

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



# Remoção de poluentes em solução aquosa por carvões activados

Susana Cristina Roque Marques

Mestrado em Química, Saúde e Nutrição

2011

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



# Remoção de poluentes em solução aquosa por carvões activados

Susana Cristina Roque Marques

Mestrado em Química, Saúde e Nutrição

Dissertação orientada por:

Prof.<sup>a</sup> Doutora Ana Paula Carvalho

Doutora Ana Sofia Dias Mestre

2011

Este trabalho foi efectuado no Laboratório do Grupo de Adsorção de Materiais Adsorventes do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL). A parte experimental relativa à inactivação de *Escherichia coli* foi realizada em colaboração com o Laboratório de Microbiologia e Biotecnologia do Centro de Biodiversidade, Genómica Integrativa e Funcional (BioFIG) sob a orientação do Doutor Ricardo Dias, do grupo “MicroHealth Group”.

Dos resultados obtidos resultaram três comunicações em congressos internacionais: uma comunicação oral no 4<sup>th</sup> International Conference on Carbons for Energy Storage/Conversion and Environment Protection (Vichy, Setembro de 2011) e duas comunicações em poster nos congressos Water & Industry 2011 da International Water Association (Valladolid, Maio de 2011) e XI Reunión del Grupo Español del Carbon (Badajoz, Outubro de 2011).

Parte do trabalho deu origem ao manuscrito intitulado “Effect of the co-solvent in the removal of caffeine by activated carbons”, que foi submetido para publicação à revista Carbon.

## Resumo

Este trabalho consistiu na caracterização de carvões activados comerciais e no estudo da sua aplicação na remoção de cafeína, em soluções com diferentes solventes (água e misturas água-metanol e água-2-propanol). Realizou-se igualmente uma primeira abordagem ao uso dos carvões activados na inactivação de bactérias, nomeadamente a *Escherichia coli*, em diferentes meios.

Os carvões activados foram caracterizados por adsorção de azoto a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  e de dióxido de carbono a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e pela determinação do ponto de carga zero e do conteúdo em cinzas.

Para avaliar o efeito da presença dos co-solventes metanol e 2-propanol na adsorção da cafeína em fase líquida realizaram-se ensaios cinéticos e de equilíbrio. Os resultados dos estudos cinéticos mostraram que, relativamente ao processo de adsorção em fase aquosa, a introdução do co-solvente reflecte-se num decréscimo da velocidade do processo e, no caso do 2-propanol igualmente numa diminuição acentuada da eficiência de remoção, o que se justifica pelo aumento significativo da solubilidade da cafeína na mistura água-2-propanol. As isotérmicas mostraram que a introdução do 2-propanol leva à obtenção de curvas do tipo F, enquanto no caso dos outros dois sistemas se obtiveram isotérmicas do tipo L. A análise dos resultados mostrou que o processo de adsorção segue um mecanismo de Langmuir no caso dos solventes água e água-metanol contudo ajusta-se à equação de Freundlich quando é introduzido o co-solvente 2-propanol. Esta mudança do mecanismo de adsorção foi explicada considerando a maior solubilidade da cafeína na mistura água-2-propanol e, pela análise dos parâmetros de Hansen das várias espécies presentes, concluiu-se que o 2-propanol deverá competir com a cafeína para os centros activos de adsorção. Os ensaios realizados sobre uma amostra com características superficiais ácidas mostrou que a adsorção de moléculas de água é o factor determinante para o decréscimo da capacidade de adsorção, prevalecendo sobre o efeito do co-solvente.

Os resultados do estudo prévio sobre a inactivação da bactéria *E. coli* nos carvões activados ensaiados revelaram que este processo parece ser maioritariamente influenciado pela dimensão das partículas do carvão.

## Palavras-chave

Carvões activados, Cafeína, Adsorção em fase líquida, Co-solventes orgânicos, *Escherichia coli*.

## Abstract

The present study was focused on the characterization of commercial activated carbons and their use in the removal of caffeine from solutions prepared with three different solvents: water; water+10%methanol and water+10% 2-propanol. A first evaluation of *Escherichia coli* inactivation by the activated carbons was also made.

The activated carbons were characterized by nitrogen adsorption at  $-196^{\circ}\text{C}$ , carbon dioxide adsorption at  $0^{\circ}\text{C}$  and by the determination of point of zero charge and ash content.

The effect of the co-solvents methanol and 2-propanol in caffeine's adsorption was evaluated by kinetic and equilibrium assays. The kinetic results showed that the presence of the co-solvent leads to a decrease in adsorption rate and, for 2-propanol it also causes a pronounced decrease of the removal efficiency, due to the significant increase of caffeine's solubility in water-2-propanol mixture. The isotherms obtained in the presence of 2-propanol are F type curves, while the curves obtained with water and water-methanol solvents are of L type. The analysis of these results revealed that the caffeine adsorption process follows Langmuir mechanism when dissolved in water or water-methanol mixture, however a better fitting of the results to the Freundlich equation is observed in the presence of 2-propanol. This change in adsorption mechanism was caffeine's higher solubility in water-2-propanol and, by Hansen solubility parameters analysis it was concluded that 2-propanol may compete with caffeine for the adsorption active local sites. The assays with a sample with acid superficial properties showed that water adsorption is the key factor to the decrease in adsorption capacity, prevailing over the co-solvent effect.

The results of the preliminary study concerning the inactivation of *E. coli* bacteria by the activated carbons revealed that this process seems to be mainly affected by the size of the carbon particles.

## Key-words

Activated carbons, Caffeine, Characterization, Liquid Phase Adsorption, *Escherichia coli*, External surface area.

## Agradecimentos

Ao terminar a minha dissertação gostaria de começar por agradecer às instituições que apoiaram o meu trabalho. Assim, agradeço ao Centro de Química e Bioquímica e ao Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e também ao Centro de Biodiversidade, Genómica Integrativa e Funcional (BioFIG) pelas boas condições de trabalho proporcionadas. À firma Salmon & Cia. (Norit) agradeço a disponibilização das amostras de carvão activado usados neste estudo.

Existem depois inúmeras pessoas a quem devo e quero agradecer por todo o apoio e incentivo que me deram na realização deste trabalho e ao longo de todo este ano.

Começo por agradecer à Professora Ana Paula Carvalho que com o seu entusiasmo contagiante tornou a realização deste trabalho muito leve, divertida e sonhadora. Sem a sua leveza certamente não teria conseguido chegar aqui e agradeço especialmente toda a confiança que teve no meu trabalho e todas as oportunidades que me deu ao longo deste ano.

É de realçar o papel que a minha orientadora Ana Sofia Mestre teve não só como orientadora sempre presente, objectiva e extremamente acessível mas também como exemplo de dedicação e disciplina. A sua forma de estar e de ver o mundo foi um apoio fundamental ao longo deste ano.

Um agradecimento ao Doutor Ricardo Dias por me ter recebido tão bem e orientado no Instituto de Ciência Aplicada e Tecnologia. Um obrigado ao meu colega João Pais por todo o seu auxílio e disponibilidade ao longo de toda a parte experimental respectiva à segunda parte deste trabalho.

Obrigada à Teresa pela sua presença brincalhona que me ajudou em dias menos sorridentes e à Cristina por todos os cafés e conversas animadas em dias menos bons.

A todas as pessoas do laboratório de Adsorção e Materiais Adsorventes agradeço por me terem recebido tão bem e por terem estado sempre acessíveis ao longo do meu trabalho para esclarecer qualquer dúvida teórica e experimental.



# Índice

<b>Capítulo 1 – Introdução</b>	1
<b>Capítulo 2 – Objectivos</b>	2
<b>Capítulo 3 – Carvões activados</b>	3
3.1. Estrutura do carvão activado	4
3.2. Processos de preparação, modificação e regeneração	5
3.3. Aplicações dos carvões activados	7
<b>Capítulo 4 – Técnicas de caracterização de carvões activados</b>	9
4.1. Caracterização da estrutura porosa	9
4.1.1. Adsorção de gases e vapores	10
Método de Brunauer, Emmet e Teller (BET)	15
Equação de Dubinin-Radushkevich (DR)	17
Equação de Dubinin – Radushkevich – Stoeckli (DRS)	18
Métodos de análise comparativos – Método $\alpha$ e método $t$	19
4.2. Caracterização química e textural	20
4.2.1. Determinação do conteúdo em cinzas	21
4.2.2. Determinação do pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )	21
<b>Capítulo 5 – Adsorção em carvões activados em fase líquida</b>	23
5.1. Adsorção em fase líquida	24
5.1.1. Cinéticas de adsorção	25
Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	25
Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	26
5.1.2. Isotérmicas de adsorção	26
Isotérmica de Langmuir	27
Isotérmica de Freundlich	28
<b>Capítulo 6 – Inactivação da <i>Escherichia coli</i></b>	30
6.1. Noções gerais	30
6.1.1. Meios de cultura	30
6.1.2. Curva de crescimento bacteriano	30
6.1.3. Técnica de plaqueamento seriado – Contagem de CFUs	31
6.2. <i>Escherichia coli</i>	32

<b>Capítulo 7 – Procedimento experimental</b>	35
7.1. Amostras de carvões activados	35
7.1.1. Oxidação do carvão NSAES	35
7.2. Caracterização textural	36
7.2.1. Adsorção de N <sub>2</sub> a – 196 °C	36
7.2.2. Adsorção de CO <sub>2</sub> a 0 °C	36
7.3. Caracterização química	37
7.3.1. Determinação do conteúdo em cinzas	37
7.3.2. Determinação do pH no ponto de carga zero (pH <sub>PZC</sub> )	37
7.4. Adsorção em fase líquida	37
7.4.1. Determinação da solubilidade da cafeína três solventes	38
7.4.2. Optimização das condições experimentais dos ensaios de adsorção da cafeína em fase aquosa	38
7.4.3. Cinéticas de adsorção	39
7.4.4. Isotérmicas de adsorção em fase líquida	40
7.5. Inactivação da <i>Escherichia coli</i>	40
7.5.1. Preparação dos meios nutritivos	40
7.5.2. Preparação dos solventes	40
7.5.3. Preparação da solução de crescimento celular (pré-inóculo)	41
7.5.4. Preparação da suspensão celular	41
7.5.5. Estudos cinéticos	41
7.5.6. Técnica de plaqueamento seriado – contagem de CFUs	42
<b>Capítulo 8 – Discussão dos resultados</b>	43
8.1. Caracterização textural e química dos carvões activados	43
8.2. Adsorção de cafeína em solução	46
8.2.1. Cinéticas de adsorção	46
8.2.2. Isotérmicas de adsorção de equilíbrio	51
8.3. Inactivação da <i>Escherichia coli</i>	58
8.3.1. Validação dos resultados – tratamento estatístico	58
8.3.2. Estudos cinéticos	63
<b>Capítulo 9 – Conclusões</b>	67
<b>Capítulo 10 – Perspectivas de trabalho futuro</b>	69
<b>Capítulo 11 – Bibliografia</b>	70

<b>Capítulo 12 – Anexos</b>	I
Índice de tabelas dos anexos	I
Índice de figuras dos anexos	III
12.1. Caracterização dos carvões activados	V
12.1.1. Adsorção de N <sub>2</sub> a – 196 °C	V
12.1.2. Adsorção de CO <sub>2</sub> a 0 °C	VII
12.2. Adsorção em fase líquida	X
12.2.1. Rectas de calibração	X
12.2.2. Cinéticas de adsorção em fase líquida	XII
12.2.4. Isotérmicas de adsorção em fase líquida	XIV
12.3. Inactivação da <i>Escherichia coli</i>	XIX
12.3.1. Validação dos resultados	XIX
12.3.2. Estudos cinéticos	XX

## Índice de Tabelas

*Nota: o índice de tabelas dos anexos é apresentado no início do respectivo capítulo.*

Tabela 8.1 – Resultados da análise das isotérmicas de azoto, a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e de dióxido de carbono a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e valores de pH no ponto de carga zero das amostras.	44
Tabela 8.2 – Parâmetros de pseudo-segunda ordem da adsorção de cafeína em água a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nas amostras GAC 830 granular e GAC 830 moído	48
Tabela 8.3 – Parâmetros de pseudo-segunda ordem da adsorção de cafeína a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$	50
Tabela 8.4 – Solubilidade da cafeína nos solventes usados.	50
Tabela 8.5 – Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich para a adsorção da cafeína nos vários solventes, com os carvões activados.	53
Tabela 8.6 – Parâmetros de solubilidade de Hansen para a água, metanol, 2-propanol e cafeína.	56
Tabela 8.7 – Tratamento estatístico do logaritmo dos resultados experimentais (resultados normalizados) referentes à inactivação da bactéria <i>E. coli</i> , com o carvão GAC 830.	59
Tabela 8.8 – Tratamento estatístico do logaritmo dos resultados experimentais (resultados normalizados) referentes à inactivação da bactéria <i>E. coli</i> , com o carvão GAC 830 moído.	60
Tabela 8.9 – Tratamento estatístico do logaritmo dos resultados experimentais (resultados normalizados) referentes à inactivação da bactéria <i>E. coli</i> , com o carvão NSAES.	61
Tabela 8.10 – Tratamento estatístico dos resultados normalizados dos ensaios cinéticos, com base no método <i>t</i> , pelo programa SPSS.	62

