH-1-2-7	--	68.0	0.1	--	8.4
Teca-PET-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -1-2-7	--	78.6	--	--	8.9
Teca-PAN-KOH-1-2-7	12.4	59.7	1.5	--	10.0
Teca-PAN-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -1-2-7	6.3	68.4	1.4	--	10.2
Teca-7360	--	--	--	--	10.0
Teca-7480	--	--	--	--	10.5

### 3.11 Caracterização por espectroscopia de infravermelho dos carvões ativados produzidos a partir do polímero natural

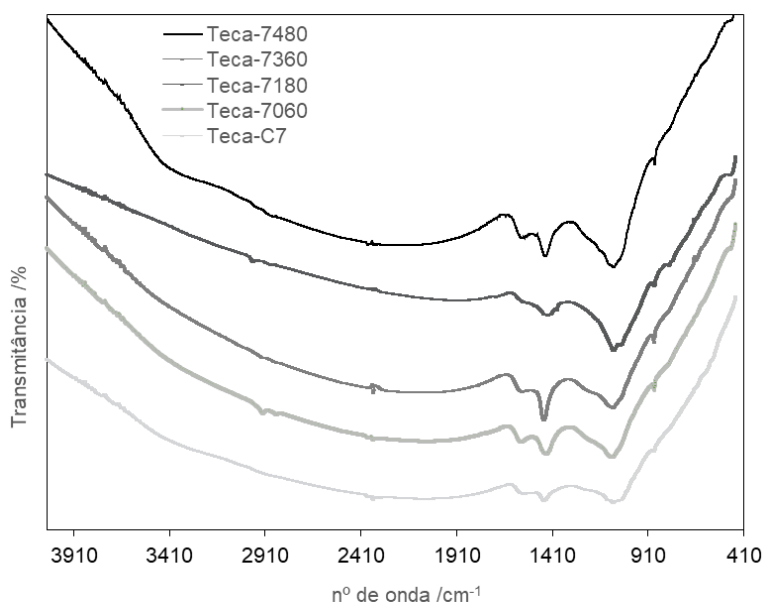
#### 3.11.1 Caracterização por FTIR dos carvões ativados produzidos a partir da Teca por ativação física

Os CA foram caracterizados com recurso ao FTIR de forma a identificar os vários grupos funcionais presentes na superfície dos mesmos. Os espectros, obtidos nos CA preparados por ativação física com dióxido de carbono, a 973 K e a 1073 K, estão apresentados nas figura 3.63 e 3.64, respetivamente.

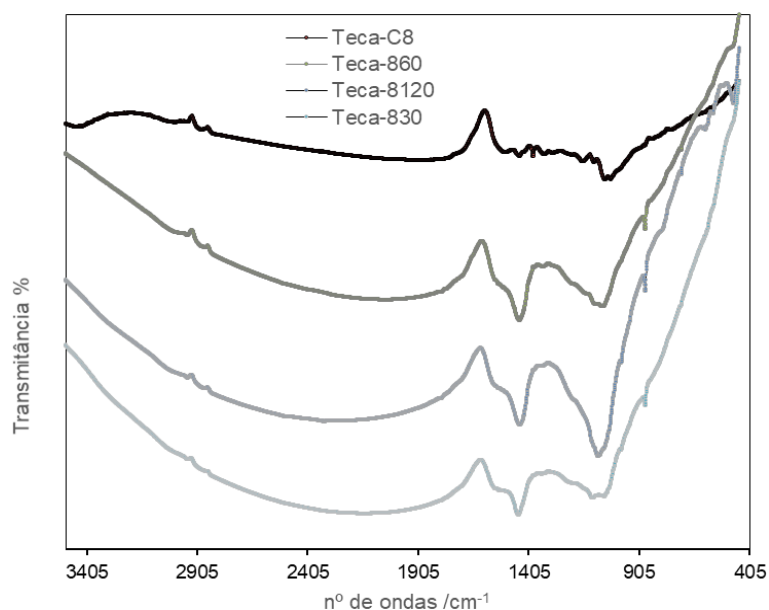
Uma observação conjunta de todos os espectros permite verificar que os mesmos são muito similares. No entanto, os AC preparados a temperaturas mais elevadas apresentam bandas mais intensas por volta dos 1040 e 1490 cm<sup>-1</sup>.

Estas bandas foram atribuídas à presença do grupo CH<sub>2</sub> em deformação angular, podendo ser confirmada pela banda a 720 cm<sup>-1</sup> e que corresponde à deformação angular de cadeia, para cadeias alquílicas mais longas. As amostras mais ativadas apresentam a pequena perturbação em torno de 1270 cm<sup>-1</sup> que foi atribuída a elongação da ligação C-O, num grupo éter, ou num grupo fenólico. A banda por volta dos 1045 cm<sup>-1</sup> pode também ser atribuída ao grupo C-O, dos álcoois e fenóis. As bandas ou picos de menor intensidade identificados a comprimentos de onda mais baixos (840-880 cm<sup>-1</sup>) são atribuídos às ligações C-H diretamente ligados aos anéis aromáticos.

Os picos em torno de 2357 cm<sup>-1</sup> são justificados pela presença de CO<sub>2</sub>. Pequenas bandas em torno de 2846, 2924 e 2974 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas aos grupos funcionais CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, no modo de alongamento simétricos e assimétricos. As pequenas bandas, na faixa entre 3500 e 3900 cm<sup>-1</sup>, são típicas de precursores de madeira natural, o que pode ser devido a alongamento vibracional de O-H, C-H e N-H [34].



**Figura 3.63-** Espectros FTIR das amostras da Teca ativadas fisicamente com diferentes tempos de ativação, 973 K.



**Figura 3.64-** Espectros FTIR das amostras da Teca ativadas fisicamente com diferentes tempos de ativação, 1073 K.

A banda por volta dos  $1490\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao grupo N-H. muitas das vezes obscurecido pela banda dos grupos aromáticos e uma banda por volta dos  $679\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à presença do grupo O-Si-O ou ainda à presença de vibrações do grupo  $\text{NO}_2$ .

Além disso, as bandas identificadas por volta de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , podem ser atribuídas às ligações C=C e aos vários modos de substituição em anéis aromáticos. A mesma banda pode também ser atribuída à ligação C=O em modo de alongamento num grupo cetona não conjugado. Estes resultados estão de acordo com o estudo do Puzisy et al. [174], onde o mesmo referiu que a banda de intensidade média a forte identificada por volta de  $1646\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à ligação C=C no anel aromático, em modo de alongamento e vibração. A correlação entre essas bandas e as intensidades relativas, corroboram a natureza básica apresentada pelas amostras produzidas neste trabalho.

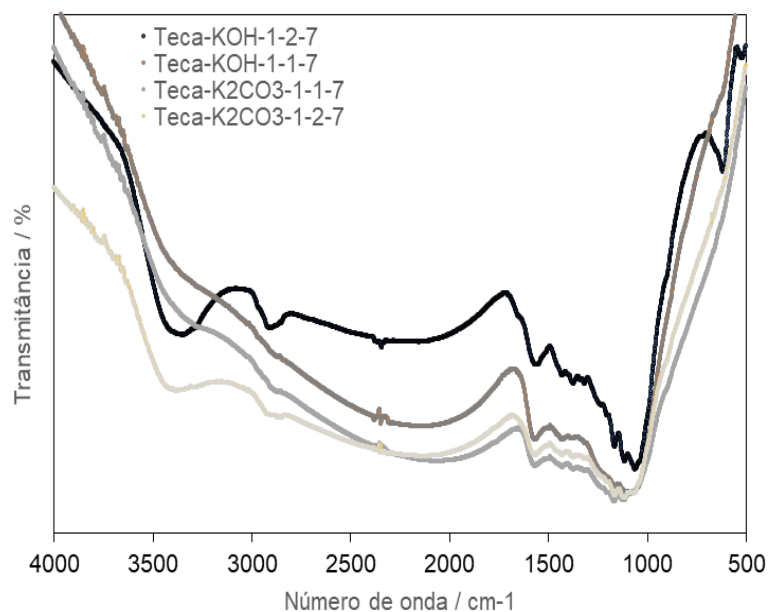
### 3.11.2 Caracterização por FTIR dos CA produzidos a partir da Teca por ativação química

Na figura 3.65 apresentam-se os espectros do FTIR, obtidos nos vários CA, preparados a partir da Teca por ativação química com KOH e com  $K_2CO_3$ , utilizando várias razões entre o agente ativante e o precursor.

Os espectros obtidos nos diferentes carvões ativados são muitos similares, no entanto destaca-se a presença de duas bandas por volta dos 3400 e entre 2800 a 3000  $cm^{-1}$  presentes apenas nos CA, cuja razão entre o agente ativante e o precursor era superior, ou seja, igual a 2. Daqui se depreende que um aumento da razão entre agente ativante e precursor favorece o aparecimento de novos grupos funcionais identificados pela presença de bandas novas e mais intensas.

A banda a 3400  $cm^{-1}$  pode ser atribuída ao grupo O-H, em modo de alongamento, ou ainda à presença de grupos NH, sendo que as bandas destes dois grupos funcionais podem estar sobrepostas. A banda por volta dos 2800 e 3000  $cm^{-1}$  pode ser atribuída à ligação C-H numa hibridação  $sp^3$  ou  $sp^2$ , podendo ainda ter a contribuição do OH num grupo carboxílico [35].

A banda por volta dos 1510 a 1650  $cm^{-1}$ , comum em todos os espectros, pode ser atribuída à presença de grupos C=C ou C=O num anel aromático, no modo de alongamento, ou ainda ao grupo nitro num modo de flexão assimétrico. As várias bandas de menor intensidade identificadas entre os 1300 e 1560  $cm^{-1}$  podem ser devido às contribuições de vibração e flexão no plano da ligação C-H e as deformações fora do plano da ligação C-O, num grupo fenólico ou ainda à presença de grupos NO, numa deformação simétrica.



**Figura 3.65-** Espectros FTIR dos CA preparados a partir da Teca por ativação química com KOH e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a 973 K.

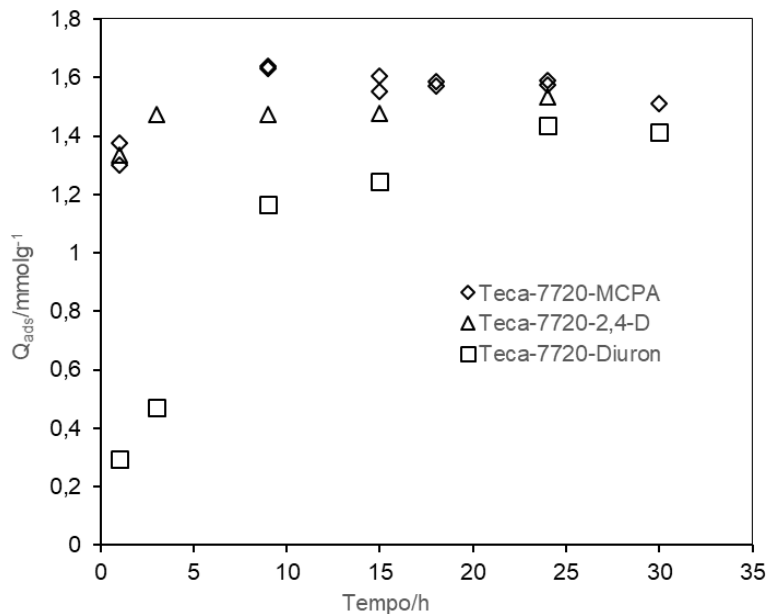
As bandas entre os 1050 e 1150 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas à ligação C-O nos éteres ou a uma ligação C-N. A presença de uma banda por volta de 680 e 725 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída à presença de anéis aromáticos duplamente substituídos.