## Índice de Figuras

Figura 3.1 - Representação da microestrutura dos carvões activados.	4
Figura 3.2 - Esquema representativo do processo geral de produção de carvões activados.	5
Figura 4.1 – Sistema de adsorção-desadsorção.	10
Figura 4.2 – Classificação da IUPAC das isotérmicas de adsorção de gases.	12
Figura 4.3 – Classificação dos ciclos de histerese de acordo com a IUPAC.	14
Figura 4.4 – Curvas $\alpha$ hipotéticas para adsorventes microporosos	20
Figura 4.5 – Comportamento anfotérico dos grupos superficiais de um carvão activado.	21
Figura 5.1 – Estrutura molecular da cafeína.	23
Figura 5.2 – Classificação das isotérmicas de adsorção.sólido-líquido.	27
Figura 6.1 – Curva representativa da crescimento bacteriano.	30
Figura 6.2 – Representação do procedimento experimental da técnica de plaqueamento seriado.	32
Figura 6.3 – Representação da bactéria <i>Escherichia coli</i> .	32
Figura 7.1 – Regime de aquecimento usado na determinação do teor em cinzas dos carvões activados.	37
Figura 8.1 – Isotérmicas de adsorção de azoto a $-196^{\circ}\text{C}$ , nos carvões estudados.	43
Figura 8.2 – Distribuição de tamanho de microporos a partir da equação DRS aplicada às isotérmicas de adsorção de dióxido de carbono, a $0^{\circ}\text{C}$ .	45
Figura 8.3 – Ensaio cinéticos de adsorção da cafeína em solução aquosa nos carvões GAC 830 na forma granular e em pó, a $30^{\circ}\text{C}$	47
Figura 8.4 – Resultados cinéticos da adsorção de cafeína no carvão activado indicado, a $30^{\circ}\text{C}$ , nos três solventes.	49
Figura 8.5 – Isotérmicas de adsorção da cafeína, a $30^{\circ}\text{C}$ .	52
Figura 8.6 – Estrutura da molécula da cafeína com numeração e indicação das cargas parciais atómicas	55
Figura 8.7 – Variação do número de células de <i>E. coli</i> nos ensaios cinéticos realizados a $30^{\circ}\text{C}$ , nos carvões estudados.	64

## Glossário de abreviaturas

BDDT - Brunauer, Deming, Deming e Teller

BET - Brunauer, Emmet e Teller

CFUs – Colony Forming Units

DA - Dubinin-Astakhov

DR - Dubinin-Raduskhevich

DRS - Dubinin-Raduskhevich-Stoeckli

DSC – Calorimetria diferencial de varrimento (do acrónimo inglês para *Differential Scanning Calorimetry*)

*E. coli* – Bactéria *Escherichia coli*

GAC – Granular Activated Carbon

HRTEM – Microscopia electrónica de transmissão de resolução elevada (do acrónimo inglês para *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do acrónimo inglês para *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

LB – Meio nutritivo líquido (do acrónimo inglês para *Lysogeny Broth*)

LBA – Meio nutritivo sólido (do acrónimo inglês para *Lysogeny Broth Agar*)

NSAES – Carvão activado da Norit SAE Super

PAC – Carvão activado em pó (do acrónimo inglês para *Powdered Activated Carbon*)

PBS – Tampão fosfato (do acrónimo inglês para *Phosphate buffer solution*)

pH<sub>pzc</sub> – pH no ponto de carga zero

PPCPs – Compostos farmacêuticos e de higiene e cuidado pessoal (do acrónimo inglês para *Pharmaceuticals and personal care products*)

SANS – Dispersão de neutrões de baixo ângulo (do acrónimo inglês para *Small-Angle Neutron Scattering*)

SAXS – Dispersão de raios- X de baixo ângulo (do acrónimo inglês para *Small-Angle X-ray Scattering*)

TVFM – Teoria do preenchimento do volume de microporos (do acrónimo inglês para “*Theory of Volume Filling of Micropores*”)

WWTPs – Estações de tratamento de águas residuais (do acrónimo inglês para *Wastewater Treatment Plants*)

## Glossário de símbolos

$A_{\text{BET}}$  - área superficial específica determinada pelo método BET, área superficial aparente ou área BET

$a_m$  - área média ocupada por molécula de adsorvato na monocamada

$B$  - constante independente da temperatura e característica da estrutura porosa do adsorvente, obtida pela equação DR

$B_0$  - valor do parâmetro B para o máximo da curva de distribuição

$b$  - ordenada na origem

$\beta$  - coeficiente de afinidade

$C_{\text{BET}}$  - constante BET

$C_e$  - concentração de equilíbrio na solução

$C_{e, \text{calc}}$  - concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio calculada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem

$C_0$  - concentração inicial de soluto

$C/C_0$  - concentração relativa de soluto em solução

$C_t$  - concentração de soluto no tempo  $t$

$\text{erf}(z)$  - função erro

$E_0$  ou  $E$  - energia característica de adsorção obtida pela equação DR

$h$  - velocidade de adsorção inicial obtida pela equação cinética de pseudo-segunda ordem

$k_1$  - constante de velocidade de pseudo-primeira ordem

$k_2$  - constante de velocidade de pseudo-segunda ordem

$K_L$  - constante de Langmuir

$K_F$  - constante de Freundlich

$L_0$  - raio médio de poro

$m$  - declive

$N$  - constante de Avogadro

$n$  - expoente de Freundlich

$n^{\text{ads}}$  - quantidade adsorvida à pressão  $p$

$n_m$  - quantidade adsorvida na monocamada

$p/p^0$  - pressão relativa do adsorvato à temperatura a que o ensaio é realizado

$p^0$  - pressão de saturação do adsorvato à temperatura a que o ensaio é realizado

$p$  - pressão de equilíbrio do adsorvato à temperatura a que o ensaio é realizado

$\text{pH}_{\text{PZC}}$  - pH no ponto de carga zero

$q_e$  - quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente

$q_{e, \text{calc}}$  - a quantidade de soluto adsorvida, calculada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem

$q_m$  - capacidade de adsorção na monocamada por unidade de massa de adsorvente

$q_t$  - quantidade de soluto adsorvido no tempo  $t$  por unidade de massa de adsorvente

$R^2$  - coeficiente de correlação

$re$  - eficiência de remoção

$T$  - temperatura

$t$  - tempo

$t_{1/2}$  - tempo de meia vida obtido pela equação cinética de pseudo-segunda ordem

$V_{DR N_2}$  - volume microporoso obtido pela equação DR aplicada ao dados de adsorção de azoto a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$

$V_{DR CO_2}$  - volume microporoso obtido pela equação DR aplicada ao dados de adsorção de dióxido de carbono a  $0\text{ }^\circ\text{C}$

$V_{total}$  - volume poroso total (volume adsorvido a  $p/p^0 = 0,95$ )

$V_{meso}$  - volume mesoporoso

$V_\alpha$  - volume total de microporos estimado pelo método  $\alpha$

$V_{\alpha ultra}$  - volume de ultramicroporos estimado pelo método  $\alpha$

$V_{\alpha super}$  - volume de supermicroporos estimado pelo método  $\alpha$

$w$  - volume de adsorvato condensado nos microporos à temperatura  $T$  e à pressão relativa  $p/p^0$ , para a equação DRS

$w^*$  - volume de adsorvato considerado como líquido nos microporos, para a equação DRS

$w^{ads}$  - volume ocupado pela fase adsorvida

$w_0$  ou  $V_{DR}$  - volume microporoso obtido pela equação DR

$w_0^0$  - volume total de microporos

$\chi^2$  - análise não-linear do teste qui-quadrado

$\Delta$  - dispersão

## Capítulo 1 – Introdução

O desenvolvimento tecnológico levou ao aparecimento e aumento da produção de inúmeros compostos químicos sendo que, embora muitos sejam fundamentais para assegurar as melhores condições de vida possíveis, podem levar à contaminação de fontes de água potável (Bolong, Ismail, *et al.*, 2009; Daughton, 2004; Petrovic, Gonzalez, *et al.*, 2003; Westerhoff, 2003).

A remoção de compostos farmacêuticos e de higiene e cuidado pessoal (PPCPs do acrónimo inglês para *Pharmaceuticals and Personal Care Products*) tem atraído a atenção da comunidade científica no sentido de encontrar novas tecnologias que permitam a sua efectiva remoção, tanto nos efluentes das estações de tratamento de águas residuais como nas águas para consumo (Petrovic, Gonzalez, *et al.*, 2003; Rossner, Snyder, *et al.*, 2009; Huerta, Galceran, *et al.*, 2008; Westerhoff, 2003).

Uma vez que os processos convencionais de tratamento de águas não se mostram totalmente eficientes na remoção de PPCPs, têm sido propostos diversos processos avançados de tratamentos de águas, de onde se salientam os que recorrem a carvões activados. Com efeito, o uso destes materiais adsorventes é uma tecnologia eficaz na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos cuja eficiência foi comprovada em inúmeros estudos (Cabrita, Ruiz, *et al.*, 2010; Mestre, Bexiga, *et al.*, 2011; Mestre, Pires, *et al.*, 2007; Cronje, Chetty, *et al.*, 2011; Gupta, Gupta, *et al.*, 2011; Kula, Mouni, Merabet, *et al.*, 2011; Kula, Ugurlu, *et al.*, 2008)

Neste trabalho foi estudada a remoção de cafeína, em soluções aquosas, usando carvões activados comerciais. Este composto farmacêutico foi escolhido devido à sua frequente detecção em influentes e efluentes de estações de tratamento de águas residuais (WWTPs do acrónimo inglês para *Wastewater Treatment Plants*) e pelo seu forte impacto na saúde humana (Buerge & Poiger, 2003; Nathanson, 2009; Wu, Yue, *et al.*, 2008). Com o objectivo de tentar fazer uma aproximação às condições reais de tratamento de águas residuais, considerou-se a influência da presença dos co-solventes metanol e 2-propanol na remoção da cafeína, em soluções aquosas.

Numa segunda parte, fez-se uma primeira abordagem ao uso dos carvões activados na remoção de microorganismos. A bactéria seleccionada foi a *Escherichia coli* (abreviadamente *E. coli*), de estirpe K12 MG1655, com vista a relacionar o estudo da adesão bacteriana nos carvões activados deste trabalho com trabalhos realizados anteriormente (Bautista-Toledo, Méndez-Díaz, *et al.*, 2008; Busscher, Dijkstra, *et al.*, 2006; Quintelas, Fernandes, *et al.*, 2009; Moreno-Castilla, Bautista-Toledo, *et al.*, 2003; Hijnen, Suylen, *et al.*, 2010; Rivera-Utrilla, Prados-Joya, *et al.*, 2009) e perspectivar objectivos futuros no âmbito deste trabalho.

## Capítulo 2 - Objectivos

A temática deste trabalho focou-se no problema ambiental relativo à contaminação de águas por compostos químicos, nomeadamente os PPCPs. O composto farmacêutico escolhido foi a cafeína devido à sua presença em inúmeras fontes de água potável tendo por isso um forte impacto na saúde pública. A cafeína é um composto antropogénico, sendo considerado um marcador da poluição aquática devido a esgotos urbanos.

O objectivo principal do trabalho realizado consistiu na avaliação do efeito da presença de um co-solvente orgânico na remoção da cafeína a partir de soluções aquosas. Para tal, usaram-se dois carvões activados comerciais; e para avaliar o efeito da química superficial uma das amostras foi modificada por tratamento oxidativo com  $\text{HNO}_3$ . Para compreender-se o efeito do co-solvente no processo de adsorção da cafeína em fase líquida, realizaram-se tanto estudos cinéticos como de equilíbrio.

Foi igualmente feita uma primeira avaliação do processo de inactivação da bactéria *E. coli* nos carvões activados, de forma a elucidar quais as variáveis que afectam o processo de inactivação.

## Capítulo 3 – Carvões activados

Ainda que já em 400 a.C. Hipócrates tenha recomendado o uso de madeira carbonizada na filtração de água previamente ao seu consumo, a primeira aplicação documentada de carvões activados como adsorventes data de 1793 quando o Dr. D. Kehl aplicou carvão obtido a partir de madeira a pacientes com gangrena para reduzir o odor (Menéndez-Diaz & Martin-Gullón, 2006). Pouco depois, em Inglaterra, o carvão activado era usado no sector industrial como agente descolorante e purificante da cana-de-açúcar, iniciando-se assim a sua aplicação em processos de adsorção em fase líquida. Em 1854, carvão obtido a partir de madeira começou a ser usado em filtros instalados nos sistemas de ventilação dos esgotos de Londres para remover odores.

Os carvões activados estiveram na base do termo “adsorção” que surgiu em 1881 para descrever a captação de gases por estes materiais adsorventes. Nas duas Guerras Mundiais o seu papel adsorvente foi ainda mais explorado, sendo usado na eliminação (adsorção) de gases tóxicos (Menéndez-Diaz & Martin-Gullón, 2006; Rouquerol & Rouquerol, 1999).

Os carvões activados são materiais de carbono que apresentam a forma alotrópica da grafite, uma vez que cada átomo de carbono estabelece ligações com três átomos de carbono vizinhos. Os carvões activados são materiais não-grafíticos pois não apresentam ordem cristalográfica mensurável.

Os carvões activados caracterizam-se por apresentarem uma porosidade muito desenvolvida e uma química superficial muito rica.

Devido às suas inúmeras aplicações, actualmente o carvão activado encontra-se disponível em inúmeras formas como, por exemplo, na forma de monólitos, fibras e telas.

Consoante o tamanho médio das suas partículas, estes materiais podem ser divididos em duas formas: pó (partículas de tamanho inferior a 100  $\mu\text{m}$ ) e granular (partículas de tamanho superior a 100  $\mu\text{m}$ ).

Os **carvões activados em pó** (PAC do acrónimo inglês para *Powdered Activated Carbon*) são usados no tratamento de águas residuais municipais e industriais, nas indústrias alimentar (por exemplo na descoloração do açúcar) e farmacêutica, entre outras. A nível industrial, os PACs são menos usados que os carvões granulares, muito devido ao facto de não poderem ser regenerados.

Os **carvões activados granulares** (GAC do acrónimo inglês para *Granular Activated Carbon*) apresentam diversas aplicações em fase gasosa como purificação de gases, filtração de ar e máscaras de gás. A nível industrial têm vindo a substituir os PACs em aplicações em fase líquida como extracção de ouro e tratamento de águas, por levarem a menores quebras de pressão e poderem ser regenerados e reactivados.

Para otimizar a sua utilização, pode recorrer-se a tratamentos que permitem moldar os grânulos do carvão GAC na forma mais adequada à sua aplicação.

### 3.1. Estrutura do carvão activado

Os carvões activados são materiais de carbono com uma estrutura porosa constituída maioritariamente por átomos de carbono e pequenas quantidades de heteroátomos (oxigénio e hidrogénio). Estes materiais apresentam ainda matéria inorgânica, denominada por cinzas, presente em quantidades variáveis dependendo do material precursor usado.