### 3.12 Adsorção de pesticidas nos CA preparados a partir da Teca

#### 3.12.1 Estudo cinético da adsorção dos pesticidas

Como estes CA foram preparados a partir da Teca, que é um polímero natural, optamos por fazer um estudo da capacidade adsorção dos vários pesticidas em função do tempo, o qual está apresentado na figura 3.66. Foi possível verificar que para o MCPA e 2,4-D, nas concentrações utilizadas, o equilíbrio era atingido após um tempo de contato de 2 h. No entanto, com o diuron o equilíbrio só foi atingido após um tempo de contato de 24 h.

Para o processo de adsorção podem contribuir vários fatores, tais como a difusão das moléculas do soluto do meio da solução até à superfície externa do adsorvente. Numa segunda fase a difusão intra-partícula, ou seja, a difusão das moléculas de soluto através dos poros do adsorvente até aos centros ativos de adsorção.



**Figura 3.66-** Capacidade de adsorção do MCPA, 2,4-D e diuron, pelo Teca-7720, em função ao tempo.

E finalmente, o processo de adsorção propriamente dito, onde ocorre a adsorção das moléculas de soluto na superfície externa e na superfície interna dos poros do adsorvente. De salientar que, a concentração de diuron na solução utilizada era muito inferior à concentração de MCPA ou 2,4-D utilizada para o mesmo efeito. Os dados da figura 3.66 deixam transparecer a importância do processo de difusão das moléculas do diuron, no seio da solução, neste sistema de adsorvente-adsortivo. No entanto, um tempo de equilíbrio de 24 h é suficiente para que a adsorção do diuron atinja o equilíbrio, visto que após este tempo de contato, a quantidade adsorvida pelo Teca-7720 face aos três pesticidas é relativamente semelhante.

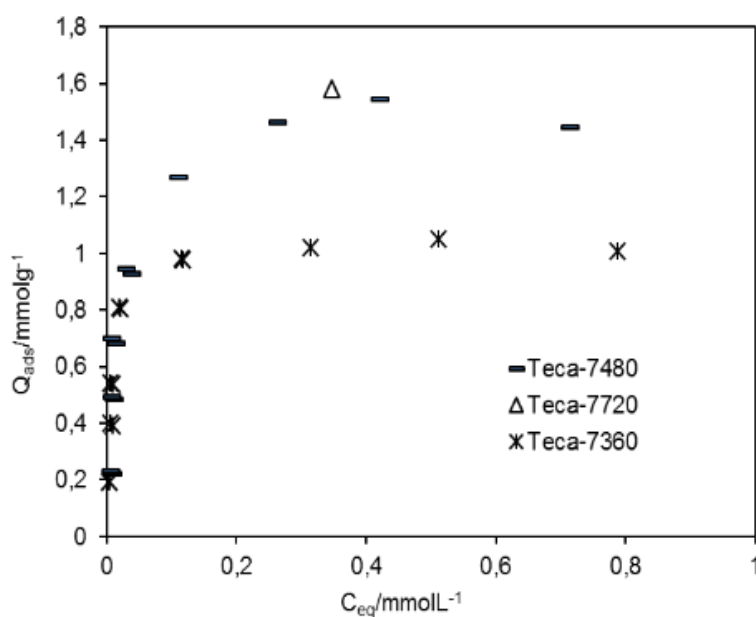
### 3.12.2 Isotérmicas de adsorção de pesticidas em CA preparados por ativação física

*Isotérmicas de adsorção de MCPA nos CA, Teca-7360, Teca-480 e Teca-7720, ativados fisicamente com recurso a CO<sub>2</sub>*

Nesta parte do nosso trabalho foram utilizados dois CA a Teca-7360 e Teca-7480,

e ainda um ensaio na amostra Teca-7720, considerando que a mesma possui uma característica estrutural ligeiramente diferente da Teca-7480.

Os CA ativados fisicamente com recurso ao CO<sub>2</sub> foram testados na remoção de MCPA, podendo as suas isotérmicas de adsorção ser observadas na figura 3.67. Os CA avaliados mostram diferentes comportamentos, nomeadamente no que diz respeito à quantidade máxima adsorvida. Enquanto a amostra Teca-7480, apresenta valores elevados, na ordem de 1.56 mmol g<sup>-1</sup>, a outra amostra apresenta valores ligeiramente inferiores. A sequência em termos de capacidade de adsorção é Teca-7720 > Teca-7480 > Teca-7360. As isotérmicas apresentam todas a mesma forma, mostrando já elevada capacidade de adsorção a concentrações de equilíbrio bastante baixas. Na gama de concentrações mais elevadas as isotérmicas apresentam uma ligeira inclinação, formando-se depois um patamar.



**Figura 3.67-** Isotérmicas de adsorção de MCPA em CA preparados a partir de Teca, ativados fisicamente com CO<sub>2</sub>, a 298 K.

Numa segunda fase, estas isotérmicas experimentais foram analisadas recorrendo aos modelos de Langmuir e de Freundlich, que são amplamente utilizados para descrever sistemas de adsorção a partir da fase líquida.

Os parâmetros calculados através destas equações são apresentados na tabela

3.21, assim como o valor experimental para a quantidade máxima adsorvida, para cada sistema. Os valores estimados, nomeadamente  $n_{mL}$  e  $K_F$ , relacionados com a quantidade adsorvida, seguem a mesma sequência observada nas isotérmicas experimentais, com valores entre 1.06 e 1.56 para  $n_{mL}$ , e 1.09 e 1.58 para  $K_F$ , respetivamente. Os valores de  $n_F$ , indicadores do grau de heterogeneidade das amostras adsorventes, mostram valores na gama 12.6 a 15.6, que refletem alguma heterogeneidade, típica deste tipo de adsorventes. Relativamente à afinidade deste adsorvivo para com os adsorventes estudados, observam-se valores que justificam a aplicação destes materiais de carbono neste domínio.

Os valores apresentados, tanto os estimados pelas equações de Langmuir e de Freundlich, como os obtidos nas isotérmicas experimentais em particular nos sistemas envolvendo o pesticida MCPA vão de encontro aos resultados estruturais, obtidos por análise das isotérmicas de nitrogénio a 77 K, apresentados na tabela 3.14. Em particular a amostra Teca-7480, com valores de  $A_{BET}$  na ordem dos  $910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , mostra uma capacidade adsorviva bastante superior quando a gama de concentrações de equilíbrio é também mais elevada. Assim, um volume poroso superior na ordem de  $0.64 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e um tamanho médio de poro de 1.40 nm, são argumentos suficientes para justificar um tão bom desempenho desta amostra.

**Tabela 3.21**- Parâmetros das isotérmicas de adsorção de MCPA nos adsorventes Teca-7360 e Teca-7480.

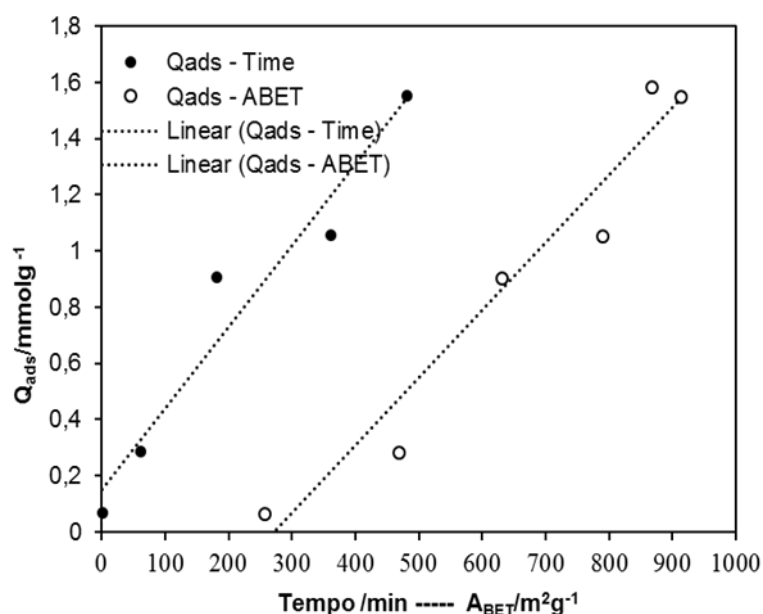
Pesticidas	Adsorventes	$n_{max}$ /mmolg <sup>-1</sup>	$n_{mL}$ /mmolg <sup>-1</sup>	$K_L$ /dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup>	$K_F$ /mmolg <sup>-1</sup> (dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ) <sup>1/n<sub>F</sub></sup>	$n_F$
MCPA	Teca-7360	1.06	1.05	20.3	1.09	15.6
	Teca-7480	1.56	1.51	73.3	1.58	12.6

Obs:  $n_{mx}$  adsorção máxima da isotérmica,  $n_L$ - capacidade de monocamada,  $K_L$ - constante de Langmuir e  $K_F$  e  $n_F$ - constante e expoente de Freundlich



Enquanto que, o valor da  $A_{BET}$  na ordem de  $787 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e volume poroso de  $0.59 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , para a amostra Teca-7360, permite compreender o desempenho inferior na adsorção deste pesticida. Os resultados mostram ainda que a natureza básica destas amostras parece contribuir para um melhor desempenho das mesmas, em particular o valor de 10.5 da amostra Teca-7480, surge associado a uma maior quantidade adsorvida.

Foram feitos vários ensaios de remoção do MCPA em diferentes CA, e as amostras com uma maior área superficial aparente,  $A_{BET}$ , apresentam um melhor desempenho na adsorção desses adsorptivos a partir da fase líquida, como apresentado na figura 3.68.



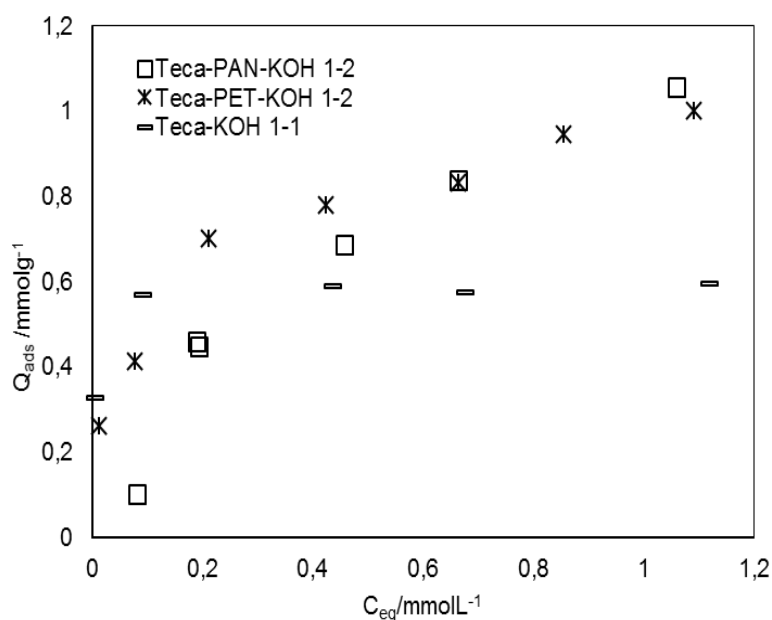
**Figura 3.68-** Capacidade de adsorção do MCPA em função do tempo/min de ativação e área superficial aparente, ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) dos diferentes CA, preparados a partir da Teca.

### 3.12.3 Adsorção de pesticidas em CA preparados a partir de precursores lenhocelulósicos e sintéticos

*Isotérmicas de adsorção de MCPA em CA produzidos a partir de Teca, Teca-PAN e Teca-PET, ativados quimicamente com KOH*

Os CA quimicamente, a partir da Teca e dos polímeros, com recurso a KOH foram testados na remoção de MCPA, apresentando-se as suas isotérmicas de adsorção na figura 3.69. Os CA avaliados mostram diferentes comportamentos, nomeadamente no que toca à quantidade máxima adsorvida.

As amostras resultantes da mistura dos precursores, Teca-PAN-KOH 1-2 e Teca-PET-KOH 1-2, apresentam valores superiores e semelhantes em termos de quantidade adsorvida, na ordem de  $1.00 \text{ mmol g}^{-1}$ . A sequência em termos de capacidade de adsorção é Teca-PAN-KOH 1-2 > Teca-PET-KOH 1-2 >>> Teca-KOH. As isotérmicas das duas primeiras amostras sugerem que a capacidade adsorptiva máxima ainda não foi alcançada. No caso da amostra de origem apenas lenhocelulósica é visível uma tendência para estabilizar, formando-se um patamar a partir de  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ .



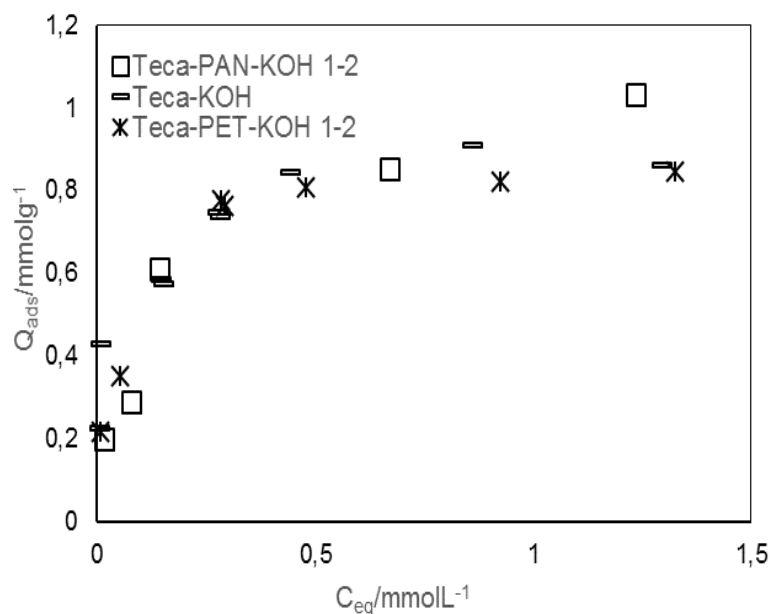
**Figura 3.69-** Isotérmicas de adsorção de MCPA em CA preparados a partir de Teca, Teca-PAN e Teca-PET, a 298 K.

*Aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA em CA produzidos a partir de Teca, PET e PAN, amostras Teca KOH 1-1, Teca-PET KOH 1-2 e Teca-PAN KOH 1-2*

Numa segunda fase, as isotérmicas experimentais foram analisadas recorrendo aos modelos de Langmuir e de Freundlich. Os parâmetros calculados através destas equações são apresentados na tabela 3.22, assim como o valor experimental da quantidade máxima adsorvida, para cada sistema. Os valores estimados, nomeadamente  $n_{mL}$  e  $K_F$ , relacionados com a quantidade adsorvida, seguem a mesma sequência observada nas isotérmicas experimentais, com valores entre 0.59 e 1.25  $\text{mmol g}^{-1}$  para  $n_{mL}$ , e 0.59 e 1.02 para  $K_F$ , respetivamente. Os valores de  $n_F$ , indicadores do grau de heterogeneidade das amostras adsorventes, mostram valores na gama 2.0 a 15.6, que refletem alguma heterogeneidade, em particular para a amostra Teca-KOH. Relativamente à afinidade deste adsorativo para com os adsorventes estudados, observam-se valores que justificam a aplicação destes materiais de carbono neste domínio.

*Isotérmicas de adsorção de 2,4-D em CA produzidos a partir do Teca, Teca-PAN e Teca-PET, ativados quimicamente com KOH*

Os CA quimicamente com o recurso ao KOH quando em contacto com o pesticida 2,4-D em fase líquida, exibiram comportamentos geralmente idênticos para as três amostras e semelhantes aos obtidos com o MCPA. Dessa forma, os CA submetidos a adsorção do 2,4-D, figura 3.70, apresentam a mesma sequência relativamente à capacidade de adsorção Teca-PAN-KOH 1-2 > Teca-KOH 1-1 ~ Teca-PET-KOH 1-2, numa sequência de valores 1.03, 0.91 e 0.91  $\text{mmol g}^{-1}$ , respetivamente. No caso deste conjunto, as amostras Teca-KOH 1-1 e Teca-PET-KOH 1-2, mostram um patamar para concentrações superiores a 0.5  $\text{mmol L}^{-1}$ .



**Figura 3.70-** Isotérmicas de adsorção de 2,4-D em CA preparados a partir de Teca, Teca-PAN e Teca-PET ativados quimicamente com KOH, a 298 K.

*Aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de 2,4-D em CA produzidos a partir de Teca, PET e PAN, amostras Teca KOH 1-1, Teca-PET KOH 1-2 e Teca-PAN KOH 1-2*

A aplicação das equações de Langmuir e de Freundlich a este conjunto de isotérmicas experimentais, mostra também bons ajustes, tabela 3.22. Nela constam os valores dos parâmetros calculados através destas equações, assim como o valor experimental para a quantidade máxima adsorvida, para cada sistema. Os valores estimados, nomeadamente  $n_{mL}$  e  $K_F$ , relacionados com a quantidade adsorvida, seguem a mesma sequência observada nas isotérmicas experimentais, com valores entre 0.87 e 1.09 para  $n_{mL}$ , e 0.80 e 1.04 para  $K_F$ , respetivamente. A comparação com valores estimados nos sistemas anteriores, envolvendo o MCPA, e tendo em conta os ajustes realizados, percebe-se uma maior coerência dentro de cada par pesticida-adsorventes. Tudo indica que na gama de concentrações de equilíbrio estudadas, o modelo de Langmuir parece apresentar vantagem, e por isso ser o mais adequado, à interpretação dos resultados experimentais. Os valores de  $n_F$ , entre 2.5 e 3.8, refletem uma heterogeneidade muito similar para estas amostras, quando submetidas à

adsorção de 2,4-D, a partir da fase aquosa. Estes resultados são bons indicadores para a utilização destes adsorventes na adsorção do 2,4-D.

Na análise da tabela 3.22 observa-se a existência de valores de  $K_L$  muito elevados, isto é, indicador de uma afinidade aparentemente muito superior em determinados sistemas, aqueles que o patamar é alcançado a baixas concentrações. Logo, esses valores de  $K_L$  foram estimados com base em valores experimentais que se encontram na zona que maximiza o potencial de adsorção, nomeadamente a parte inicial das isotérmicas.

*Análise comparativa da aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA e 2,4-D em CA produzidos a partir do Teca, Teca-PAN e Teca-PET ativados quimicamente com KOH*

Na tabela seguinte, apresentam-se os valores estimados para os diferentes parâmetros estimados pela aplicação das equações de Langmuir e de Freundlich, relativos às isotérmicas de adsorção de MCPA e 2,4-D em CA produzidos a partir de Teca, Teca-PET e Teca-PAN ativados com KOH.

**Tabela 3.22-** Parâmetros das isotérmicas de adsorção de MCPA e 2,4-D nos adsorventes Teca-KOH, Teca-PAN-KOH 1-2 e Teca-PAN-KOH 1-2.

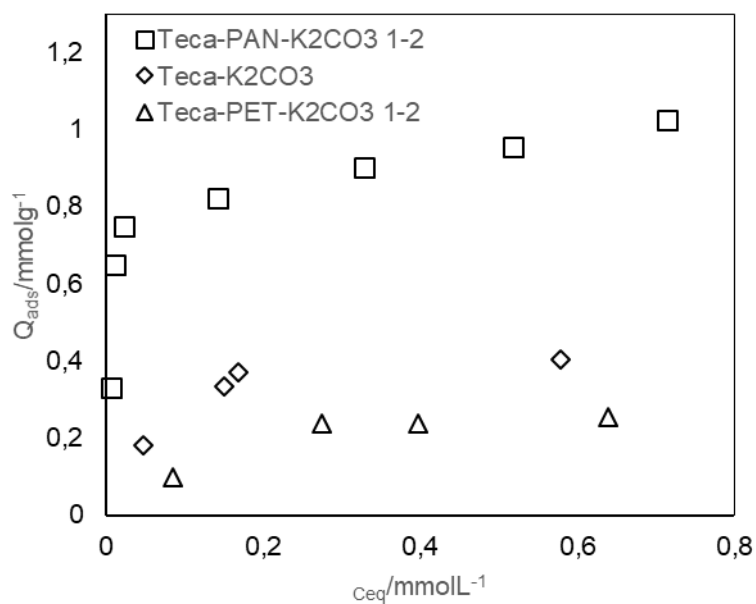
<b>Pesticidas</b>	<b>Adsorventes</b>	$n_{max} /$ $mmol\ g^{-1}$	$n_{mL} /$ $mmol\ g^{-1}$	$K_L /$ $dm^3\ mmol^{-1}$	$K_F / mmol\ g^{-1}$ $[dm^3\ mmol^{-1}]^{1/n_F}$	$n_F$
<b>MCPA</b>	Teca-PAN-KOH 1-2	1.06	1.25	2.9	1.02	2.0
	Teca-PET-KOH 1-2	1.00	1.12	5.9	0.98	3.2
	Teca-KOH	0.59	0.59	108.1	0,59	15.6
<b>2,4-D</b>	Teca-PAN-KOH 1-2	1.03	1.09	9.4	1.04	2.5
	Teca-PET-KOH 1-2	0.91	0.87	23.4	0.80	3.8
	Teca-KOH	0.91	0.92	19.1	0.99	3.8