A estrutura do carvão activado começa a formar-se na etapa de carbonização e consiste em microcristalites bidimensionais separadas por matéria carbonácea e dispostas de forma irregular. Cada microcristal é composto por 5 a 15 camadas de planos constituídos por átomos de carbono agrupados em anéis aromáticos hexagonais condensados, também designadas como camadas grafíticas (Figura 3.1). Estas camadas interagem entre si por forças de van der Waals e a sua desordem deve-se à presença dos heteroátomos e defeitos (por exemplo anéis não aromáticos), sendo também influenciada pelo material de partida usado e pelo pré-tratamento e método de activação aplicados. Esta estrutura difere da apresentada pela grafite por apresentar menor grau de ordem estrutural e maior espaço lamelar (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006; Rouquerol, Rouquerol, *et al.*, 1999).



**Figura 3.1** – Representação da microestrutura dos carvões activados (Bansal, Donnet, *et al.*, 1988).

No processo de activação ocorre remoção da matéria carbonácea menos organizada e de algum carbono das cristalites, levando ao desenvolvimento da porosidade.

Atendendo às suas dimensões, os poros dos carvões activados podem ser divididos em três categorias, de acordo com a classificação atribuída pela IUPAC (Sing, Everett, *et al.*, 1985).

- i) Macroporos (aberturas superiores a 50 nm) que actuam como poros transportadores para os poros mais pequenos, no interior do carvão. Apresentam uma área superficial reduzida, e não podem ser preenchidos por condensação capilar.
- ii) Mesoporos (aberturas entre 2 e 50 nm) que são designados poros de transição pois permitem que o adsorvato chegue aos microporos, isto é, a porosidade onde ocorre o processo de adsorção. Nestes poros ocorre condensação capilar do adsorvato.
- iii) Microporos (aberturas inferiores a 2 nm) que são a maior contribuição para a área superficial interna dos carvões activados, sendo os responsáveis pela capacidade de

adsorção destes materiais. Este tipo de poros pode ainda ser dividido em duas subclasses: os supermicroporos (dimensões entre 0,7 e 2 nm) e os ultramicroporos (dimensões inferiores a 0,7 nm)

## 3.2. Processos de produção

O processo geral de produção de carvões activados é constituído por diversas etapas, nomeadamente a escolha da matéria-prima, o seu pré-tratamento, carbonização e/ou activação (ver Figura 3.2).

As etapas que, geralmente, mais influenciam as propriedades do carvão activado obtido no final do processo são a escolha do material de partida e o método de activação usado (Menéndez-Diaz & Martín-Gullón, 2006).

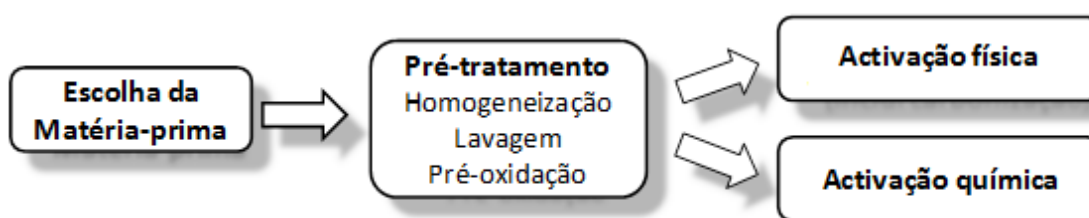


Figura 3.2 – Esquema representativo do processo geral de produção de carvões activados (adaptado de Menéndez-Diaz & Martín-Gullón, 2006).

### *Escolha da matéria-prima*

Como materiais de partida são usados materiais ricos em carbono como, por exemplo, a madeira (Ould-Idriss, Stitou, *et al.*, 2011), biomassa lignocelulósica (Maldhure & Ekhe, 2011; Sun & Webley, 2011) e desperdícios industriais (Cardoso, Mestre, *et al.*, 2008; Mestre, Bexiga, *et al.*, 2011; Mestre, Pires, *et al.*, 2009; Cabrita, Ruiz, *et al.*, 2010).

O material precursor influencia as propriedades finais do carvão activado, nomeadamente a sua dureza e tamanho de partícula, pelo que deve ser escolhido tendo em vista a sua finalidade.

A acessibilidade e custo do material de partida também devem ser levados em conta, pois este é usado em elevadas quantidades como consequência do rendimento reduzido do processo de produção, devendo ter baixo custo para não aumentar os custos de produção do carvão activado.

### *Pré-tratamento*

Dependendo das características pretendidas, pode ser necessário efectuar-se um pré-tratamento do material de partida. Assim, por vezes procede-se à lavagem do material precursor com água ou ácido para remover quaisquer impurezas existentes e reduzir o teor em matéria inorgânica. Pode também ser necessário moer e peneirar o material para homogeneizar a amostra e obter o tamanho de partícula desejado. Outro pré-tratamento possível é o processo de pré-oxidação que cria ligações inter cruzadas na estrutura do

material de partida, prevenindo a formação de uma fase líquida durante o processo de carbonização.

Após esta etapa existem duas vias possíveis de preparação de carvões activados: a activação física (também designada térmica) que usualmente inclui uma etapa de carbonização prévia e a activação química (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

#### *Activação física*

A activação física realiza-se usualmente em duas etapas: a carbonização do material sob atmosfera inerte, seguida de activação usualmente a temperaturas entre 800-1000 °C.

A carbonização decorre sob atmosfera inerte e consiste no enriquecimento do material em carbono, por remoção de heteroátomos, como o hidrogénio e o oxigénio. Deste processo resulta um esqueleto de carbono, designado carbonizado, com uma estrutura porosa rudimentar.

A activação decorre com recurso a agentes oxidantes, sendo os mais comuns o dióxido de carbono e o vapor de água (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006; Rodríguez-Reinoso & Sepúlveda-Escribano, 2001; Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

#### *Activação química*

Na activação química o material é primeiro impregnado com um agente químico (por exemplo ácido fosfórico, cloreto de zinco, hidróxido de potássio ou carbonato de potássio) e depois submetido a tratamento térmico entre 400 – 1000 °C. O material obtido é repetidamente lavado para eliminar qualquer excesso do agente químico usado e produtos da reacção (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006; Rodríguez-Reinoso & Sepúlveda-Escribano, 2001; Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

Além da matéria-prima, o método de activação escolhido também deve ter em vista a aplicação final do carvão activado uma vez que a activação química origina uma estrutura essencialmente microporosa enquanto que na activação física, o carvão activado obtido apresentará também alguma mesoporosidade (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

#### *Processos de modificação – Oxidação do carvão activado*

A química superficial dos carvões activados deve-se à presença de grupos funcionais, maioritariamente oxigenados, à superfície do carvão. Estes grupos podem ter origem no material precursor usado, no processo de activação ou podem ser resultantes de tratamentos aplicados posteriormente. Uma das modificações geralmente aplicadas aos carvões activados é a oxidação para introduzir grupos superficiais com propriedades ácidas. Neste processo ocorre a reacção, a temperaturas elevadas, com gases (por exemplo O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, CO<sub>2</sub>) ou soluções oxidantes (por exemplo HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Este tratamento aumenta a quantidade de grupos oxigenados à superfície do carvão activado, tornando-o mais hidrofílico. Favorece-se assim a formação de pontes de hidrogénio entre

a superfície do carvão e as moléculas de água da solução onde se encontra o adsorvato. No caso de se pretender preparar catalisadores suportados em carvão activado, a hidrofiliçidade permite uma melhor impregnação da superfície do adsorvente pela solução que contém o catalisador a ser suportado (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006). Os tratamentos de oxidação, além de modificarem a química superficial dos carvões activados, também afectam a sua porosidade e, conseqüentemente a sua capacidade de adsorção.

#### *Regeneração*

À medida que o carvão activado é usado, vai perdendo capacidade de adsorção até ficar saturado de moléculas de adsorvato e deixar de desempenhar a sua função.

Como a adsorção nestes materiais ocorre principalmente por um mecanismo físico, é possível desadsorver as moléculas de adsorvato da sua superfície e reutilizar o carvão activado. Este processo de regeneração pode ser térmico, químico ou biológico, com recurso a vapor de água, solventes e ainda a fluidos supercríticos. Além de reduzir o consumo de carvão activado, este processo permite ainda recuperar os compostos adsorvidos que tenham potencial valor económico. A regeneração apresenta, no entanto, algumas desvantagens nomeadamente o seu custo que nem sempre é inferior ao da compra de novo carvão activado. Por outro lado é importante referir que a regeneração está usualmente limitada a carvões activados granulares. O processo leva usualmente a perdas de massa e não é totalmente eficiente na remoção das moléculas adsorvidas à superfície do carvão activado (Menéndez-Díaz & Martín-Gullón, 2006).

### 3.3. Aplicações dos carvões activados

Os sistemas de tratamento de água processam a água vinda de diversas proveniências como rios, lagos, águas subterrâneas, entre outras, de forma a corresponder às exigências de quantidade e qualidade regulamentada. Geralmente as águas usadas como fonte de água potável são as águas superficiais e/ou subterrâneas. Estas podem conter compostos químicos de origem natural ou derivados da actividade humana que são prejudiciais à saúde humana e, conseqüentemente degradam a qualidade da água, tornando-a imprópria para consumo (devido ao seu sabor, odor ou coloração). Estes contaminantes podem incluir sedimentos, minerais (ferro, manganésio e cálcio), bactérias, vírus, compostos farmacêuticos, pesticidas e matéria orgânica natural resultante da degradação de materiais vegetais e biológicos (Bolong, Ismail, e tal., 2009; Daughton, 2004; Jones, Lester, *et al.*, 2005; Khetan & Collins, 2007).

O sistema de tratamento de águas é concebido de acordo com a composição da água de origem com vista ao seu processamento da forma mais eficiente possível. Verifica-se no entanto que os tratamentos convencionais não removem determinados compostos como, por exemplo os PPCPs, presentes em pequenas quantidades. Torna-

-se assim necessário recorrer a tecnologias mais avançadas, como é o caso do uso de carvões activados, nas formas granular (GAC) e em pó (PAC), ao longo do sistema de tratamento. Estes permitem remover compostos responsáveis pelo sabor e odor da água, compostos orgânicos sintéticos e matéria orgânica dissolvida.

Os PACs podem ser aplicados em diversos pontos ao longo do sistema de tratamento de água enquanto os GAC são geralmente usados em filtros granulares.

O maior desafio do uso eficiente da adsorção em carvão activado, no sistema de tratamento de águas implica perceber de que modo a heterogeneidade dos compostos presentes na água e as propriedades do carvão activado afectam o processo de adsorção (Karanfil, 2006).

Dependendo da origem da água pode acontecer que estejam presentes contaminantes como bactérias e outros microorganismos prejudiciais à saúde humana. Como resultado, a água deve ser desinfectada para eliminar estes organismos. Esta desinfecção da água pode ser feita por cloração, em que é adicionado à água gás cloro ( $\text{Cl}_2$ ) ou hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ), que destrói a parede celular destes microorganismos. Uma outra alternativa é usar carvões activados que retêm e imobilizam as bactérias à sua superfície. Dependendo das características do adsorvente, os filtros de carvão activado podem posteriormente vir a funcionar como matriz para a imobilização e crescimento de bactérias. Esta colonização pode diminuir a eficiência dos filtros na adsorção dos compostos químicos a serem removidos. Por outro lado, as bactérias podem desagregar-se do carvão activado, correndo-se o risco de contaminação de águas já tratadas. (Rivera-Utrilla, Bautista-Toledo, *et al.*, 2001).

A adesão bacteriana é influenciada pelas características texturais do material adsorvente, pela presença dos grupos superficiais à sua superfície e pela natureza da sua matéria mineral.

Por último pode ainda referir-se que é também possível utilizar colunas de bactérias imobilizadas à superfície de carvões activados com o simples objectivo de degradar matéria orgânica presente na água a ser tratada (Ehrhardt & Rehm, 1985; Leglize, Alain, *et al.*, 2008).

## Capítulo 4 - Técnicas de caracterização dos carvões activados

Os carvões activados são materiais adsorventes usados em inúmeras áreas, sendo a sua caracterização textural e química indispensável para compreender as potencialidades destes materiais e otimizar a sua aplicação.

A porosidade e química superficial dos carvões activados podem ser estudadas directamente, recorrendo a técnicas como microscopia de força atómica, microscopia electrónica e análise por raios-X (Gibaud, Xue, *et al.*, 1996). Outra forma de estudar estas propriedades é através de métodos indirectos como adsorção (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006; Mestre, Pires, *et al.*, 2009; Rouquerol, Rouquerol, *et al.*, 1999), cromatografia (Grajek & Witkiewicz, 2002; Katsanos & Thede, 1998) e análise térmica (Denoyel, Fernandez-Colinas, *et al.*, 1993; Domingo-García, Groszek, *et al.*, 2002) que, de modo geral, fornecem informações acerca do sistema adsorvente-adsorvato e não apenas acerca do adsorvente.

### 4.1. Caracterização da estrutura porosa dos carvões activados

Devido à sua porosidade muito desenvolvida, os carvões activados são caracterizados por uma elevada superfície interna e uma distribuição de tamanho de poros usualmente larga.

A estrutura porosa dos carvões activados pode ser muito distinta podendo apresentar diferente acessibilidade, tamanho, forma e distribuição de tamanho de poros e, por isso, as técnicas de caracterização devem ser escolhidas tendo em conta estes factores. Assim podem ser usadas a adsorção de gases, a porosimetria de mercúrio, entalpias de adsorção, calorimetria diferencial de varrimento (DSC do acrónimo inglês para *Differential Scanning Calorimetry*), dispersão de raios-X de baixo ângulo (SAXS do acrónimo inglês para *Small-Angle X-ray Scattering*) e de neutrões (SANS do acrónimo inglês para *Small-Angle Neutron Scattering*) e microscopia electrónica de transmissão de resolução elevada (HRTEM do acrónimo inglês para *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*), entre outras (Inagaki & Tascón, 2006; Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006, Rodríguez-Reinoso, Rouquerol, *et al.*, 1991).

O método de caracterização mais comum é a adsorção de gases, onde são obtidas isotérmicas de adsorção, cujos resultados podem ser interpretados por diferentes métodos, de modo a obter os diversos parâmetros texturais. A caracterização da química superficial destes materiais pode ser feita recorrendo a técnicas como a medição do valor de pH no ponto de carga zero (Mestre, Pires, e tal., 2007; Mestre, Pinto, *et al.*, 2010).

### 4.1.1. Adsorção de gases e vapores

A adsorção é um processo espontâneo e exotérmico que consiste na retenção de gases ou vapores na superfície de um sólido ou líquido (Rouquerol, Rouquerol, *et al.*, 1999).

No processo de adsorção, o gás ou vapor da fase gasosa ou o soluto em fase líquida, são designados adsorvíveis ou adsortivos, quando ainda não foram adsorvidos pelo sólido. Quando ocorre a sua adsorção pela parte do sólido passam a ser designados adsorvatos e o sólido é designado adsorvente (ver Figura 4.1).

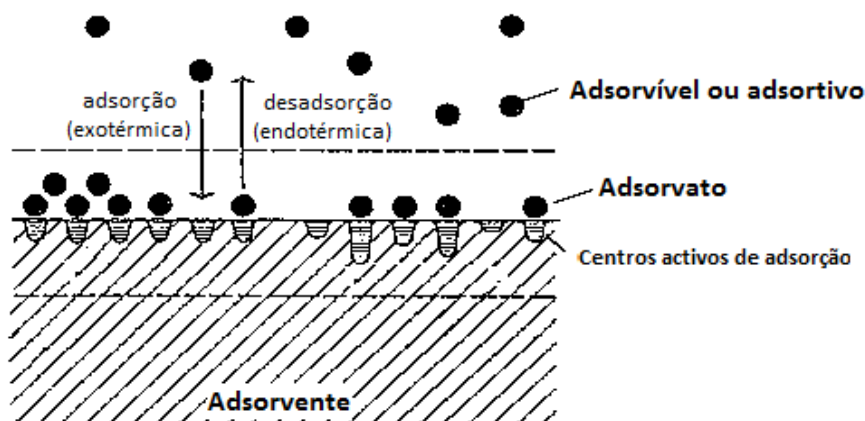


Figura 4.1 – Sistema de adsorção-desadsorção.

O processo de adsorção resulta de forças de van der Waals e de possíveis forças de ligação química ou pontes de hidrogénio estabelecidas entre as moléculas ou átomos do adsorvato e do adsorvente. Consoante a natureza destas forças, a energia associada ao fenómeno de adsorção pode ser maior ou menor e este processo pode ser distinguido em adsorção química e adsorção física (Rouquerol, Rouquerol, *et al.*, 1999).

A adsorção física resulta de forças inter-moleculares de atracção entre a superfície do adsorvente e as moléculas de adsorvato. Estão assim envolvidas forças de “dispersão” que são atractivas a longa distância e repulsivas a curta distância. Este mecanismo de adsorção pode também envolver forças electrostáticas devido a dipolos permanentes presentes nas moléculas de adsorvível e/ou à superfície do adsorvente.

Já a adsorção química resulta de ligações químicas estabelecidas entre as moléculas de adsorvato e os grupos superficiais do adsorvente, dependendo da reactividade de ambos. Como as moléculas adsorvidas quimicamente estão ligadas a centros activos na superfície do adsorvente, este processo está limitado à formação de uma monocamada.

A adsorção física tem um grau de especificidade muito menor que a adsorção química e verifica-se sempre, já a adsorção química pode ocorrer ou não.

Após a adsorção, pode ocorrer um processo de desadsorção do adsorvato. Caso esteja adsorvida fisicamente a molécula mantém a sua identidade original, enquanto que se estiver adsorvida quimicamente pode reagir ou dissociar-se perdendo a sua identidade inicial.

## Capítulo 4. Técnicas de caracterização de carvões activados

Atendendo à energia inerente aos dois mecanismos de adsorção, verifica-se que a energia envolvida na adsorção química é comparável à de uma reacção química, enquanto no mecanismo de adsorção física esta energia é da mesma ordem de grandeza da energia de condensação do adsorvível.

Como a energia de adsorção química é semelhante à de uma reacção química, quando a adsorção ocorre por este mecanismo pode não ser possível atingir o equilíbrio termodinâmico devido à necessidade de energia de activação. Na adsorção física este equilíbrio é atingido de forma rápida.

Ao longo do processo de adsorção, as moléculas de adsorvato, que podem variar em termos de tamanho e polaridade, fazem uma “selecção” sucessiva dos “melhores” locais de adsorção em termos energéticos (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

A adsorção física de gases e vapores permite obter informações gerais acerca da micro e mesoporosidade destes materiais. Deve ser referido o gás ou vapor usado na adsorção, especialmente no caso de um material microporoso, pois as moléculas de adsorvato só conseguem aceder a poros de dimensões superiores ao seu tamanho, podendo pois os valores obtidos não corresponderem a toda a superfície do sólido.

Nas isotérmicas de adsorção opta-se geralmente pelo gás azoto, à sua temperatura de ebulição (-196 °C). Esta escolha deve-se às propriedades químicas da molécula de azoto e à sua fácil manipulação em laboratório.

A molécula de azoto apresenta pequena dimensão e uma elevada inércia química que dão preferência à sua utilização em laboratório, em comparação com outros gases. Além disso, é relativamente fácil obter este gás com elevado grau de pureza e trabalhar à sua temperatura de ebulição, usando um banho criogénico.

A teoria de adsorção gás-sólido foi desenvolvida tendo como base, sobretudo isotérmicas de adsorção em que a quantidade adsorvida ( $n^{ads}$  em mmol g<sup>-1</sup>) pelo adsorvente é dependente da pressão relativa ( $p/p^0$ ) de adsorvato. Assim, em 1940 Brunauer, Deming, Deming e Teller propuseram a classificação das isotérmicas de adsorção de I a V (classificação BDDT) (Brunauer, Deming, *et al.*, 1940). Esta classificação tornou-se a base da classificação da IUPAC, tendo sido recentemente incluído um sexto tipo de isotérmicas (ver Figura 4.2) (Rouquerol, Rouquerol, *et al.*, 1999; Sing, Everett, *et al.*, 1985).

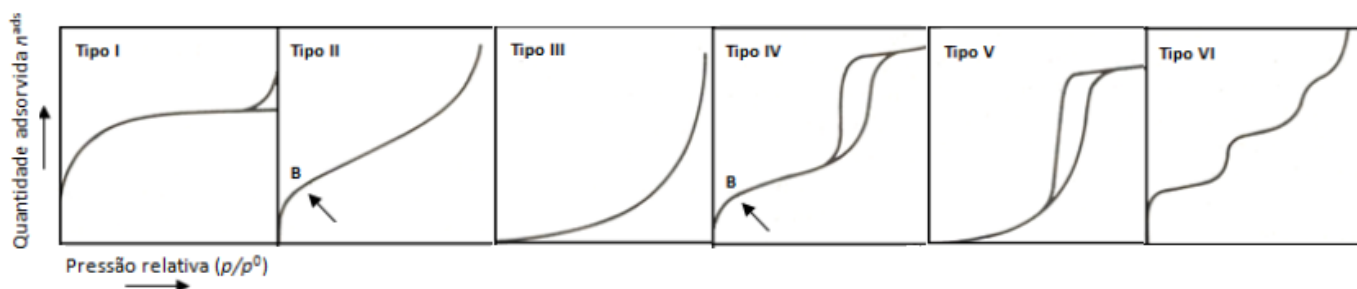


Figura 4.2 – Classificação da IUPAC das isotérmicas de adsorção de gases (adaptado de Sing, Everett, *et al.*, 1985).

Do ponto de vista geral, considera-se que a isotérmica de tipo I é característica de sólidos microporosos devido ao seu acentuado carácter rectangular a baixas pressões relativas, indicativa de um elevado potencial de adsorção.

As isotérmicas de tipo II e III são características de adsorção em multicamada em que a quantidade adsorvida aumenta gradualmente com o aumento da pressão relativa. A adsorção em multicamadas é, por sua vez característica de sólidos macroporosos e não porosos.

A adsorção em sólidos mesoporosos ocorre em multicamada, seguida de desadsorção por evaporação capilar (isotérmicas de tipo IV e V). Quando o mecanismo de desadsorção é diferente do de adsorção geralmente observa-se um ciclo de histerese.

Finalmente, a isotérmica de tipo VI é pouco comum e observa-se em sólidos não porosos com superfícies muito uniformes em que a adsorção ocorre em multicamada. Cada camada é preenchida a pressões relativas específicas, tendo esta isotérmica o aspecto de escada.

Cada tipo de isotérmica é caracterizado mais em pormenor de seguida.

### Isotérmica de Tipo I

Esta isotérmica também é designada isotérmica de Langmuir e é característica da adsorção química ou da adsorção física em sólidos microporosos. Como nestes casos não é possível ocorrer adsorção em multicamada, este tipo de isotérmica apresenta um patamar paralelo ao eixo das abcissas até à pressão de saturação. Este patamar indica por outro lado uma área externa reduzida. Quanto mais estreitos forem os microporos, maior é a energia de adsorção a eles associada e, conseqüentemente o seu preenchimento ocorre a menores valores de  $p/p^0$ . Assim, quanto mais apertada for a curva da isotérmica, mais estreitos são os microporos do sólido. Esta isotérmica é assim indicativa de interacções fortes entre o gás e o sólido.

O declive da parte inicial da isotérmica (a  $p/p^0 < 0,05$ ) é indicativo das dimensões da microporosidade do sólido. O valor limite da quantidade adsorvida depende essencialmente do volume dos microporos do sólido, correspondendo ao total preenchimento desse volume (Rouquerol, Rouquerol, *et al.*, 1999).

### Isotérmica de Tipo II

Esta isotérmica é característica de adsorção física em sólidos não porosos, o que permite a formação de multicamadas.

Inicialmente é côncava em relação ao eixo das abcissas, depois torna-se quase linear e por fim apresenta uma inflexão. Esta forma é indicativa do aumento da espessura da camada de adsorção, com o aumento da pressão relativa até à pressão de saturação.

O ponto assinalado como B é considerado o ponto em que a monocamada fica completa e começam a formar-se multicamadas de adsorção. Assim, o valor no eixo das ordenadas dá uma estimativa da quantidade adsorvida na monocamada, por unidade de massa de adsorvente (Rouquerol, Rouquerol, *et al.*, 1999; Choma & Jaroniec, 2006).

### Isotérmica de Tipo III

Esta isotérmica é convexa em relação ao eixo  $p/p^0$  ao longo de todos os valores de pressões relativas. Esta forma indica que as interações entre o gás e o sólido são muito fracas. Verifica-se que ocorre adsorção cooperativa em que a adsorção das primeiras moléculas à superfície do adsorvente fortalece as interações gás-sólido, aumentando a probabilidade de adsorção das restantes moléculas de adsorvato. Assim, ocorre a adsorção de moléculas em camadas superiores antes mesmo de a monocamada estar completa, não se observando o ponto B neste tipo de isotérmica.

### Isotérmica de Tipo IV

Esta isotérmica apresenta uma parte inicial semelhante à isotérmica tipo II e tende a atingir um patamar apenas a pressões relativas elevadas. Como foi referido anteriormente, quando o mecanismo de adsorção e desadsorção não é o mesmo, este tipo de isotérmica apresenta geralmente um ciclo de histerese, sendo que o ramo inferior representa a adsorção progressiva de gás por parte do adsorvente e o ramo superior a desadsorção progressiva do mesmo. Este processo está normalmente associado ao preenchimento e ao esvaziamento dos mesoporos. Este tipo de isotérmica é comum mas a forma do ciclo de histerese varia de um sistema para outro. No caso dos carvões activados é comum não se observar um patamar a pressões relativas elevadas (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

### Isotérmica de tipo V

Esta isotérmica não é frequentemente observada apesar de ser característica de sólidos micro e mesoporosos. Apresenta uma forma semelhante à isotérmica de tipo III, sendo também indicativa de interações fracas entre gás e sólido. Apresenta ciclo de histerese correspondente ao mecanismo de adsorção-desadsorção. É assim uma isotérmica pouco comum e de difícil interpretação.

### Isotérmica de tipo VI

Finalmente, a isotérmica de tipo VI é característica de sólidos não porosos com superfícies muito uniformes, onde a adsorção ocorre em multicamada. Como cada uma das camadas é preenchida a pressões relativas muito específicas, esta isotérmica apresenta o aspecto de escada. Além disso, a adsorção é cooperativa sendo que o preenchimento de uma camada contribui para o preenchimento da camada seguinte devido às interações laterais entre as moléculas adsorvidas. Este tipo de isotérmica representa o caso de adsorção física em superfícies muito homogéneas, como carvão grafitizado (Rouquerol, Rouquerol, *et al.*, 1999).

Como foi referido, certos materiais apresentam isotérmicas de adsorção com ciclos de histerese, que resultam do facto de a condensação e evaporação capilar, nos mesoporos, não ocorrerem à mesma pressão relativa. Geralmente, este fenómeno é atribuído a efeitos termodinâmicos ou de rede porosa, ou à combinação dos dois (Rouquerol, Rouquerol, *et al.*, 1999).

Os efeitos termodinâmicos estão relacionados com a meta-estabilidade dos ramos de adsorção ou desadsorção (ou ambos) da isotérmica.

A rede porosa pode causar histerese porque os poros mais largos só têm acesso ao exterior através de poros de menores dimensões, onde a evaporação capilar ocorre a pressões relativas mais baixas. Assim, à pressão relativa a que deveria ocorrer o esvaziamento dos poros mais largos, tal não acontece pois os poros mais estreitos ainda contêm o adsorvato condensado. Consequentemente, o esvaziamento dos poros mais largos só ocorre à pressão relativa que corresponde ao esvaziamento dos poros de conexão com o exterior ou à pressão relativa correspondente ao limite mínimo da histerese de adsorção – desadsorção (Choma & Jaroniec, 2006).

De acordo com a IUPAC, os ciclos de histerese podem ser de quatro tipos, de H1 a H4, consoante a sua forma (ver Figura 4.3).

Os carvões activados geralmente apresentam ciclos de histerese semelhantes ao tipo H4 [4].

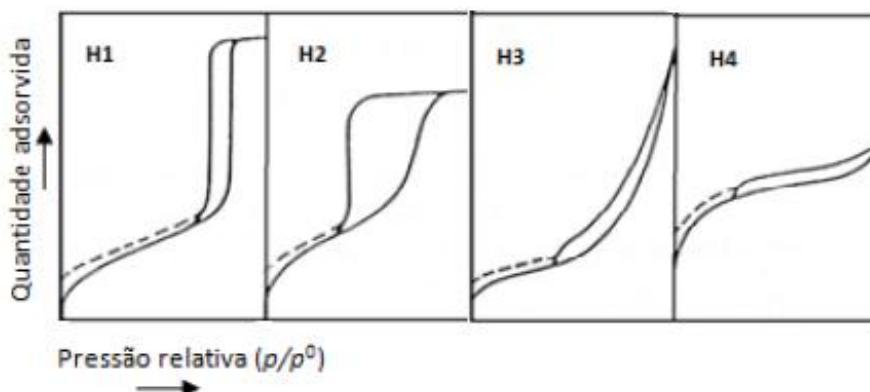


Figura 4.3 – Classificação dos ciclos de histerese de acordo com a IUPAC (adaptado de (Sing, Everett, *et al.*, 1985).