*Obs :*  $n_{max}$ - adsorção máxima da isotérmica,  $n_{mL}$ - capacidade de monocamada,  $K_L$ - constante de Langmuir e  $K_F$  e  $n_F$  – constante e expoente de Freundlich

Os valores apresentados, tanto os estimados pelas equações de Langmuir e de Freundlich, como os obtidos nas isotérmicas experimentais vão de encontro aos resultados estruturais, obtidos por análise das isotérmicas de nitrogénio a 77 K, apresentados na tabela 3.16. Em geral, as amostras com maior  $A_{BET}$  apresentam um melhor desempenho na adsorção desses adsorvivos a partir da fase líquida. De acordo com a tabela, a amostra Teca-PAN-KOH 1-2, com valores de  $A_{BET}$  na ordem  $352 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , a menor entre as três amostras, em termos de capacidade adsorviva mostra um melhor desempenho. Assim, um volume poroso inferior a  $0.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e um tamanho médio de poro de  $1.35 \text{ nm}$ , quando combinados com um pHpcz de natureza fortemente básica, (pHpcz =10) parecem justificar estes resultados. Enquanto que, os valores de  $A_{BET}$  na ordem de  $500$  e  $908 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e volume poroso  $0.19$  e  $0.40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , para as amostras Teca-PET-KOH 1-2 e Teca-KOH, respetivamente, deviam ter sido suficientes para que estes CA exibissem uma maior capacidade adsorviva. Os resultados mostram que a natureza básica menos marcada dessas amostras determinam uma menor quantidade adsorvida.

*Isotérmicas de adsorção de MCPA em CA produzidos a partir de Teca, Teca-PAN e Teca-PET ativados quimicamente com  $K_2CO_3$*

Os CA quimicamente com recurso a  $K_2CO_3$  foram testados na remoção de MCPA, podendo as suas isotérmicas de adsorção ser observadas na figura 3.71. Os CA avaliados mostram diferentes comportamentos, nomeadamente no que toca à quantidade máxima adsorvida. Enquanto a amostra Teca-PAN- $K_2CO_3$  1-2 apresenta valores elevados, na ordem de  $1.05 \text{ mmol g}^{-1}$ , as outras amostras apresentam valores relativamente inferiores, segundo uma sequência de capacidade de adsorviva Teca-PAN-  $K_2CO_3$  1-2 >>> Teca  $K_2CO_3$  >> Teca-PET- $K_2CO_3$ . As isotérmicas apresentam todas a mesma forma e com exceção da amostra Teca-PAN todas mostram um patamar, ainda na gama de baixas concentrações.



**Figura 3.71-** Isotérmicas de adsorção de MCPA em CA preparados a partir de Teca, Teca-PET e Teca-PAN, ativados quimicamente com  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , a 298 K.

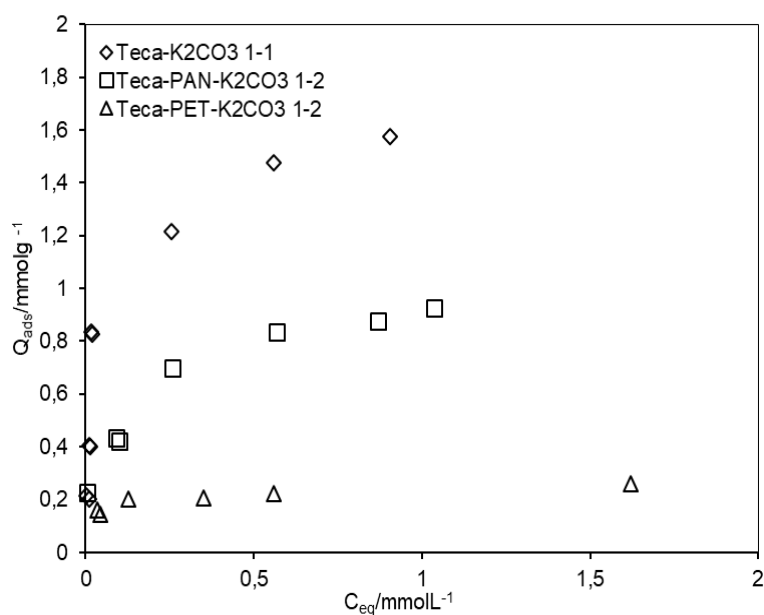
*Aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA em CA produzidos a partir de Teca, PET e PAN, amostras Teca-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Teca-PET- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1-2 e Teca-PAN-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1-2*

Numa segunda fase, estas isotérmicas experimentais foram analisadas recorrendo aos modelos de Langmuir e de Freundlich, que são amplamente utilizados para descrever sistemas de adsorção a partir da fase líquida.

Os parâmetros calculados através destas equações são apresentados na tabela 3.23, assim como o valor experimental para a quantidade máxima adsorvida, para cada sistema. Os valores estimados, nomeadamente  $n_{mL}$  e  $K_F$ , relacionados com a quantidade adsorvida, seguem a mesma sequência observada nas isotérmicas experimentais, com valores entre 0.29 e 1.01 para  $n_{mL}$ , e 0.29 e 1.01 para  $K_F$ , respetivamente. Os valores de  $n_F$ , indicadores do grau de heterogeneidade das amostras adsorventes, mostram valores na gama 2.8 a 11.2, que refletem alguma heterogeneidade, típica deste tipo de adsorventes. Relativamente à afinidade deste adsorvivo para com os adsorventes estudados, observam-se valores que justificam a aplicação destes materiais de carbono neste domínio, nomeadamente para a amostra Teca-PAN- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1-2.

*Isotérmicas de adsorção de 2,4-D em CA produzidos a partir de Teca, Teca-PAN e Teca-PET ativados quimicamente com  $K_2CO_3$*

Os CA quimicamente com o recurso a  $K_2CO_3$  quando em contacto com o pesticida 2,4-D em fase aquosa, exibiram comportamentos bastante distintos, seguindo uma sequência, em termos de adsorção máxima, Teca- $K_2CO_3$  >> Teca-PAN- $K_2CO_3$  1-2 >>> Teca-PET-  $K_2CO_3$  1-2, numa sequência de valores 1.57, 0.93 e 0.26  $mmol\ g^{-1}$ , respetivamente, figura 3.72. Neste caso, apenas para a amostra com menor capacidade de adsorção se observa a tendência para a formação de um patamar para concentrações de equilíbrio superiores. Pelo contrário, no caso das amostras das Teca-  $K_2CO_3$  e Teca-PAN-  $K_2CO_3$  1-2 esse patamar parece ainda não ter sido atingido, perspetivando-se ainda um acréscimo da quantidade adsorvida para valores superiores a 1.6 e 1.0  $mmol\ g^{-1}$ , respetivamente.



**Figura 3.72-** Isotérmicas de adsorção de 2,4-D em CA preparados a partir do PET, PAN e PET-PAN ativados quimicamente com  $K_2CO_3$ , a 298 K.



*Aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de 2,4-D em CA produzidos a partir de Teca, PET e PAN, amostras Teca-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Teca-PET-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1-2 e Teca-PAN-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1-2*

A aplicação das equações de Langmuir e de Freundlich a este conjunto de isotérmicas experimentais, mostra também bons ajustes. Os parâmetros calculados através destas equações surgem na tabela 3.23, assim como o valor experimental para a quantidade máxima adsorvida, para cada sistema. Os valores estimados, nomeadamente  $n_{mL}$  e  $K_F$ , relacionados com a quantidade adsorvida, seguem a mesma sequência observada nas isotérmicas experimentais, com valores entre 0.23 e 1.59 para  $n_{mL}$ , e 0.24 e 1.85 para  $K_F$ , respetivamente. Os valores de  $n_F$ , indicadores do grau de heterogeneidade destes adsorventes, mostram valores na gama 3.07 a 8.69, que refletem uma certa heterogeneidade para estas amostras, quando submetidas à adsorção de 2,4-D a partir da fase aquosa.

Relativamente ao parâmetro da equação de Langmuir,  $K_L$ , que mede a afinidade deste adsorvivo para com os adsorventes estudados, observam-se valores que justificam a aplicação destes materiais de carbono neste domínio. Apesar do exposto, de uma forma muito clara, o conjunto de valores de todos os parâmetros voltam o confirmar o potencial das amostras preparadas na adsorção deste pesticida.

*Análise comparativa da aplicação das equações de Langmuir e Freundlich às isotérmicas de adsorção de MCPA e 2,4-D em CA produzidos a partir do Teca, Teca-PAN e Teca-PET ativados quimicamente com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

Na tabela seguinte, apresentam-se os valores estimados para os diferentes parâmetros das equações de Langmuir e de Freundlich, relativos às isotérmicas de adsorção de MCPA e 2,4-D em CA produzidos a partir da Teca, Teca-PET e Teca-PAN ativados quimicamente com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. São ainda apresentadas as quantidades adsorvidas máximas experimentais para todos os sistemas adsorvivo-adsorvente para uma melhor compreensão dos valores estimados.

**Tabela 3.23-** Parâmetros das isotérmicas de adsorção de MCPA e 2,4-D nos adsorventes PET-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, PET-PAN-1-1-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e PAN-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Pesticidas	Adsorventes	$n_{max} /$ mmolg <sup>-1</sup>	$n_{mL} /$ mmolg <sup>-1</sup>	$K_L /$ dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup>	$K_F$ /mmolg <sup>-1</sup> (dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ) <sup>1/n<sub>F</sub></sup>	$n_F$
MCPA	Teca-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.41	0.47	9.6	0.48	3.1
	Teca-PAN-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1-2	1.05	1.01	40.6	1.01	11.2
	Teca-PET-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1-2	0.26	0.29	9.2	0.29	2.8
2,4-D	Teca- K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.57	1.59	31.7	1.85	3.1
	Teca-PAN-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1-2	0.93	0.93	49.0	1.06	5.3
	Teca-PET-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1-2	0.26	0.23	59.4	0.24	8.7

**Obs:**  $n_{max}$ - adsorção máxima da isotérmica,  $n_{mL}$ -capacidade de monocamada,  $K_L$ -constante de Langmuir e  $K_F$  e  $n_F$  – constante e expoente de Freundlich

Os valores apresentados, tanto os estimados pelas equações de Langmuir e de Freundlich, como os obtidos nas isotérmicas experimentais em particular nos sistemas envolvendo os pesticidas MCPA e 2,4-D, não vão totalmente de encontro aos resultados estruturais.

No caso da adsorção de 2,4-D as maiores quantidades adsorvidas não violam as características estruturais, nomeadamente a  $A_{BET}$  e o volume poroso, obtidos por análise das isotérmicas de nitrogénio a 77 K, apresentados nas tabelas 3.16 e 3.17.