## Capítulo 4. Técnicas de caracterização de carvões activados

O ciclo de histerese do tipo H1 apresenta ramos verticais e paralelos entre si, e é característico de materiais com poros de geometria cilíndrica e grande uniformidade de tamanho de poros. A presença deste ciclo de histerese indica um sólido poroso com tamanhos de poros muito uniformes e uma boa conectividade entre os mesmos, o que permite uma evaporação capilar a pressões relativas mais próximas da condensação capilar.

O ciclo de histerese do tipo H2 apresenta uma forma semelhante à de um triângulo e um ramo de desadsorção em patamar. Este comportamento foi observado em vários óxidos inorgânicos porosos e foi atribuído a efeitos da conectividade dos poros devido à presença de poros estreitos, em forma de garrafa ou tinteiro.

O ciclo de histerese do tipo H3 não atinge um patamar a pressões relativas próximas da pressão de saturação e é característico de materiais compostos por agregados de partículas em forma de placa, que originam poros em forma de fenda.

O ciclo de histerese do tipo H4 apresenta ramos paralelos e quase horizontais e a sua ocorrência tem sido atribuída à ocorrência de adsorção-desadsorção em poros em forma de fenda. Este é o tipo de ciclo de histerese que mais se observa nas isotérmicas de adsorção de carvões activados.

Os dados relativos à isotérmica de adsorção são analisados recorrendo-se a modelos matemáticos que permitam obter parâmetros que caracterizem a estrutura porosa da amostra. São assim determinados parâmetros como a área superficial aparente, o volume específico dos poros e a distribuição do tamanho de poros. Os métodos usados no presente trabalho são referidos de seguida.

### *Método de Brunauer, Emmet e Teller (BET)*

O modelo BET foi proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET) em 1938 e tem sido o modelo mais usado na análise de isotérmicas de adsorção de gases ou vapores. A equação BET foi desenvolvida para o fenómeno de adsorção física em sólidos não porosos, baseada em forças de van der Waals e descreve uma adsorção em multicamada (Rouquerol, Rouquerol, *et al.*, 1999). Este modelo considera que a superfície do sólido é energeticamente uniforme e que os calores de adsorção em todas as camadas acima da monocamada são iguais e coincidem com o calor de condensação.

Devido à sua simplicidade, este método tem também sido aplicado, ainda que com algumas limitações, a materiais porosos. Uma das limitações reside no facto de considerar a superfície do sólido energeticamente uniforme, o que não acontece em materiais porosos onde o potencial de adsorção é muito superior nos microporos.

## Capítulo 4. Técnicas de caracterização de carvões activados

A aplicação deste modelo permite determinar a área superficial aparente,  $A_{BET}$ , de materiais não porosos sendo prudente designar este parâmetro de “área específica aparente”, quando aplicado a materiais porosos (Choma & Jaroniec, 2006).

A área superficial aparente,  $A_{BET}$  é determinada ajustando os dados da isotérmica ao método BET, de forma a estimar o número de moles de adsorvato que constitui a monocamada, ou seja, o número de moléculas adsorvidas à superfície do material.

A equação BET é geralmente usada na forma linearizada, apresentada de seguida.

$$\frac{p/p^0}{n^{ads}(1-(p/p^0))} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{n_m C_{BET}} \left( p/p^0 \right) \quad \text{onde } C_{BET} = e^{\left( \frac{E_1-E_L}{RT} \right)} \quad \text{Equação 4.1}$$

onde  $p$  e  $p^0$  correspondem respectivamente à pressão de equilíbrio e à pressão de saturação à temperatura a que o ensaio foi realizado (-196 °C),  $n^{ads}$  representa a quantidade adsorvida à pressão  $p$ ,  $n_m$  a quantidade adsorvida na monocamada e  $C_{BET}$  a constante BET ( $E_1-E_L$  corresponde à energia de adsorção molar líquida). O gráfico  $\frac{p/p^0}{n^{ads}(1-(p/p^0))}$  versus  $(p/p^0)$  permite determinar o número de moles adsorvidas na monocamada ( $n_m$ ) através do declive ( $m$ ) e da ordenada na origem ( $b$ ) da recta ajustada numa zona restrita de pressões relativas, pela aplicação da seguinte equação:

$$n_m = \frac{1}{m+b} \quad \text{Equação 4.2}$$

Nos carvões activados a linearidade deste gráfico é geralmente restrita a  $p/p^0$  entre 0,05 e 0,20. No presente trabalho a gama de pressões relativas utilizadas para determinar o valor de  $n_m$  restringiu-se aproximadamente a  $0,05 < p/p^0 < 0,15$ .

A área ocupada pela monocamada à superfície do sólido é relacionada com a quantidade adsorvida na monocamada  $n_m$  pela seguinte equação:

$$A_{BET} = N \times n_m \times a_m \quad \text{Equação 4.3}$$

onde  $N$  corresponde à constante de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $n_m$  o número de moles adsorvidas na monocamada e  $a_m$  representa a área média ocupada por molécula de adsorvato na monocamada (para o azoto  $a_m = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ).

Através desta equação é assim possível calcular a área específica aparente  $A_{BET}$  do sólido.

*Equação de Dubinin - Radushkevich (DR)*

A equação de Dubinin–Radushkevich (DR) foi originalmente proposta em 1947, como uma adaptação empírica da teoria de potencial de adsorção de Polany e tem sido usada para descrever quantitativamente a adsorção de gases e vapores por sólidos microporosos (Terzyk, Furmaniak, *et al.*, 2008; Gil & Grange 1996; Kapoor, Ritter, *et al.*, 1989). Esta equação postula que o mecanismo de adsorção nos microporos envolve o preenchimento do volume microporoso (TVFM do acrónimo inglês para *Theory of Volume Filling of Micropores*) e não a formação de camadas nas paredes dos poros, como é proposto pelos modelos de BET ou de Langmuir.

Neste trabalho, a aplicação da equação DR aos resultados obtidos na adsorção de azoto a -196 °C permite determinar o volume microporoso do carvão activado. Quando aplicado aos resultados da adsorção de CO<sub>2</sub> a 0 °C, permite obter o volume de microporos mais estreitos (ultramicroporos).

A equação DR é geralmente usada na sua forma linearizada, apresentada de seguida.

$$\log w^{ads} = \log w_0 - B \left(\frac{T}{\beta}\right)^2 \log^2 \left(\frac{p}{p_0}\right) \text{ sendo } B = 5,304 \left(\frac{R}{E_0}\right)^2 \quad \text{Equação 4.4}$$

onde  $w^{ads}$  representa o volume ocupado pela fase adsorvida,  $w_0$  o volume microporoso (também designado por  $V_{DR}$ ),  $B$  é uma constante independente da temperatura e característica da porosidade do adsorvente,  $E_0$  é a energia característica,  $T$  a temperatura a que ocorre o processo de adsorção,  $\beta$  é uma constante designada por coeficiente de afinidade e por fim  $p$  e  $p^0$  correspondem à pressão de equilíbrio e à pressão de saturação, respectivamente. O coeficiente de afinidade  $\beta$  é definido para cada adsorvato, recorrendo a um valor padrão, como o benzeno para o qual  $\beta=1$ . Neste trabalho foram usados os valores relativos ao azoto e ao dióxido de carbono para os quais  $\beta$  é igual a 0,33 e 0,36 respectivamente (Guillot, 2001).

Atendendo à forma linearizada da equação DR, pode proceder-se à representação gráfica de  $\log w^{ads}$  versus  $\log^2 \left(\frac{p}{p_0}\right)$ . Esta corresponderá a uma linha recta com intersecção com o eixo das coordenadas correspondente a  $\log w_0$ . O declive da recta permite determinar  $E_0$ , relacionado empiricamente com o raio médio de poro  $L_0$ . Esta relação, proposta por Dubinin e Stoeckli, é apresentada de seguida (Dubinin & Stoeckli, 1980).

$$L_0 = \frac{13,028 - 1,53 \times 10^{-5} E_0^{3,5}}{E_0} \quad \text{Equação 4.5}$$

No caso de sólidos que não sejam exclusivamente microporosos, a representação gráfica da equação DR só é linear para valores baixos de pressões relativas, verificando-se que os desvios à linearidade aumentam com o aumento dos valores de pressão relativa.

Estes desvios geralmente são explicados por condensação capilar nos mesoporos, podendo também ser devido à existência de dois tipos de microporos no sólido.

Os valores de volume microporoso obtidos pela aplicação da equação DR à isotérmica de adsorção de azoto (-196 °C) e de CO<sub>2</sub> (0 °C), para um dado carvão, podem ser comparados entre si chegando-se a três tipos de resultados possíveis (Rodríguez-Reinoso & Sepúlveda-Escribano, 2001):

- (i) Se  $V_{DR}(N_2) < V_{DR}(CO_2)$ , a microporosidade do carvão é muito estreita, podendo ser difícil atingir o equilíbrio na adsorção das moléculas de azoto a -196 °C.
- (ii) A relação  $V_{DR}(N_2) \approx V_{DR}(CO_2)$  é característica de carvões com activações intermédias, que apresentam microporosidades relativamente estreitas, mas suficientemente largas para que a difusão do azoto não seja limitada, permitindo atingir o equilíbrio de adsorção.
- (iii)  $V_{DR}(N_2) > V_{DR}(CO_2)$  ocorre quando não é possível obter resultados para a adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C a baixas pressões relativas ( $p/p^0 = 0,01$ ) e a extrapolação da sua curva característica não é coincidente com a do CO<sub>2</sub> a 0 °C. Assim, a gama de pressões relativas usada na aplicação da equação DR não é a mesma sendo que o valor de volume microporoso obtido com o azoto é superior ao obtido com o dióxido de carbono. Este tipo de resultados é característico de carvões com elevados graus de activação que apresentam microporosidade muito larga.

A aplicação da equação DR, baseada na teoria TVFM, é mais correcta em sólidos com estruturas microporosas praticamente homogéneas, pelo que quando aplicada a carvões com uma distribuição mais larga de tamanho de poros deixa margens a incertezas. É assim necessário complementar as informações obtidas por este método com outras abordagens, como por exemplo o método  $\alpha$ .

#### *Equação de Dubinin – Radushkevich – Stoeckli (DRS)*

Devido às limitações da equação DR, só aplicável a sólidos com uma estrutura microporosa praticamente homogénea tornou-se necessário generalizar este modelo.

Esta dedução generalizada da equação DR deu origem à equação de Dubinin-Radushkevich–Stoeckli (DRS), que permite determinar a distribuição do volume de microporos através de uma distribuição gaussiana normalizada.

A forma linearizada da equação DRS é a seguinte:

$$\ln w^* = \ln w_0^0 - B_0 y \quad \text{Equação 4.6}$$

$$\text{onde } w^* = \frac{w}{\exp\left(\frac{y^2 \Delta^2}{2}\right) 0,5 [1 - \text{erf}(z)]} \text{ com } y = \left[\left(\frac{T}{\beta}\right) \log\left(\frac{p}{p_0}\right)\right]^2 \text{ e } z = \frac{\left(y - \frac{B_0}{\Delta^2}\right) \Delta}{\sqrt{2}}$$

$w^*$  representa o volume de adsorvato considerado como líquido nos microporos,  $w_0^0$  é o volume total de microporos,  $B_0$  é o valor do parâmetro B para o máximo da curva de distribuição e  $\Delta$  representa a dispersão. O parâmetro  $w$  corresponde ao volume de adsorvato considerado como líquido nos microporos à temperatura  $T$  e pressão relativa  $p/p^0$ ,  $erf(z)$  é a função de erro e  $\beta$  é o coeficiente de afinidade da curva característica.

### *Métodos de análise comparativos – método t e método $\alpha$*

A caracterização da textura de sólidos porosos pode também ser conseguida recorrendo a métodos comparativos. Estes métodos têm por base a comparação da isotérmica de adsorção para um dado adsorvato com a isotérmica padrão do mesmo adsorvato num material de referência não poroso, com uma composição semelhante à do material em estudo.

O método  $t$  foi proposto por Lippens e Boer em 1965 e consiste em transformar a isotérmica experimental numa curva  $t$ . Esta curva é obtida representando a quantidade adsorvida,  $n^{ads}$ , em função de  $t$ , que é a espessura estatística do filme adsorvido no material não poroso à pressão  $p/p^0$  correspondente (Rouquerol, Rouquerol, *et al.*, 1999).

Verificou-se no entanto que este método não considerava a adsorção por preenchimento do volume dos microporos (TVFM), dependendo da determinação da capacidade da monocamada do material de referência, pois  $t$  deriva de  $n^{ads}/n_m$ .

Para ultrapassar estas limitações foram feitas algumas modificações que conduziram ao método  $\alpha$ . Neste método  $n_m$  é substituído por  $n_s$  que corresponde à quantidade adsorvida a uma dada  $(p/p^0)_s$ , considerando na prática  $(p/p^0)_s = 0,4$  para garantir o preenchimento dos microporos. O parâmetro  $\alpha$  é assim correspondente a  $n_{ads}/n_{0,4}$ , não sendo necessário determinar a capacidade da monocamada para o material de referência. Apesar de se considerar  $(p/p^0)_s = 0,4$  para tentar garantir o preenchimento do volume total de microporos, é sempre necessário fazer uma aplicação muito criteriosa deste método, bem como de todos os anteriormente referidos.

Na Figura 4.4 encontram-se esquematizados os dois tipos de curva  $\alpha$  que são obtidas em materiais porosos. Como se observa a representação que pode apresentar duas secções lineares ( $a$  e  $b$ ).

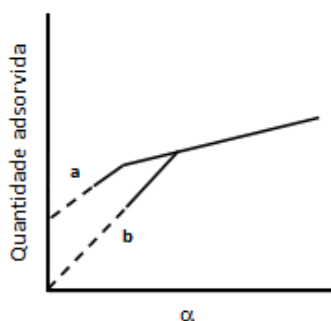


Figura 4.4 – Curvas  $\alpha$  hipotéticas para adsorventes microporosos (adaptado de (Rouquerol, Rouquerol, *et al.*, 1999).

Considerando que não há complicações associadas a químicas superficiais distintas, a diferença entre as formas apresentadas pela curva  $\alpha$  pode ser atribuída a efeitos do preenchimento primário e secundário dos microporos. A secção *a* da curva  $\alpha$  ocorre normalmente a valores de  $\alpha < 1$  ( $p/p^0 < 0,4$ ) e corresponde à adsorção em microporos mais largos, assim que os mais estreitos estejam preenchidos, a valores de pressão relativa mais baixos. O declive desta secção faculta a área superficial deste tipo de porosidade e a interceptação permite determinar o volume dos microporos mais estreitos (volume de ultramicroporos,  $V_{\alpha \text{ ultra}}$ ). A secção inicial *b*, que pode ser extrapolada até à origem e é devida a uma gama de adsorção em monocamada falseada nas paredes dos microporos mais largos (Rouquerol, Rouquerol, *et al.*, 1999). A zona linear a valores de  $\alpha$  mais elevados ( $1 < \alpha < 2$ ), corresponde à adsorção em multicamada na área externa do carvão activado. O declive desta secção faculta a área superficial externa e a sua interceptação permite determinar o volume microporoso total ( $V_{\alpha \text{ total}}$ ). O volume de microporos mais largos ( $V_{\alpha \text{ super}}$ ), pode ser calculado pela diferença entre  $V_{\alpha \text{ total}}$  e  $V_{\alpha \text{ ultra}}$ .

### 4.2. Caracterização química e textural

Os carvões activados apresentam à sua superfície heteroátomos, que podem ter origem na sua matéria-prima, no seu processo de activação ou num pós-tratamento. Estes apesar de presentes numa percentagem muito reduzida comparativamente aos átomos de carbono, constituem grupos superficiais podendo afectar as propriedades químicas dos carvões activados e, conseqüentemente o seu desempenho no processo de adsorção.

A superfície dos carvões activados pode ser caracterizada recorrendo a inúmeras técnicas, sendo mesmo desejável o uso de métodos complementares que permitam caracterizar mais detalhadamente a química superficial destes materiais.

De seguida são descritas as técnicas de caracterização química usadas neste trabalho.

### 4.2.1. Determinação do conteúdo em cinzas

Quando se procede à combustão completa do material de carbono ao ar, os elementos resultantes (matéria inorgânica) constituem as cinzas desse material. Estas podem influenciar o processo de adsorção de diversas formas como por exemplo modificando a interacção entre a superfície do carvão e a molécula a ser adsorvida, bloqueando a porosidade do carvão e adsorvendo água devido ao seu carácter hidrofílico. Por outro lado podem também catalisar o processo de activação física.

A quantidade e composição da cinza presente no carvão activado dependem do seu material precursor, observando-se que os carvões activados podem conter até 20% (m/m) de cinza (Rodríguez-Reinoso & Sepúlveda-Escribano, 2001).

### 4.2.2. Determinação do pH no ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ )

O carvão activado apresenta carácter anfotérico devido aos seus grupos funcionais superficiais ácidos e básicos. Quando o carvão activado é imerso numa solução aquosa, os grupos ácidos originam uma carga superficial negativa e os básicos uma carga superficial positiva. Considerando toda a superfície do carvão activado, consoante a carga total que se gera à sua superfície seja negativa ou positiva, assim o carvão será designado de carácter ácido ou básico, respectivamente (ver Figura 4.4).

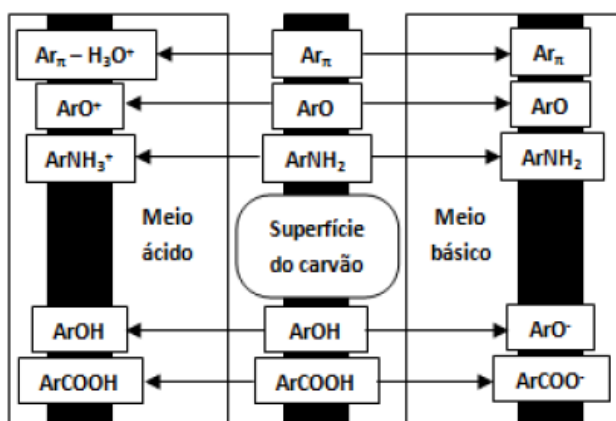


Figura 4.5 – Comportamento anfotérico dos grupos superficiais de um carvão activado (adaptado de Moreno-Castilla, 2004).

O pH ao qual a carga superficial total do carvão activado é zero é denominado pH no ponto de carga zero,  $pH_{PZC}$ . Designam-se ácidos e básicos os carvões com  $pH_{PZC}$  inferior e superior a sete, respectivamente.

O valor do  $pH_{PZC}$  é também um indicador da oxidação da superfície do carvão pois permite observar um aumento da acidez da superfície após tratamentos de modificação (Bandosz & Ania, 2006).

#### **Capítulo 4. Técnicas de caracterização de carvões activados**

O processo de oxidação consiste em introduzir grupos funcionais oxigenados por recurso a gases (por exemplo,  $O_3$ ,  $N_2O$  e  $CO_2$ ) ou a soluções oxidantes (por exemplo,  $HNO_3$ ). A quantidade de grupos funcionais ácidos à superfície do carvão aumenta gerando uma carga superficial mais negativa, quando o carvão activado é imerso numa solução aquosa. Como tal, o seu valor de  $pH_{PZC}$  será menor comparativamente ao do carvão antes da oxidação.

## Capítulo 5 - Adsorção em carvões activados em fase líquida

O desenvolvimento de recursos e tecnologias levou ao aparecimento e aumento da produção de inúmeros compostos químicos prejudiciais à saúde humana. Se bem que os teores admissíveis de muitos destes compostos nas águas estejam já regulamentados, há um grande número de compostos para o qual não existe ainda qualquer legislação. Esta falta de monitorização, aliada à eficiência limitada das WWTPs e DWTPs (do acrónimo inglês *Drinking Water Treatment Plants*) na sua remoção, leva à ocorrência destes compostos em águas de consumo humano (Daughton 2004; Boyd, Reemtsma, *et al.*, 2003). Assim, a água potável pode apresentar na sua composição PPCPs surfactantes, aditivos industriais, entre outros.

Os PPCPs são poluentes emergentes, consumidos em larga escala que muitas vezes actuam como desreguladores endócrinos. Estes compostos têm atraído muito a atenção da comunidade científica, que procura novas soluções no sentido de melhorar a sua monitorização e aumentar a eficiência da sua remoção e ainda estudar a sua toxicidade (Petrovic, Gonzalez, *et al.*, 2003; Rossner, Snyder, *et al.*, 2009; Westerhoff, 2003).

A cafeína é um composto farmacêutico pertencente à categoria das xantinas. A sua designação, de acordo com a IUPAC, é 1,3,7-trimetil-1*H*-purino-2,6(3*H*,7*H*)-diona (com a forma molecular  $C_8H_{10}N_4O_2$ ). Esta molécula tem uma massa molecular de  $194 \text{ g mol}^{-1}$  e tem a estrutura molecular apresentada na Figura 5.1.

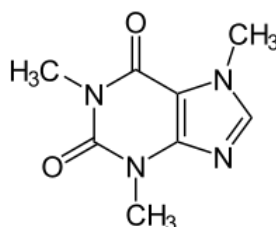


Figura 5.1 – Estrutura molecular da cafeína (Mejri, Bensouissi, *et al.*, 2009).

Este composto actua como estimulante cardíaco, cerebral, respiratório e ainda como diurético, além de aumentar o efeito analgésico de diversos medicamentos. Devido à sua ocorrência em inúmeras bebidas e alimentos, a cafeína é considerada na actualidade o estimulante mais consumido no mundo (Nathanson, 2009; Engebretsen & Harria, 2001). Daí que seja frequentemente detectada em influentes e efluentes de WWTPs, tendo sido considerada um possível marcador de poluição de águas superficiais por águas residuais domésticas (Buerge & Poiger, 2003; Wu, Yue, *et al.*, 2008).

A adsorção em carvões activados é uma tecnologia com eficiência comprovada, usada nas WWTPs para remoção de pequenas quantidades de poluentes orgânicos e inorgânicos (Cabrita, Ruiz, *et al.*, 2010; Mestre, Pinto, e tal., 2010; Kula, Ugurlu, *et al.*,

2008). Como já foi referido anteriormente, a utilização destes materiais, geralmente em filtros, deve-se à sua elevada capacidade de adsorção devido a uma elevada área externa e volume microporoso, aliados à possibilidade de regeneração.

### 5.1. Adsorção em fase líquida

A adsorção em fase líquida ocorre quando a superfície do sólido poroso é exposta a um líquido, formando-se uma interface entre os dois (Rouquerol, Rouquerol, *et al.*, 1999).

Enquanto em fase gasosa o adsorvato consiste num gás ou vapor, em fase líquida este encontra-se numa solução que pode consistir apenas em água, numa solução aquosa ou numa solução não-aquosa. Assim, além das interacções entre o adsorvente e o adsorvato, é necessário considerar as interacções que se estabelecem entre adsorvente-solvente e soluto-solvente, que também influenciam o processo de adsorção.

As interacções entre as moléculas de soluto e solvente dependem principalmente da sua compatibilidade química, nomeadamente a solubilidade do soluto no respectivo solvente. Um baixo valor de solubilidade é indicativo de interacções soluto-solvente fracas. Quando existe baixa afinidade entre moléculas de soluto e o solvente, o processo de adsorção é favorecido.

Quando o solvente é aquoso, as interacções adsorvente-solvente dependem principalmente da polaridade da superfície do carvão activado. Esta resulta de locais de carácter hidrofílico, resultantes de grupos superficiais ácidos e básicos, e da possível presença de espécies inorgânicas.

O carácter polar da molécula de água pode mesmo levar a que se formam aglomerados de moléculas de água (*clusters*) à superfície do carvão activado que podem bloquear o acesso aos microporos, inibindo o processo de adsorção (Müller & Gubbins, 1998).

As interacções soluto-adsorvente dependem dos mesmos tipos de forças que se verificam em fase gasosa, referidas no capítulo 4, podendo por isso resultar em adsorção física e/ou química.

Na literatura existem estudos referentes ao efeito do solvente (água ou solventes orgânicos) na adsorção de compostos orgânicos em carvões activados (Cabal, Ania, *et al.*, 2009; Ania, Cabal, *et al.*, 2008; Rios, Silvestre-Albero, *et al.*, 2007). No entanto, na pesquisa realizada não foi encontrado nenhum estudo onde tenha sido explorado o efeito do co-solvente na adsorção de solutos orgânicos em carvões activados. Mesmo alargando a pesquisa a outros materiais sólidos, só foi encontrado um trabalho onde se considera efeito do co-solvente na adsorção de nitrobenzeno em hidroxiapatite (Wei, Sun, *et al.*, 2010).

A adsorção competitiva de compostos orgânicos e água em carvões é um fenómeno complexo uma vez que os resultados deste processo dependem de diversos factores como sejam as características texturais de adsorventes, conteúdo e tipo de

funcionalidades superficiais, concentração e estrutura química dos adsorvatos orgânicos, (Gun'ko, Turov, *et al.*, 2008). Apesar do processo de adsorção de moléculas de água em materiais de carbono estar relativamente bem estudado e documentado (Salame & Bandosz, 2000; Salame & Bandosz, 1999; Salame & Bandosz, 1999; Brennan, Bandosz, *et al.*, 2001; Brennan, Thomson, *et al.*, 2002; Gun'ko & Bandosz, 2005), e o mesmo acontecer com alguns compostos orgânicos, como é o caso dos estudos referentes à adsorção de álcoois alifáticos de baixa massa molecular, nomeadamente metanol (Bandosz, Jagiello, *et al.*, 1996; Rodriguez-Reinoso, Molina-Sabio, *et al.*, 1992), no que se refere à adsorção competitiva de misturas água/composto orgânico em carvões activados não foram encontrados estudos. Este tópico de investigação é contudo de grande importância na optimização de sistemas de filtração que usam carvões activados para o tratamento de águas. De facto, nas estações de tratamento de águas municipais e de águas residuais, as águas apresentam um conteúdo orgânico que tem que ser tido em conta, dado que corresponde a compostos que podem competir com os micropoluentes orgânicos pelos centros activos de adsorção do adsorvente (carvão activado). Assim, o objectivo principal do trabalho que se apresenta nesta dissertação foi avaliar o efeito da presença de dois co-solventes orgânicos, metanol e 2-propanol, numa concentração de 10 % (v/v), no processo de adsorção da cafeína em carvões activados com propriedades texturais e superficiais distintas.

Neste trabalho o estudo da adsorção em fase líquida foi feito recorrendo a ensaios cinéticos e de equilíbrio, isto é, isotérmicas de adsorção.

### 5.1.1. Cinéticas de adsorção

No processo de adsorção a partir de soluções podem distinguir-se três etapas consecutivas: o deslocamento das moléculas de adsorvato do seio da solução até à superfície externa do adsorvente, a difusão intra-particular até aos centros activos de adsorção e finalmente a sua adsorção nos poros internos do adsorvente.

A capacidade de adsorção de um adsorvente é afectada por diversos factores como a concentração inicial do adsorvato, o valor de pH da solução, o tamanho de partícula do adsorvente e a sua dose.

As cinéticas de adsorção em fase líquida podem ser analisadas com base em diversos modelos, referidos na bibliografia (Ho, 2006; Ho & McKay, 1998; Nadeem, Mahmood, *et al.*, 2006; Tan, Hameed, *et al.*, 2007). Neste trabalho foram considerados os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, mencionados de seguida.

#### *Modelo cinético de pseudo-primeira ordem*

Este modelo foi proposto em 1989 por Lagergren e baseia-se no pressuposto de que o processo de adsorção em fase líquida ocorre como consequência da diferença de concentração do soluto adsorvido no equilíbrio ( $q_e$ ) e num determinado período de

tempo ( $q_t$ ). Integrando a equação originalmente proposta considerando  $t = 0, q_t = 0$  e quando  $t = t, q_t = q_t$ , obtém-se a equação apresentada de seguida:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \text{Equação 5.1}$$

onde  $k_1$  representa a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (expressa em  $\text{h}^{-1}$ ) e  $q_e$  e  $q_t$  correspondem à quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente.