No caso da adsorção de MCPA e apesar da inferior  $A_{BET}$  com valores na ordem de 332 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> a amostra Teca-PAN-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1-2, mostrou melhor desempenho. Tudo indica que será a química superficial a responsável por este comportamento, nomeadamente o carácter claramente básico desta amostra, pH<sub>pcz</sub> de 10.2. Enquanto os valores de  $A_{BET}$  na ordem de 1736 e 460 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e volume poroso 0.79 e 0.17 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e tamanho médio dos poros 1.43 e 1.20 nm,

para as amostras Teca-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Teca-PET-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1-2, respetivamente, permitem compreender os desempenhos respetivos na adsorção do pesticida MCPA. No entanto, com a ressalva que nenhum destes valores compromete o desempenho também destas amostras ativadas quimicamente, em particular a que resulta de uma mistura de dois precursores naturais e sintéticos.

## **4 CONCLUSÃO**

No decorrer deste trabalho foram aprofundados conhecimentos referentes à produção, caracterização física e química e delineamento de futuras aplicações para os carvões ativados produzidos a partir de polímeros sintéticos e naturais. Foram preparados vários CA a partir dos polímeros usados individualmente, ou seja a partir do politereftalato de etileno, do poliácridonitrilo e da Teca e também a partir de misturas entre dois destes polímeros, por ativação física ou por ativação química. Os CA obtidos a partir do PET e do PAN foram preparados a 1073 K, mas uma temperatura de 973 K foi considerada mais apropriada, aquando da produção de CA a partir da Teca.

Na produção dos CA foram utilizadas misturas binárias, com razões variáveis (entre 0.5 e 2), entre o PET/PAN, PET/Teca e PAN/Teca. Com base neste conjunto de precursores, de composição variável, e com recurso à ativação física com dióxido de carbono e à ativação química com KOH e  $K_2CO_3$ , variando a temperatura, a razão entre precursor e agente ativante foram produzidos uma multiplicidade de CA com propriedades texturais e químicas muito diversificadas, mas muito promissoras.

No decorrer deste trabalho, os CA com características texturais mais desenvolvidas, ou seja, área superficial aparente, volume poroso total e volume dos microporos mais desenvolvidos, foram produzidos a partir dos polímeros sintéticos ou das respetivas misturas, mas com recurso à ativação química. Nos vários CA produzidos por ativação física, com dióxido de carbono, verificou-se que o aumento do grau de queima promove um aumento da área superficial aparente e do volume poroso, assim como um alargamento do tamanho médio dos poros. Por outro lado, no decorrer da ativação química, e preservando as mesmas condições experimentais, o uso do KOH permitiu a obtenção de CA com áreas superficiais aparentes e volume microporoso superiores aos obtidos com recurso ao  $K_2CO_3$ . É de salientar que os CA preparados a partir do PET, isoladamente ou em mistura, apresentaram uma área externa muito superior aos valores obtidos nos CA preparados a partir do PAN isoladamente.

Nos CA preparados a partir da Teca, as diferenças das propriedades texturais dos CA produzidos por ativação química e física foram menos significativas, do que as observadas aquando da utilização de polímeros sintéticos. De qualquer

forma, os CA resultantes da ativação química da Teca, exibem áreas superficiais aparentes e volumes microporosos ligeiramente superiores aos obtidos nos CA preparados por ativação física com dióxido de carbono. De salientar que, os CA preparados por ativação da Teca com o carbonato de potássio exibiram uma estrutura porosa mais expandida.

Com base nos resultados obtidos a partir da caracterização física dos vários CA, sobressai que o KOH é um agente ativante eficaz para a ativação de polímeros sintéticos ou das respectivas misturas. No entanto, o carbonato de potássio revelou-se um agente ativante mais eficaz para a ativação da Teca ou das misturas Teca-PET e Teca-PAN. Finalmente, os CA produzidos a partir da mistura binária dos polímeros sintéticos com a Teca, por ativação com KOH ou  $K_2CO_3$ , nas mesmas condições de temperatura, exibiram propriedades texturais relativamente inferiores às determinadas nos CA produzidos a partir dos poliméricos (naturais ou sintéticos) isoladamente.

Os diferentes CA produzidos exibiam essencialmente propriedades básicas na sua superfície que se refletiram na determinação de pH<sub>pzc</sub> que variaram entre 7.2 e 10.8. No entanto, os CA produzidos a partir do mesmo precursor, com recurso à ativação física apresentam um valor de pH<sub>pzc</sub> superior aos produzidos por ativação química.

Alguns CA selecionados foram utilizados em ensaios de adsorção de vários pesticidas presentes na fase líquida. De uma maneira geral, entre os vários CA testados na remoção de MCPA, 2,4-D, atrazina e diuron, da fase líquida, os que exibiam área superficial aparente e volume poroso mais elevados, mostraram melhor desempenho. Assim, os CA produzidos a partir do PET e do PAN, com recurso à ativação química, quer com KOH ou  $K_2CO_3$ , apresentaram maiores capacidades de adsorção face a todos os pesticidas em estudo.

Os CA produzidos a partir da Teca por ativação física exibem capacidades adsorvidas comparáveis às alcançadas com os CA preparados a partir dos polímeros sintéticos. Os CA produzidos a partir da Teca por ativação química com KOH ou  $K_2CO_3$  exibem capacidades adsorptivas inferiores face ao MCPA e 2,4-D. A utilização de uma mistura de dois polímeros promove um incremento

das capacidades adsorptivas dos CA obtidos. Os resultados obtidos nos CA preparados a partir da Teca e da respetiva mistura com os polímeros sintéticos mostraram-se menos consistentes, do que os obtidos com os CA preparados a partir do PET ou PAN. Esta inconsistência nos resultados pode ser atribuída a uma maior percentagem de cinzas nos CA preparados a partir da Teca.

É de realçar que, os resultados obtidos são muito promissores, pois permitem viabilizar a utilização de resíduos de polímeros sintéticos e naturais, usados individualmente ou numa mistura binária, através da produção de CA, com caráter essencialmente básico e que exibem excelentes propriedades texturais, quer ao nível da área superficial aparente como do volume poroso. O recurso a resíduos, que são um problema ambiental, e a sua transformação em carvões ativados, que são um produto de valor acrescentado, constituem uma âncora para a resolução de dois problemas identificados no Plano Estratégico de Desenvolvimento para Timor-Leste (2011-2030) onde estão incluídas as políticas estratégicas relativas às infraestruturas, nomeadamente no que se refere à água e ao saneamento básico.

A produção de CA a partir de resíduos, que podem ser considerados precursores de baixo valor económico, permite por um lado resolver o problema da presença destes polímeros que normalmente são enviados para aterro e por outro lado, permite a obtenção de materiais de carbono com potencialidades de aplicação no tratamento de águas residuais ou águas para consumo, podendo assim contribuir para a resolução do problema de falta de água potável que ainda subsiste em Timor-Leste.

## **5 TRABALHO FUTURO**



Com a finalização deste trabalho, algumas questões ficaram ainda em aberto e que poderão ser esclarecidas ou complementadas, com a realização de algumas propostas de trabalhos futuros. Na sequência do nosso trabalho foram obtidos bons resultados no que se refere à produção de CA e determinação das respetivas propriedades estruturais e químicas, com recurso a vários métodos nomeadamente a adsorção de nitrogénio, a 77 K, a termogravimetria, a espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier, a análise elementar.

Os resultados obtidos são sempre vistos e analisados numa perspetiva de melhoria e otimização do processo. De modo a aprofundar os conhecimentos e esclarecer algumas dúvidas sobre a química de superfície dos CA preparados, seria recomendável proceder também à caracterização dos mesmos com recurso a uma diversidade de técnicas, tais como, caracterização por XPS, que é uma técnica que permite definir de forma mais clara quais os grupos funcionais que estão presentes a superfície do CA, o SEM e o TEM que permitem a visualização da superfície dos CA.

Os trabalhos futuros devem ser orientados para os estudos de remoção de pesticidas da fase líquida, quando os mesmos se encontram em soluções com dois ou três pesticidas em simultâneo. O estudo das capacidades de remoção de mais do que um pesticida direciona os trabalhos para o uso do HPLC, visto que esta proposta era também referida no trabalho inicial, mas que por dificuldades práticas foi realizada apenas parcialmente. O uso da espectrofotometria de UV/Vis deve ser sempre preterida ao uso do HPLC, visto que a primeira técnica é rápida, barata e amiga do ambiente.

Os resultados obtidos são muito promissores, mas denota-se a necessidade de realização de estudos sistemáticos, onde os limites de deteção, quantificação, separação e seletividade dos aparelhos possam ser avaliados.

A possibilidade de aumentar as capacidades adsorptivas dos vários CA produzidos, pode passar por um controle mais rigoroso das condições de preparação dos mesmos ou pela respetiva modificação, com recurso a vários pos-tratamentos.

A preparação de CA a partir de misturas binárias de polímeros sintéticos e naturais foi conseguida com sucesso, no decorrer deste trabalho. No entanto, a possibilidade de extrapolar o método utilizado para tratamento de parte dos resíduos sólidos urbanos, apresenta-se como uma mais valia no que se refere à redução ou envio dos mesmos para aterro.



## **6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] M.D.Pinheiro, Ambiente e construção sustentável, Instituto do Ambiente da Amadora, 2006.
- [2] Lei n.º 11/87, de 7 de abril, Lei de bases do ambiente e foi revogada pela Lei n.º 19/2014, de 14 de abril, define as bases da política de ambiente aprovada em 20 de fevereiro de 2014.
- [3] F. Peres, J.C. Moreira e G.S. Dubois, Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema, *In*: F. Peres e J.C. Moreira, É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente, Rio de Janeiro: Fiocruz, 2003, 21-41.
- [4] B. Lennartz, X. Louchard, M. Voltz e P. Andrieux, Diuron and simazine losses to run-off water in mediteranian vineyards, 1996, 26(6): 1494-1502.
- [5] C. Patussi e M. Bündchen, Avaliação in situ da genotoxicidade de triazinas utilizando o bioensaio Trad-SHM de Tradescantia clone 4430, Ciência & Saúde Coletiva. Manguinhos, 2012, 4(18): 1173- 1178, disponível em: <http://www.scielosp.org/pdf/csc/v18n4/30.pdf>, acedido em: 17 out. 2018.
- [6] EU Council, Directive on the quality of water intended for human consumption, 98/83/EC, 1998, *In*: J.M.F., T. Sandra e P. Sandra, Multiresidue screening of neutral pesticides in water samples by high performance liquid chromatography -electrospray mass spectrometry, Anal. Chem. Acta, 2004, 505(2): 209-215.
- [7] Decreto lei nº 152/2017, Diário da República, 1.ª série; N.º 235 — 7 de dezembro de 2017.
- [8] Timor-Leste - Plano Estratégico de desenvolvimento 2011-2013, disponível em:[http://planipolis.iiep.unesco.org/upload/Timor-Leste/ Plano\\_desenvolvimento\\_estrategico\\_2011-2030.pdf](http://planipolis.iiep.unesco.org/upload/Timor-Leste/Plano_desenvolvimento_estrategico_2011-2030.pdf), acedido em: 12-03-2015.
- [9] Programa do V governo constitucional de Timor-Leste, 2012-2017, disponível em [http://Timor-leste.gov.tl/wpcontent/uploads/2012/09/Programa-do-V-Governo-Constitucional\\_26.8.12.pdf](http://Timor-leste.gov.tl/wpcontent/uploads/2012/09/Programa-do-V-Governo-Constitucional_26.8.12.pdf), acedido em: 12 mar. 2015.

- [10] H. Marsh e F. Rodríguez-Reinoso, Activated carbon, Elsevier Ltd. All rights reserved, 2006.
- [11] M.C.M.A. Ferraz, S. Moser e M. Tonhaeuser, Control of emissions of atmospheric volatile organic compounds using impregnated active carbons. Fuel, 1999, 78:1567-1573.
- [12] R.M. Lopus, Activated charcoal for pediatric poisonings: the universal antidote? Lippicott Williams & Wilkins, USA, 2007, 19: 216-222.
- [13] Wikipédia, a enciclopédia livre, disponível em <http://www.tags.org.br/páginas/tercaseisa07.html>, acessado a 24 de dezembro, 2018.
- [14] E.K. Nyer, Groundwater treatment technology, 2ª ed., New York, NY 10003, 1993.
- [15] L.F. Fernandes, Carvão de endocarpo do coco da baía ativado quimicamente com  $ZnCl_2$  e fisicamente com vapor da água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de ião cloreto, tese de doutoramento, Programa de pós-graduação em química, Centro de ciências exatas e da natureza da Universidade Federal de Paraíba, 2008.
- [16] E.D. Schneider, Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado, dissertação do mestrado em engenharia química, CECE- Centro de Engenharias e Ciências Exatas, programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.
- [17] M. Sandra, Operação e otimização de reator biológico para tratamento de compostos orgânicos voláteis, Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia do Porto, Universidade do Porto, 2004.
- [18] H. Fritzst Stoeckli, Carbon, 1990, 28: 6 -11.
- [19] F. Rouquerol, J. Rouquerol e K.S.W. Sing, Adsorption by powders and porous solids, Principals, methodology and applications, 1ª ed., Academic Press, EUA, 1998.

- [20] S.J. Gregg e K.S.W. Sing, Adsorption, surface area and porosity, 2<sup>a</sup> ed., Academic Press Inc. (London) Ltd, 1991.
- [21] J.M.V. Nabais, C. Laguinhas, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott, J.E. C. Amorós e A.V. N. Gisbert, Surface and porous characterization of activated carbons made from a novel biomass precursor, the esparto grass, Appl. Surface Sci., 2013, 265: 919-924.
- [22] Á. G. Soares, Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina, Tese de doutoramento, Universidade Estadual de Campinas, 2001, disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/277548>>, acedido em: 10 jan., 2016.
- [23] F. Rodríguez-Reinoso e M. Molina-Sabio, El carbón ativado como adsorvente en descontaminacion ambiental, em Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales, Capítulo III, Cytel, Madrid, 2004.
- [24] L. Muniandy, F. Adam, A.R. Mohamed e E.P. Ng, The synthesis and characterization of high purity activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH, Microporous Mesoporous Mater., 2014, 316.
- [25] Q. Yu, M. Li P. Ning, H. Yi e X. Tang, Preparation and phosphine adsorption of activated carbon prepared from walnut shells by KOH chemical activation, Separation Sci. Technol., 2014, 49: 2366.
- [26] I. Okman, S. Karagöz, T. Tay e M. Erdem, Activated carbons from grape seeds by chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide, Surface Sci., 2014, 293.
- [27] H. Demiral, I. Demiral, B. Karabacakoglu e F. Tumsek, Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. Chem. Eng. Res. and Design, 2011,89: 206-213.
- [28] C.S. de Castro, Preparação de carvão ativado a partir da borra de café: uso como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso, Dissertação de mestrado, Universidade de Lavras, 2009.

- [29] P.C.C. Pinheiro, F.J. Figueiredo e O. Seye, Influência da temperatura e da taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal de eucalyptus-biomassa e energia, Rio de Janeiro, 2005, 2(2): 159-168.
- [30] I.P.P. Cansado, C.R. Belo e P.A.M. Mourão, Valorisation of *Tectona grandis* tree sawdust through the production of high activated carbon for environmental application, Bioresour. Technol., 2018, 29: 328-333.
- [31] K. Mohanty, D. Das e M.M. Biswas, Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl<sub>2</sub>, Chem. Eng. Journal, 2005, 115: 121-131.
- [32] S. Ismadji, Y. Sudaryanto, S.B. Hartono, L.E.K. Setiawan e A. Ayucitra, Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization, Biores. Technol., 2005, 96: 1364-1369.
- [33] S. Yourgun, N. Vural e H. Demiral, S. Yourgun, N. Vural e H. Demiral, Preparation of high surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl<sub>2</sub> activation, Microporous Mesoporous Mater., 2009, 122: 189-194.
- [34] S. Saputro, M. Masykuri, L. Mahardiani, B. Mulyani, I. Qorina, K. Yoshimura, K. Takehara e S. Matsuoka, The usage of activated carbon from teak sawdust (*Tectona grandis* L.f.) and zeolite for the adsorption of Cr(VI) and its analysis using solid-phase spectrophotometry (sps), Conf.Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017, 176: 012019.
- [35] A.A. Jafar e S. Balasubramanian, Adsorption of Pb(II) ions on teak leaves activated carbon-A kinetic and equilibrium study, Der Chemica Sinica, 2010, 1(2): 35-43.
- [36] P.A. Sun e Y. Webley, Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activations and their applications in the gas storage, Chem. Eng. Journal, 2010, 883-892.



- [37] Suhas, P.J.M. Carrott e M.M.L. Ribeiro Carrott, Lignin-from natural adsorbent activated carbon: a review, *Biores. Technol.*, 2007, 98(12): 2301-2312.
- [38] A.V. Korobeinyk, R.L.D. Whitby, S.V. Mikhalovsky, High temperature oxidative resistance of polyacrylonitrile-methyl-methacrylate copolymer powder converting to a carbonized monolith, *European Polymer Journal*, 2012, 48: 97-104.
- [39] C.R. Belo, I.P.P. Cansado, P.A.M. Mourão, Synthetic polymers blend used in the production of high activated carbon for pesticides removals from liquid phase, *Environ Technol.*, 2016, 38(3): 285-296.
- [40] I.P.P. Cansado, Caracterização estrutural de materiais de carbono com recurso a vários adsorventes, Tese de doutoramento, Departamento de química da Universidade de Évora, 2003.
- [41] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing e K.K. Unger, *International of Pure and Applied Chemistry*, Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure Appl. Chem.*, 1994, 66: 1739
- [42] S.E. Bailey, T.J. Olim, R.M. Bricka e D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.*, 1999, 33(11): 2469-2479.
- [43] F. Rodríguez-Reinoso e A. Linares-Solano, Microporous structure of carbon activated as revealed by adsorption methods, *Chem. Phys. Carbon*, 1989, 21: 1-146, Ed. Thrower PA, Marcel Dekker Inc., New York.
- [44] P.J.M. Carrott, I.P.P. Cansado e M.M.L. Ribeiro Carrott, Carbon molecular sieves from PET for separations involving CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, *Applied Surface Sci.*, 2006, 252: 5948-5952.
- [45] P.J.M. Carrott, J.M.V. Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott e J.A. Pajares, Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres, *Carbon*, 2001, 39: 1543-1555.

- [46] F. Rozada, M. Otero, A. Morán e A.I. García, Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: production and optimization, *Journal of Hazardous Mater.*, 2005, 124(1-3): 181-191.
- [47] European Comission, BREF, Reference document on best available techniques in the production of polymers (Pol), 2007, disponível em: <http://eipcb.jrc.es.>, acedido 8 fev. 2019.
- [48] M. Hestin, T. Faninger e L. Milios, Increased EU plastics recycling targets: environmental, economic and social impact assesstment, Final repot , Deloitte, May 2015.
- [49] A.S. Goje e S. Mishra, Chemical kinetics, simulation, and thermodynamics of glycolytic depolymerization of poly (ethylene terephthalate) waste with catalyst optimization for recycling of value-added monomeric products, *Macromol. Mater. Eng.*, 2003, 288: 326-336.
- [50] A. Gorni, Recursos básicos sobre plásticos e polímeros, *Revista Plástico Industrial*, 2000, 48-61.
- [51] A. Fradet e M. Tessier, *In*: M.E. Rogers e T.E. Long, Editors, *Synthetic methods in step-growth polymers*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2003, 17-134.
- [52] D.E Nikles e M.S. Farahat, New motivation of the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: a review, *Macromol. Mater. Eng.*, 2005, 290: 13-30.
- [53] A.S. Pouzada e C.A. Bernardo, Introdução à engenharia de polímeros, área de engenharia de polímeros, *Revista especializada*, Universidade do Minho, Braga, 1983.
- [54] T. Silva e L.F. Miranda, Estudo comparativo das propriedades do poli (tereftalato de etileno) virgem e reciclado, Departamento de engenharia de materiais, Universidade Mackinze, São Paulo, 2003, disponível em:

[http://www.mackonline.com.br/fileadmin/Graduacao/EE/Revista\\_on\\_line/Estudo\\_Comparativo\\_Poli.pdf](http://www.mackonline.com.br/fileadmin/Graduacao/EE/Revista_on_line/Estudo_Comparativo_Poli.pdf), acedio em: 4 jun. 2016, 14:10.

[55] J.M.V. Nabais, P.J.M. Carrott e M.M.L. Ribeiro Carrott, Fibras de carbono ativadas produzidas a partir de precursores acrílicos, Departamento de química, Centro de Química, Universidade de Évora, 2001.

[56] J.C. Masson, Wet spinning in acrylic fiber technology and applications, Marcel Dekker, New York, 1995.

[57] D.G. Barroso, F.A.M.A. Figueiredo, R.C. Pereira, A.B.R. Mendonça e L.C. Silva, Diagnósticos de deficiências de macronutrientes em Teca, Revista *Árvore*, Viçosa, 2005, 29 (5): 671-679.

[58] E.W.B. da Costa, P. Rudman e F.J. Gay, Investigations on the durability of *Tectona grandis*, The Emp. For. Rev., 1958, 37(3): 291-298.

[59] J.P. Haluk, C. Bousta-Roussel e M.F. Thévenon, Importance des quinones dans les propriétés antifongiques du teck (*Tectona grandis*), Cah. Sci. bois, 2001, 1-8.