Nesta equação verifica-se que a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem corresponde ao declive da recta  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$  e a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio é obtida através da ordenada na origem (Ho & McKay, 1998; Kula, Ugurlu, *et al.*, 2008; Nadeem, Mahmood, *et al.*, 2006).

### *Modelo cinético de pseudo-segunda ordem*

Este modelo foi proposto por Ho e McKay em 1999 e baseia-se no mesmo pressuposto que o modelo de pseudo-primeira ordem mas considera que a velocidade de adsorção é proporcional ao quadrado da diferença de concentrações (Ho, 2006). Integrando também para as condições extremas quando  $t = 0$  e  $t = t$ , obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad \text{Equação 5.2}$$

Onde  $k_2$  corresponde à velocidade de pseudo-segunda ordem (expressa em  $\text{h}^{-1}$ ).

Representando  $(t/q_t)$  versus  $t$ , o valor de  $q_e$  pode ser calculado a partir do declive  $(1/q_e)$  e seguidamente, a partir da ordenada na origem  $(1/k_2 q_e^2)$  é possível calcular  $k_2$ .

Este modelo permite calcular a velocidade inicial de adsorção, designada  $h$ , que consiste no produto  $k_2 q_e^2$ .

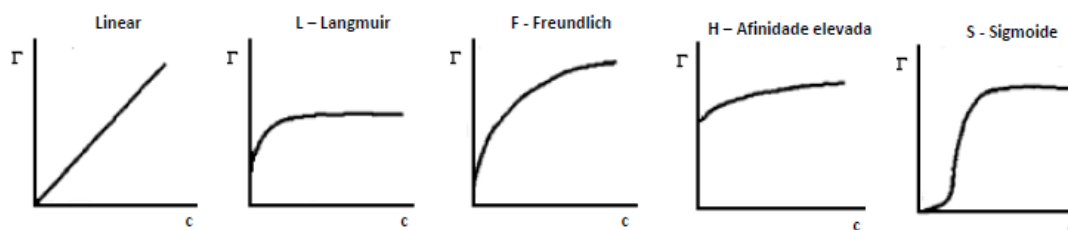
Outro parâmetro que é possível determinar é o tempo de meia-vida,  $t_{1/2}$ , que corresponde ao tempo a que metade da quantidade de soluto inicial é adsorvida no equilíbrio pelo adsorvente. Assim, considerando  $q_t = q_e/2$ , chega-se à seguinte expressão:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad \text{Equação 5.3}$$

### *5.1.2. Isotérmicas de adsorção*

Ao longo do processo de adsorção estabelece-se um equilíbrio entre a quantidade de soluto em solução e a quantidade adsorvida à superfície do carvão activado. Este equilíbrio é representado pela quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, em função da concentração de soluto na solução, em equilíbrio. Mantendo constante a temperatura a que decorre o processo, a representação deste equilíbrio é denominada isotérmica de adsorção.

As isotérmicas de adsorção permitem avaliar a capacidade dos adsorventes em relação a uma dada molécula e apresentam diversas classificações possíveis. A classificação geralmente usada para as isotérmicas de adsorção sólido-líquido considera a existência de cinco tipos de isotérmicas: isotérmica linear, de Langmuir (tipo L), de Freundlich (tipo F), de afinidade elevada (tipo H) e sigmóide (tipo S) (Figura 5.2).



**Figura 5.2** – Classificação das isotérmicas de adsorção sólido-líquido.  $\Gamma$  representa a quantidade adsorvida e  $c$  a concentração de equilíbrio (Moreno-Castilla, 2004).

As isotérmicas lineares estão presentes na parte inicial de todos os resultados experimentais obtidos em superfícies homogêneas. As isotérmicas mais vulgarmente obtidas com carvões activados são as de tipo L e F.

As isotérmicas de Langmuir são côncavas em relação ao eixo das abcissas e representam um processo de adsorção em que, à medida que a concentração da fase líquida aumenta, a quantidade adsorvida vai aumentando também até se atingir um patamar de saturação.

A isotérmica de tipo F é característica de superfícies heterogêneas e apresenta uma curvatura menos côncava que a de tipo L. Aqui a quantidade adsorvida aumenta constantemente de forma contínua, não sendo atingido o patamar de saturação para baixas concentrações de soluto.

As isotérmicas de tipo H são consideradas um caso especial das isotérmicas de tipo Langmuir em que o soluto tem tanta afinidade para a fase sólida que, em baixas concentrações, se encontra totalmente adsorvido no adsorvente ou praticamente não é detectado em solução.

Por fim, a isotérmica de tipo S representa uma adsorção favorecida pelo aumento da concentração de soluto na fase líquida. A forma em S desta isotérmica é indicativa da existência de interações laterais entre as moléculas de soluto, que irão favorecer a adsorção de mais moléculas de soluto e assim sucessivamente, o que configura a presença de um processo cooperativo.

### *Isotérmica de Langmuir*

A isotérmica de Langmuir segue o modelo de Langmuir que considera que a superfície do adsorvente é energeticamente homogênea, sendo todos os locais de adsorção equivalentes (Denoyel & Rouquerol, 2002; Allen, Gan, *et al.*, 2003). Este modelo considera que só é adsorvida uma molécula em cada local e que não ocorrem interações

laterais entre as moléculas adsorvidas, formando-se uma monocamada à superfície do adsorvente.

O modelo de Langmuir é representado pela seguinte equação matemática:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 5.5}$$

$K_L$  representa a constante de Langmuir ( $\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$ ) que pode ser interpretada como uma medida da afinidade entre o adsorvato e o adsorvente.  $q_m$  representa a capacidade de adsorção na monocamada por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  diz respeito à concentração da solução no equilíbrio ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) e  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Linearizando esta equação, obtém-se a equação seguinte a partir da qual é possível calcular  $K_L$  e  $q_m$ .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{Equação 5.6}$$

Representando  $C_e/q_e$  versus  $C_e$ , obtém-se uma recta de declive  $1/q_m$  e, a partir do qual se pode calcular  $q_m$  e  $K_L$  através da ordenada na origem,  $1/K_L q_m$ .

Esta equação é adequada para valores de  $C_e$  elevados (designada Langmuir I) Para valores de  $C_e$  relativamente baixos, McKay propôs em 1982 uma linearização alternativa designada por equação de McKay ou Langmuir II (McKay, 1982).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left( \frac{1}{K_L q_m} \right) \frac{1}{C_e} \quad \text{Equação 5.7}$$

Neste caso os valores de  $K_L$  e  $q_m$  são calculados representando  $1/q_e$  versus  $1/C_e$ .

#### *Isotérmica de Freundlich*

A isotérmica de Freundlich considera que a superfície do adsorvente não é energeticamente homogénea e que as interacções laterais entre as moléculas adsorvidas não devem ser desprezadas. Este modelo é representado pela seguinte expressão matemática, que demonstra que o aumento da concentração de adsorvato em solução ( $C_e$ ) leva ao aumento da concentração de adsorvato à superfície do adsorvente ( $q_e$ ).

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad \text{Equação 5.8}$$

$K_F$  e  $n$  representam a constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} (\text{dm}^3)^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) e o expoente de Freundlich, respectivamente. O processo de adsorção é favorecido ou desfavorecido consoante  $1/n$  seja menor ou maior que 1, respectivamente.

O cálculo dos parâmetros  $K_F$  e  $n$  pode ser feito representando  $\ln(q_e)$  versus  $\ln(C_e)$ , sendo que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração de soluto na solução no equilíbrio ( $\text{mg dm}^{-3}$ ).

Na equação de Freundlich verifica-se que à medida que  $C_e$  aumenta, o valor de  $q_e$  também aumenta, sem apresentar um limite máximo. Como isto seria fisicamente impossível, a aplicação deste modelo é limitada a valores de  $C_e$  relativamente baixos (Denoyel & Rouquerol, 2002; Allen, Gan, *et al.*, 2003; Cloirec, 2002).

## Capítulo 6 – Inativação da *Escherichia coli*

### 6.1. Noções gerais

#### 6.1.1. Meios de cultura

A maioria dos estudos na área da microbiologia requer quantidades elevadas de células bacterianas. São assim usados meios nutritivos que consistem numa mistura líquida (denominada caldo) ou gelificada (denominada gelose) que permite a nutrição, o crescimento e a multiplicação destes microorganismos. Num caldo, o crescimento bacteriano é detectado por turvação do meio enquanto no caso de uma gelose ocorre a formação de colónias, designadas CFUs (do acrónimo inglês para *Colony Forming Units*).

A composição geral destes meios consiste em cerca de 80 % de água, 0,9 % de cloreto de sódio e o restante em fonte de energia e de carbono (geralmente um açúcar, dependendo do microorganismo considerado). Além disso, estes meios devem apresentar um pH próximo da neutralidade, um potencial redox adequado ao tipo de respiração das bactérias. Antes de serem usados, os meios de cultura devem ser esterilizados (para evitar contaminações) e mantidos a uma temperatura próxima da corporal (Atlas, 2010).

#### 6.1.2. Curva de crescimento bacteriano

O crescimento bacteriano culmina na divisão de uma célula bacteriana em duas células-filha, num processo designado fissão binária.

A curva que caracteriza este processo apresenta quatro fases distintas: fase de atraso, exponencial, estacionária e de declínio (ver Figura 6.1)

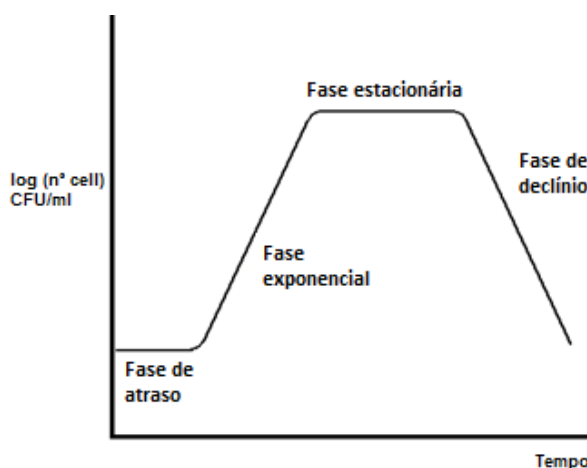


Figura 6.1 – Curva representativa da crescimento bacteriano.

#### 1 – Fase de atraso

Esta fase caracteriza-se pela adaptação das bactérias às condições ambientais em que se encontram. Neste período ocorre o crescimento individual das células sem

possibilidade de divisão, o que leva a que a representação gráfica desta etapa corresponda a um valor de células (ou colónias) constante.

### **2 – Fase exponencial**

Esta etapa também é designada fase *log* ou fase logarítmica. As células bacterianas iniciam o seu processo de divisão por fissão binária, reproduzindo-se exponencialmente.

A representação gráfica do logaritmo do número de células em função do tempo origina uma linha recta cujo declive corresponde à velocidade de crescimento específica do organismo.

### **3 – Fase estacionária**

Nesta fase, a velocidade de crescimento diminui como consequência da diminuição da quantidade de nutrientes disponíveis e acumulação de produtos tóxicos produzidos pelas células. A representação gráfica desta etapa corresponde a um valor constante uma vez que a velocidade de crescimento é igual à velocidade de morte das células.

### **4 – Fase de declínio**

Esta última fase é também designada de fase de morte, e corresponde ao esgotamento total dos nutrientes do meio e consequente morte das células.

Na prática, geralmente estas quatro fases não se encontram bem definidas uma vez que as bactérias não se reproduzem em sincronia e a sua fase de crescimento exponencial não ocorre realmente a uma velocidade constante mas a uma velocidade que tende a diminuir lentamente.

#### **6.1.3. Técnica de plaqueamento seriado – Contagem de CFUs**

O cientista Robert Kosh estudava uma forma de fazer crescer bactérias em laboratório, quando descobriu que era possível formar culturas bacterianas sem contaminação se usasse agár em vez de sangue ou tecidos de animais. O seu assistente Julius Petri criou pratos de vidro para suportar o meio de cultura, que mais tarde vieram a ser denominados caixa de Petri (Tomas, 2004).

Em teoria, a cultura de células bacterianas neste meio nutritivo sólido origina colónias formadas a partir de uma única bactéria. Assim, pode considerar-se que a determinada quantidade de bactérias corresponde aproximadamente o mesmo número de colónias.

Ao aplicar inversamente esta lógica é possível determinar a concentração de bactérias numa suspensão celular a partir do número de CFUs formados em meio nutritivo sólido.

Experimentalmente verifica-se no entanto que existe um número máximo de CFUs que permite uma leitura fiável, após o qual ocorre a união das colónias, impossibilitando a contagem. Procedem-se assim a diluições seriadas (geralmente por um factor de dez) da

suspensão celular de forma a permitir uma contagem correcta de CFUs e validar os resultados obtidos por comparação dos resultados das várias diluições (Figura 6.2).

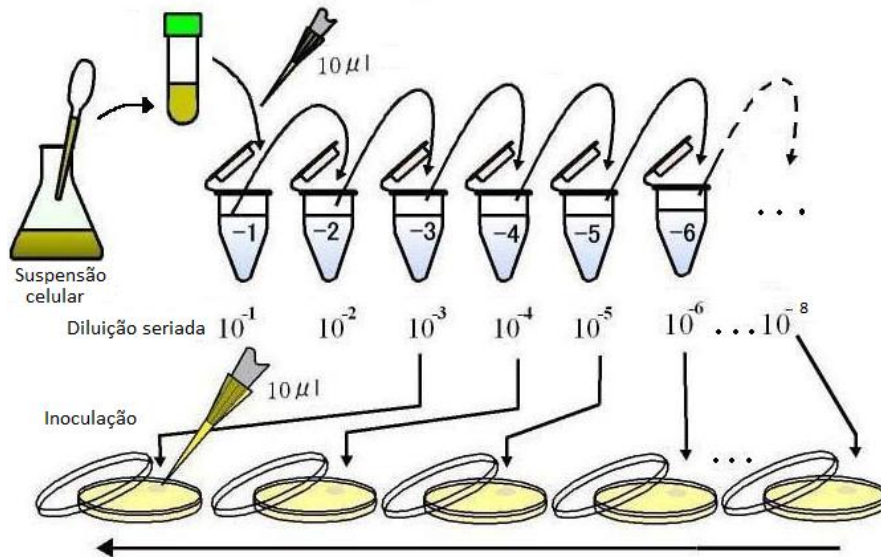


Figura 6.2 – Representação do procedimento experimental da técnica de plaqueamento seriado.