[60] E. Magel, C. Hillinger, W. Höll e H. Ziegler, Biochemistry and physiology of heartwood formation: role of reserve substances, *In*: H. Rennenberg, W. Eschrich e H. Ziegler (eds.), Trees contributions to modern tree physiology, Bachuys Publishers, Leiden, The Netherlands, 1997, 477-506.

[61] S.K. Datta e A. Kumar, Histochemical studies of the transition from sapwood to heartwood in *Tectona grandis*, IAWA Bull, 1987, 8(4): 363-368.

[62] T. Nobuchi, S. Janmahasatien e M. Sakai, Seasonal changes of wood formation and some characteristics of heartwood formation in Teak (*Tectona grandis* L.) plantation, Kasetsart Journal Natural Sci., 1996,30: 254–263.

[63] H. Pereira, S. Cardoso, V. Sousa e T. Quilhó, Variabilidade da Teca (*Tectona grandis*) em Timor-Leste, Centro de estudos florestais e produtos florestais, Editora SPCF, Lisboa, 2009.

- [64] Mota et al. e Equipa do Ministério de Agricultura e Pescas da RDTL, Manual de boas práticas de produção em viveiro e gestão de povoamentos de Teca (*Tectona grandis*), Timor-Leste, 2015.
- [65] Naturlink.com Naturlink, Estudo e avaliação das potencialidades da Teca (*TectonaGrandis*) em Timor- Leste, disponível em [:http://naturlink.pt/article.aspx?menuid=21&cid=93731&bl=1&viewall=true](http://naturlink.pt/article.aspx?menuid=21&cid=93731&bl=1&viewall=true), acedido em: 25 dez. 2018.
- [66] P.A.M. Mourão, I.P.P. Cansado, P.J.M. Carrott e M.M.L. Ribeiro Carrott, Designing activated carbons from natural and synthetic raw materials for pollutants adsorption, *Materials Sci. Forum*, 2010, 636:1404.
- [67] R.C. Bansal, J.B. Donnet e F. Stoeckli, *Active carbon*, New York, Marcel Dekker Inc.,1988.
- [68] M. Ahmed, W.E. Marshall, R.M. Rao, Production of granular activated carbons from selected agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Bioresource Technol.*, 2000, 93: 103-107.
- [69] M.L. Martínez, M.M. Torres, C.A. Guzmán D.M. Maestri, Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shell, *Industrial Crops and Products*, 2006, 23: 23-28.
- [70] D.M. Mackay e P.V. Roberts, The dependence of char and carbon yield on lignocellulose precursors composition, *Carbon*, 1982, 20: 95-104.
- [71] F. Rodriguez-Reinoso, *In*: F. Schuth, K.S.W. Sing e J. Weitkamp (Eds), *Handbook of porous solids*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, 3:1766.
- [72] J.P. Chen, W. Shunnian e K. Chong, Simultaneous adsorption of copper ions and humid acid onto an activated carbon, *Carbon*, 2003, 41: 1979.
- [73] D. Barceló, B. Veronique e G. Durand, Determination of trace levels of herbicides in estuarine waters by gas and liquid chromatography techniques, *Journal of Chromatography*, 1992, 607: 319-327.

- [74] N.R. Khalili, M. Campell, G. Sandi e J. Golás, Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge, *Carbon*, 2000, 38: 1905-1915.
- [75] G.G. Stavropoulos, Precursor materials suitability for super activated carbons production, *Fuel Process Technol.*, 2005, 86: 1165-1173.
- [76] V.T. Fernández, Preparación, caracterización y aplicaciones de carbones activados preparados a partir de lignina Kraft, Tese de doutoramento, Universidade Rovira i Virgili, Tarragona, 2006.
- [77] K. Okada, N. Yamamoto, Okada, N. Yamamoto, Y. Kamshima e A. Yasumori, Porous properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *Journal Colloid Interface Sci.*, 2003, 262, 179-193.
- [78] A.M. Yuso, B. Rubio e M.T. Izquierdo, Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons, *Fuel Process. Technol.*, 2014, 119: 74–80.
- [79] M. Hunson e C. Authanit, Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with  $H_3PO_4$ ,  $K_2CO_3$  and  $KOH$ , *Chem. Eng. Journal*, 2013, 229: 334-343.
- [80] A.S. Mestre, A.S. Bexiga, M. Andrade, M.L. Pinto, I. Matos, I.M. Fonseca e A.P. Carvalho, Activated carbons from sisal waste by chemical activation with  $K_2CO_3$ : kinetics of paracetamol and ibuprofen removals from aqueous solution, *Biores. Technol.*, 2011, 102 (7): 8253-8260.
- [81] D. Adinata, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, Preparation and characterization of activated carbon from palm Shell by chemical activation with  $K_2CO_3$ , *Biores. Technol.*, 2007, 98: 145-149.
- [82] Q. Yuen, S. Xu e B. Gao, Activated carbons with well-developed mesoporosity prepared by activation with different alkali salts, *Mater. Letters*, 2015, 146: 34-36.

- [83] M.A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solanob e Y. Gogotsi, Capacitance of KOH activated carbide-derived carbons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 41: 267-275.
- [84] T.S. Zaini e M.A.A. Hui, Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary, *Carbon Letters*, 2015, 16(4): 275-280.
- [85] D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós & A. Linares-Solano, Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH, *Carbon*, 2001,39: 741-749.
- [86] L. Muniandy, F. Adam, A.R. Mohamed e E.P. Ng, The synthesis and characterization of high purity activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, 316.
- [87] Q.Yu, M. Li P. Ning, H. Yi e X. Tang, Preparation and phosphine adsorption of activated carbon prepared from walnut shells by KOH chemical activation, *Separation Sci. Technol.*, 2014, 49: 2366.
- [88] I. Okman, S. Karagöz, T. Tay e M. Erdem, Activated carbons from grape seeds by chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide, *Surface Sci.*, 2014, 293.
- [89] A. Bhatnagar e M. Sillanpaa, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review, *Chem. Eng. Journal*, 2010, 157: 277-296.
- 90] T. Yang e A.C. Lua, Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 63:113–124.
- [91] M. Fan, W. Marshall, D. Daugaard e R.C. Brown, Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover, *Bioresource Technol.*, 2000, 93:103-107.
- [92] H.L.M. Clark, Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café, Belo Horizonte, Dissertação de

mestrado, Programa de pós-graduação em ciência de alimentos da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

[93] D.M. Ruthven, Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids, *In: Molecular Sieves: Sci. Technol. Adsorp. Diffusion*, Springer Berlin Heidelberg, 2008, 7:1-43.

[94] S.J. Gregg e K.S.W. Sing, Adsorption, surface area and porosity, 2<sup>a</sup> ed., London Academic Press, 1982.

[95] M. Jaroniec e K. Kaneko, Physicochemical formulations for characterization of adsorbents by using high-resolution comparative plots, *Langmuir*, 1997, 13: 6589-6596.

[96] S. Brunauer, L.S. Dening, W.E. Dening e E. Teller, On a theory of the Van der Waals adsorption gases, *Journal Amer. Chem. Society*, 1940, 62: 1723-1732.

[97] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.A.M. Mourão e R.P. Lima, Preparation of activated carbons from Cork by physical activation in carbon dioxide, *Adsorp. Sci. Technol.*, 2003, 22(7): 6698-681.

[98] I.P.P. Cansado, F.A.M.M. Gonçalves, J.M.V. Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott e P.J.M. Carrott, PEEK: an excellent precursor for activated carbon production for high temperature application, *Fuel Process. Technol.*, 2009, 90: 232-236.

[99] C.Y. Lu e M. Wey, Simultaneous removal of VOC and NO by activated carbon impregnated with transition metal catalysts in combustion flue gas, *Fuel Process. Technol.*, 2007, 88: 557-567.

[100] C.F. Chang, C.Y. Chang e W.T. Tsai, Effects on burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO<sub>2</sub> and steam, *Journal of Colloid and Interface Sci.*, 2000, 232: 45-49.

[101] P.A.M. Mourão, Desenvolvimento de carvões ativados a partir da cortiça, Tese de doutoramento em química, Universidade de Évora, 2005.

- [102] Z.M. Wang, H. Kanoh, K. Kaneko, G.Q. Lu e D. Do, Structural and surface property changes of macadamia nut-shell char upon activation and high temperature treatment, *Carbon*, Elmsford, jul. 2002, 40(8): 1231-1239.
- [103] P.J.M. Carrott, R.A. Roberts e K.S.W. Sing, Adsorption of nitrogen by porous and nanoporous carbons, *Carbon*, 1987, 25: 59.
- [104] S. Lowell e J. E. Shields, *Powder surface area and porosity*, Springer, 1991, 4: 14.
- [105] P.C.P. Galacho, *Materiais com estrutura mesoporosa ordenada com titânio, preparação, caracterização, estudos de adsorção e propriedades catalíticas*, Tese de doutoramento, Universidade de Évora, 2005.
- [106] J.M.V. Nabais, *Preparação e modificação de fibras de carbono ativadas a partir de fibras têxteis acrílicas*, Universidade de Évora, 2002.
- [107] M. Mirata, N. Kawasaki, T. Namakura, K. Matsumoto, M. Kabayama, T. Tamura e S. Tanada, Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment, *Journal of Colloid and Interface Sci.*, 2002, 254: 17-22.
- [108] V.G. Teixeira, F.M.B. Coutinho e A.S. Gomes, Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divenilbenzeno, *Química Nova*, 2001, 24 (6): 808-818.
- [109] J.M.V. Nabais, P.J.M. Carrott e M.M.L. Ribeiro Carrott, *Processos para a produção de carvões ativados a partir de um precursor lignocelulósico*, pedido de patente Portuguesa nº 103520 de 11/07/2006.
- [110] M.G. Lussier, J.C. Shull e D.J. Miller, Activated carbon from cherry stones, *Carbon*, 1994, 32(8): 1493-1498.
- [111] M. Valix, W.H. Cheung e G. McKay, Preparation of activated carbons using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*, 2004, 56: 493-501.



- [112] C. Alamansa, F. Rodriguez-Reinoso e M. Molina-Sabio, Adsorption of meth ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon derived discs, *Mesoporous Microporous Mater.*, 2004, 185-191.
- [113] D.D. Do, *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*, London: Imperial Colleg 1998.
- [114] Y. Shai, ATR-FTIR studies in pore forming and membrane induced fusion peptides , *Biochimica et Biophysica Acta*, 2010, 4c: 1-8.
- [115] M.M. Doyle, *Principles application of Fourier transform infrared (FTIR) process analysis*, Helma Axiom, Inc., 1992, 2:11-41.
- [116] A.U. Baes e P.R. Bloom, Diffuse reflectance and transmittion Fourier transform infrared spectroscopy of humic and fulvic acids soil, *Sci. Society Am. Journal* 1989, 53: 695-700.
- [117] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber H.A.T. Buxton, *Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance*, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 1202-1211.
- [118] G.J. Hathaway e N.H. Proctor, *Proctor and Hughes' Chemical hazards of the workplace*, 5<sup>a</sup> ed., John Wiley and Sons, 2014.
- [119] A. Dabrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, e M. Barckzak, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – A critical review, *Chemosphere*, 2005, 58: 1049-1070.
- [120] A.R. Coutinho, F.C. Barbieri, e P.A. Pavani, *Preparação de carvões ativados a partir de fibras de celulose*, 2000, *In: 2º Encontro brasileiro de adsorção*, Florianópolis, SC, *Anais de trabalhos apresentados*, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, maio de 1998, 139-144.
- [121] A.M. Fuente, F. González, G. Pulgar e C. Pesquera, *Activated carbon supported Pt catalysts: effect of support texture and metal precursor on activity of acetone hydrogenation*, Elsevier, 2003, 208: 35-46.

- [122] M.M.A. Freitas, Preparação de peneiros-moleculares de carbono, Tese de doutoramento, Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, 1998.
- [123] H. Marsh, E.A. Heintz e F. Rodríguez-Reinoso, Introduction to carbon technologies, Universidade de Alicante, Secretariado de Publications, 1999, 669.
- [125] G.R. Stephenson, I.G. Ferris, P.T. Holland e M. Nordberg, Glossary of terms relating to pesticides (IUPAC recommendations 2006), Pure Appl. Chem., 2006, 78(11): 2075-2154.
- [126] A.R. Carvalho, F.H.M. Schlittler e V.L. Tornisielo, Relações da atividade agropecuária com parâmetros físico-químicos da água, Química Nova, 2000, 23(5): 529-537.
- [127] K. James e W.D. Guenzi (Eds.), Pesticides in soil and water, American Soil Sci. Society, Madison, WI, 1986.
- [128] H. Börner, Pesticides in ground and surface water-chemistry of plants protection, 9ª ed., Springer-Verlag, 1994.
- [129] H. Teixeira, P. Proença, M. Alvarenga, M. Oliveira, E.P. Marques e D.N. Vieira, Pesticide intoxications in the centre of Portugal three years analysis, Forensic Sci. Int., 2004, 143: 199-204.
- [130] Diretiva 2009/128/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de outubro de 2009, que estabelece um quadro de ação a nível comunitário para uma utilização sustentável dos pesticidas, 2009.
- [131] World Health Organization, The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification, 2004, Geneva, 2005, disponível em [http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides\\_hazard\\_rev\\_3pdf](http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_rev_3pdf), acedido em: 15 dez. 2018.

- [132] World Health Organization & International Programme on chemical safety, 2010, The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification, 2009, disponível em: <http://www.who.int/iris/handle/10665/44271>, acessado em: 15 dez. 2018.
- [133] P. Amaro, As características toxicológicas dos pesticidas em Portugal, Projeto Agro 12 série divulgação Agro 12: 1/06, editor: ISA/Press, Universidade Técnica de Lisboa, 2005.
- [134] M.E.F. Braibante e J.A. Zappe, A química de agrotóxicos, química e sociedade: Química Nova na Escola, Santa Maria, 2012, 34(1): 10-15.
- [135] T. Kiely, D. Donaldson e A. Grube, Pesticides industry sales and usage-2000 and 2001 market estimates, US environmental protection agency, office of prevention pesticides and toxic substances EPA-733-R-04-001, 2004, 33.
- [136] International agency for research on cancer (IARC), Lists of IARC evaluations, disponível em: <http://monographs.iarc.fr/>. ([https://pt.wikipedia.org/wiki/ácidodicloro\\_fenóacético](https://pt.wikipedia.org/wiki/ácidodicloro_fenóacético), acessado em 20 de setembro de 2016).
- [137] B.N. Rodrigues e F.S. Almeida, Guia de herbicidas, 5ª ed., Londrina: autores, 2005, 591.
- [138] M. Tu, C. Hurd e J.M. Randall, Weed control methods handbook: tools and techniques for use in natural areas, Natural conservatory, 2001.
- [139] I.B. Arsego, Sorção dos herbicidas diuron e hexazinone em solos de texturas contrastantes, Dissertação de mestrado em fitotecnia - Escola Superior de Agricultura, Luiz Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.
- [140] MCPA, Corrected first report of the hazard Identification assessment review committee, Washington (DC): United States Protection Agency, office of prevention, pesticides and toxic substances, 2004, [Online], disponível em: <http://www.regulations.gov/fdmspublic/component/main>, acessado mar. 2017.

- [141] Proposed acceptability for continuing registration: Re-evaluation of the lawn and turf uses of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA), Ottawa (ON): Health Canada, Pest management regulatory agency, 2006.
- [142] L. Rózański, Vademecum of pesticides, Agra-Enviro Lab: Poznan, 1998, 91, 188, *In*: Polish Standard, 1997, PN-ISO 10390, Soil Quality – Determination of pH.
- [143] A. Kouras, A.I. Zouboulis, C. Samara e T.H. Kouimtztzis, Removal of pesticides from surface waters by combined physicochemical process, Part II, Lindane, *Environ. Pollution*, 1998, 103(2-3): 193-202.
- [144] V.L. Snoeyink, *Em AWWA - Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*; Pontius, 4<sup>a</sup> ed., New York: McGraw-Hill, Inc., 1990.
- [145] B.N. Badriya, V. Ravindran, W. Den e M. Pirbazari, Bioadsorber efficiency, design, and performance forecasting for alachlor removal, *Water Res.*, 2003, 37: 4051-4072.
- [146] M.P. Ormad, N. Miguel, M. Lanao, R. Mosteo e J.L. Ovelleiro, Effect of application of ozone and ozone combined with hydrogen peroxyde and titanium dioxide in removal of pesticides from water, *Ozone Sci. Eng.*, 2010, 32: 25-32.
- [147] P. Orman, S. Cortes, A. Puig e J.L. Ovelleiro, Degradation of organochloride compounds by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Water Res.*, 1997, 31: 2387-2391.
- [148] M. Pirbazari, B.N. Bardiyha e R.J. Miltner, GAC adsorber design for removal of chlorinated pesticides, *Journal Environ. Eng.*, 1991, 117: 80-100.
- [149] L. A. Linhares, F. B. E. Filho, R. Ianhez e E. A. dos Santos, Application of Langmuir and Freundlich models of the adsorption of cadmium and lead in different classes of Brazilian soils, *Revista Tecnologica*, 2008, 17: 49-60.
- [150] H.L. Bohn, B.L. McNeal e G.A. O'connor, *Soil chemistry*, 2<sup>a</sup>. ed. Auflage, 341 S., John Wiley & Sons, New York, 1985.

- [151] O. Gimeno, P. Plucinski, S.T. Kolaczowski, Removal of the herbicide MCPA by commercial activated carbons: equilibrium, kinetics and reversibility, *Industry Eng. Chem. Res.*, 2003, 42: 1076-1086.
- [152] I. Martín-Gullon, R. Font, Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers, *Water Res.*, 2001, 35(2): 516-520.
- [153] Y. C. Sharma, S.N. Upadhyay e F. Gode, Adsorptive removal of a basic dye from water and wastewater by activated carbon, *Journal Appl. Sci. in Environ. Sanitation*, 2009, 4(1): 21-28.
- [154] Y. Yang, Y. Chun, G. Sheng e M. Huang, pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon, *Langmuir*, 2004, 20(16), 6736-6741.
- [155] V. Domingues, A. Alves, M. Cabral e C. Delerue-Matos, Sorption behavior of bifenthrin on cork, *Journal Chromatogr. A.*, 2002, 5: 127-132.
- [156] C. Díez, M. Feinberg, A. Staub Spörri, E. Cognard, D. Ortelli, P. Edder e S. Rudaz, Evaluation of quantification methods to compensate for matrix effects in the analysis of benzalkonium chloride and didecyldimethylammonium chloride in fruits and vegetables by LC-ESI-MS/MS, *Food Anal. Methods*, 2016, 9: 485-499.
- [157] P.A. Quinlivan, L. Li e D.R. Knappe, Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter, *water res.*, 2005, 39(8): 1663-1673.
- [158] R. F. Nascimento, A.C.A. de Lima, C.B. Vidal, D.Q. Melo e G.S.C. Raulino, Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais, *BiblioTeca de Ciências e Tecnologia*, Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014, 256.
- [159] I. Y. Sudi, Assessment of herbicides and pesticides residues in Gella surface water, *Asian Journal Advance Agric. Res.*, 2017, 3(1): 1-9.
- [160] M. Pirsaeheb, Z. Bonyadi, T. Khodadadi e K. Sharafi, Evaluation of the pesticides residues 2,4-D, atrazine e alachor concentration in drinking water well

of Mahidasht District-Kermanshah, World Appl. Sci. Journal, 2013, 23(11): 1530-1537.

[161] C.P. Schulthess e D.K. Dey, Estimation of Langmuir constants using linear or nonlinear, Soil Sci. Am. Journal, 1996, 60(2): 433-442.

[162] S.J. Allen, Q. Gan, R. Mathews e P.A. Johnson, Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, Bioresourc. Technol., 2003, 143-152.

[163] A.D. Skoog, J.F. Holler e A.T. Nieman, Princípios de análise instrumental, 5ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2002, 641-653.

[164] A. Vogel, Análise química quantitativa, 5ª ed., São Paulo: Mestre Jou, 1982, 462.

[165] T. Pihlström , A. Valverde, S. Masselter, A. de Kok, A. R. Fernadéz-Alba et al., Method validation and quality control procedures for pesticides residues analysis in food and feed, Legal Deposit-AL-11-2009, Document nº Sanco/12495, 2011,1-41.

[166] L.F.L Guimarães e C.H Collins, Cromatografia líquida de alta eficiência. *In*: Introdução a métodos cromatográficos, 7ª ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997, 183-238.

[167] European Pharmacopeia 5.0-2.2.29, Liquid chromatography, 2005, disponível em: [https://www.scribd.com/doc/314755827/European-Pharmacopoeia-5ª ed.](https://www.scribd.com/doc/314755827/European-Pharmacopoeia-5a-ed), acessado em: 27 set. 2015.

[168] C.H. Collins, Princípios básicos da cromatografia, *In*: Introdução a métodos cromatográficos, 7ª ed., Campinas: UNICAMP, 1997, 11-27.

[169] J.M.A. Araújo, Química de alimentos: teoria e prática, 3ª ed., Viçosa: Editora UFV, 2004, 416.

[170] H. Schmidt-Traub, Preparative chromatography, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Kga A., 2005.

[171] F. M. Lanças, Validação de métodos cromatográficos de análise, Editora RiMa, São Carlos, 2004.

[172] A. T. K. Tran, R.V. Hynes e P. Doble, Determination of commonly used polar herbicides in agricultural waters in Australia by HPLC, Chemosphere, 2007, 67: 944-953.

[173] H. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, Carbon, 2002, 40(2): 145-149.

[174] A.M. Puzisy, O. I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, e J.M. D. Tascón, Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin, Carbon, 2005, 43: 2857-2868.