## 6.2. *Escherichia coli*

A *Escherichia coli* foi identificada em 1885 por um bacteriologista alemão chamado Theodor Escherich, em bebés com enterite. Para identificar esta bactéria Escherich procedeu à sua cultura em meio nutritivo sólido em caixas de Petri (Dupont, Estrada-García, *et al.*, 2009; Manning, 2010).

Ele atribuiu a designação *Bacterium coli* a esta bactéria tendo sido mais tarde alterada para *Escherichia coli* (*E. Coli*), em sua homenagem.

A *E. coli* é uma célula procariótica e gram-negativa, pertencente à família *Enterobacteriaceae* e género *Escherichia*. Esta bactéria tem aproximadamente 2,5 µm de comprimento e 5 µm de diâmetro (Figura 6.3)

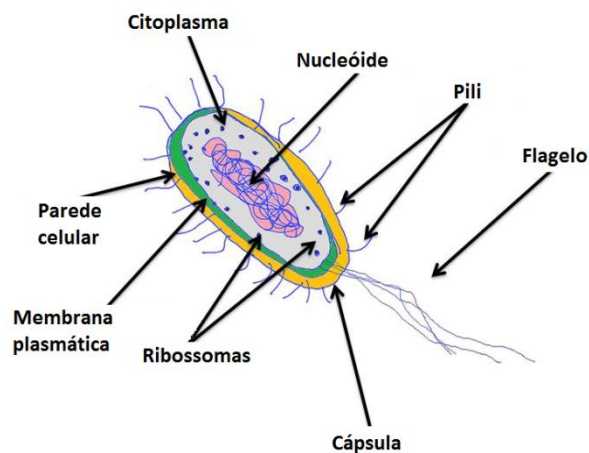


Figura 6.3 – Representação da bactéria *Escherichia coli*.

O ADN da célula localiza-se num meio molecular homogéneo designado citoplasma e apresenta a forma de um cromossoma contínuo com a forma de um anel (plasmídeo).

A parede celular é composta por três camadas que rodeiam o citoplasma. A camada mais externa é composta por proteínas (fosfolípidos) e ácidos gordos (lipopolissacarídeos), que actuam como endotoxinas. Os componentes da camada externa têm como objectivo a sobrevivência da célula e o fácil desenvolvimento das doenças que esta causa.

No exterior das paredes celulares encontram-se também organelos, filamentos finos (designados pili) que impedem que esta célula se ligue a substractos específicos e filamentos helicoidais, designados flagelos, responsáveis pela sua mobilidade (Manning, 2010).

Esta bactéria habita o intestino grosso de animais de sangue quente, incluindo os seres humanos. Após ser expelida do organismo pode estar presente na água, sedimentos e solos. Estas bactérias são aneróbias facultativas, conseguindo possivelmente sobreviver no meio ambiente até encontrar outro hospedeiro (Manning, 2010).

Como parte da nossa microflora intestinal, a maioria das estirpes de *E. coli* são inofensivas à saúde (Bonadonna, Cataldo, *et al.*, 2007; Byappanahalli, Fowler, *et al.*, 2003; Ford & Hamner, 2010; Paruch, 2011; Soller, Embrey, *et al.*, 2010). A estirpe mais patogénica de *E. coli* inclui o sub-tipo O157:H7, que provoca sintomas que podem variar entre um ligeiro mal-estar intestinal a diarreia com sangue e síndrome urémico hemolítico (HUS), que pode revelar-se fatal (Dharmasiri, Witek, *et al.*, 2010).

No presente trabalho, utilizou-se a estirpe K12, a qual foi isolada em 1922 das fezes de um paciente com difteria tendo entretanto perdido a capacidade de colonizar o organismo humano. Num meio nutritivo a 37 °C e pH entre 7 e 8, esta célula demora apenas vinte minutos a reproduzir-se, o que a torna muito atrativa para ensaios laboratoriais.

A *E. coli* é a única bactéria do grupo coliforme que está exclusivamente presente em matéria fecal, sendo usada como marcador de contaminação fecal, em fontes de água (Ford & Hamner, 2010). Esta bactéria encontra-se assim presente em efluentes domésticos e industriais, que contêm também diversos compostos orgânicos que como já se referiu anteriormente podem ser removidos pelo uso de filtros de carvões activados.

A adsorção de compostos orgânicos em filtros de carvão activado pode favorecer também a colonização dos filtros por bactérias, uma vez que a matéria orgânica funciona como nutriente para as células bacterianas. Esta adesão bacteriana é influenciada pelas características texturais e químicas do material adsorvente.

A colonização pela *E. coli* é favorecida em carvões activados com uma química superficial básica ( $\text{pH}_{\text{PZC}} > 7$ ) pois aumentam as interações entre a superfície positiva do adsorvente e a as paredes das células carregadas negativamente. Além disso, este

fenómeno é favorecido em carvões activados com elevado conteúdo em matéria mineral e elevada área externa.

Tendo como objectivo a adsorção de contaminantes usando filtros de carvão activado é importante o uso de adsorventes com actividade antibacteriana (por exemplo, incorporação de prata na superfície do carvão activado), uma vez que a colonização bacteriana diminui a sua capacidade de adsorção. Esta perda de capacidade de adsorção resulta do facto de os microorganismos bloquearem o acesso aos microporos e, conseqüentemente impedirem o acesso aos locais de adsorção do carvão (Rivera-Utrilla, Bautista-Toledo, *et al.*, 2001; Bautista-Toledo, Méndez-Díaz, *et al.*, 2008; Busscher, Dijkstra, *et al.*, 2008).

Estudos demonstram ainda que a adesão bacteriana leva à formação de um biofilme que torna a densidade superficial de carga do adsorvente mais negativa, favorecendo a adsorção de compostos carregados positivamente (por exemplo metais pesados).

Uma outra abordagem é o uso de colunas de *E. coli* imobilizada em carvão activado, em reactores anaeróbios, para o tratamento de águas residuais com elevado conteúdo orgânico.

A degradação da matéria orgânica ocorre em três etapas principais: (1) hidrólise dos sólidos presentes nos efluentes com formação de compostos orgânicos simples e solúveis, (2) acetogénese que consiste na produção de ácido acético e hidrogénio a partir dos compostos produzidos na primeira etapa, (3) metanogénese onde é produzido metano e dióxido de carbono.

## Capítulo 7 - Procedimento Experimental

### 7.1. Amostras de carvões activados

Neste trabalho foram usados dois carvões comercializados pela NORIT, os carvões GAC 830 e NSAES.

O carvão GAC 830 é granular, sendo recomendado para aplicações em fase líquida, como processos de purificação e separação. É usado na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos e de intermediários farmacêuticos, em fase líquida.

Para além de ter sido ensaiado tal como é fornecido, o GAC 830 foi moído e peneirado, procedendo-se a novos ensaios com a fracção de tamanho de partícula entre 0,420 e 0,297 mm, sendo esta designada por GAC 830 moído. Como se trata da mesma amostra, as propriedades químicas superficiais são as mesmas, mas a textura variou ligeiramente, permitindo estabelecer comparações com a forma granular e perceber de que forma o tamanho de partícula influencia a adsorção da cafeína em fase líquida.

O NSAES é um carvão activado em pó, desenvolvido especialmente para tratamento de águas residuais. Este carvão pode adsorver moléculas orgânicas tanto de baixa como de elevada massa molecular, como corantes e micro-poluentes orgânicos. Este carvão foi submetido a um tratamento de oxidação com o objectivo de estudar o efeito da química superficial na adsorção da cafeína em fase aquosa.

#### 7.1.1. Oxidação do carvão NSAES

Adicionaram-se 10 ml de ácido nítrico (Sigma-Aldrich, 65 %) a 1 g de carvão NSAES, sob agitação, e aqueceu-se a mistura à ebulição. Terminou-se o aquecimento quando a mistura começou a apresentar um aspecto pastoso. Após o arrefecimento foi adicionada água destilada e agitou-se brevemente a mistura, ficando o carvão em suspensão. Após as partículas de carvão assentarem procedeu-se à mudança da água destilada. O processo foi repetido até que o teste da difenilamina para detectar a presença de iões nitrato na água destilada se revelasse negativo. Para este teste preparou-se uma solução de difenilamina (0,05 g) (Merck) em ácido sulfúrico (Merck, 96 %). Ao adicionar uma gota desta solução a uma alíquota de água destilada da lavagem do carvão observa-se o aparecimento de uma coloração azulada, caso ainda se esteja na presença de iões nitrato. O carvão lavado foi seco numa estufa com ventilação a 120 °C durante a noite e, em seguida guardado num exsiccador até à sua utilização.

Esta amostra de carvão vai ser designada NSAES<sub>ox</sub>.

## 7.2. Caracterização textural

### 7.2.1. Adsorção de $N_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

Para a caracterização textural dos carvões activados foram traçadas as isotérmicas de adsorção de azoto a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  num aparelho automático ASAP 2010 da Micromeritics. Antes da aquisição das isotérmicas, cerca de 50 mg de cada amostra foram desgaseificadas a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante a noite, sob vácuo melhor que  $10^{-2}\text{ Pa}$ , de forma a remover os gases ou vapores que se encontrassem adsorvidos na sua superfície. Após a desgaseificação a célula foi novamente pesada, determinando-se a massa de carvão seco.

As isotérmicas de adsorção de azoto foram usadas para o cálculo das áreas superficiais aparentes  $A_{\text{BET}}$ , por aplicação da equação BET (na gama  $0,05 < p/p^0 < 0,15$ ) e dos volumes porosos das amostras analisadas,  $V_{\text{DR}}$ , através da aplicação da equação de Dubinin-Radushkevich (DR). A caracterização da microporosidade das amostras foi complementada pela aplicação do método  $\alpha$ , permitiu obter representações com duas zonas lineares com ordenada na origem diferente de zero, o que, tal como se referiu anteriormente (ver secção 4.1.1.), permitiu determinar os volumes de ultra (diâmetro menor que 0,7 nm),  $V_{\alpha\text{ ultra}}$ , e supermicroporos (diâmetro entre 0,7 e 2 nm),  $V_{\alpha\text{ super}}$ .

### 7.2.2. Adsorção de $\text{CO}_2$ a $0\text{ }^\circ\text{C}$

A adsorção de dióxido de carbono a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  foi realizada numa instalação volumétrica convencional, feita em *pyrex*. Para aplicar vácuo no sistema foram usadas uma bomba rotatória, uma bomba difusora de óleo e um condensador de vapores de azoto líquido, designado “*trap*” que permite obter valores entre os  $1,33 \times 10^{-2} - 1,33 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ . As variações de pressão foram medidas por um sensor da marca Baratron tipo 310BHS-1000, que permite ler valores entre 0 e  $1,33 \times 10^5\text{ Pa}$ .

Antes da realização da isotérmica procedeu-se à desgaseificação de cerca de 50 mg de amostra por aquecimento a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante cerca de 7 horas, sob vácuo. A massa de amostra foi determinada após desgaseificação.

Durante a realização da isotérmica a amostra foi mantida a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  por imersão num banho de gelo e água.

Uma vez que a pressão de vapor do  $\text{CO}_2$  corresponde a 25590 mmHg e a instalação volumétrica usada está concebida para trabalhar a pressões inferiores à pressão atmosférica (760 mmHg), a pressão parcial máxima de  $\text{CO}_2$  usada nos ensaios foi de cerca de 0,03.

Esta técnica permitiu determinar o volume correspondente aos microporos mais estreitos dos carvões activados, por aplicação da equação DR e complementar os dados obtidos por adsorção de azoto, elucidando quanto à distribuição de tamanho de microporos.

### 7.3. Caracterização química

#### 7.3.1. Determinação do conteúdo em cinzas

A determinação do conteúdo em cinzas foi feita através da massa de resíduo obtido após as amostras terem sofrido combustão ao ar, de acordo com o procedimento descrito em Mestre, Pires, *et al.*, 2007.

Colocou-se aproximadamente 1 g de carvão activado numa barquinha de quartzo e secou-se a amostra durante uma noite numa estufa com ventilação a 120 °C (Heraeus Instruments, T 6060). A amostra seca foi pesada e determinou-se o teor de humidade. De seguida, a barquinha de quartzo com a amostra seca foi introduzida no forno tubular onde foi submetida ao regime de tratamento esquematizado na Figura 7.1, em atmosfera de ar. A massa final da amostra foi pesada e o conteúdo em cinzas calculado. Nestes ensaios foi usada uma balança analítica (Mettler, AE 240) com precisão de 0,01 mg e um forno tubular com um controlador Eurotherm 2416 para a carbonização das amostras.

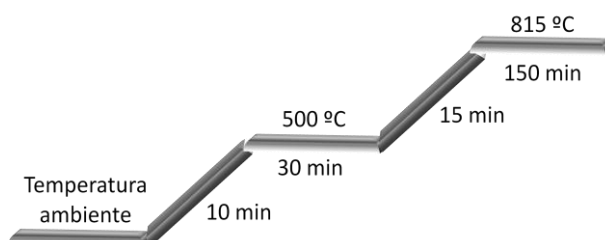


Figura 7.1 – Regime de aquecimento usado na determinação do teor em cinzas dos carvões activados.

#### 7.3.2. Determinação do pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )

O  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  foi determinado em água desionizada (Sistemas de purificação Milli-Q Water), por titulação mássica reversa, seguindo o procedimento descrito na literatura (Mestre, Pires, *et al.*, 2007, Noh & Schwarz, 1989).

Resumidamente, foram preparadas suspensões de carvão activado em pó, de 2% a 10% (% mássica), em frascos de vidro selados, tendo sido feitas medições de pH após as amostras serem agitadas durante 24 h à temperatura ambiente.

A água desionizada usada foi desarejada com azoto para eliminar qualquer dióxido de carbono presente e as medições de pH foram realizadas com um eléctrodo semi-micro de epoxi (Symphony, modelo SP70P, portátil).

### 7.4. Adsorção em fase líquida

As soluções de cafeína (Normapur Lote 08J300011) foram preparadas em três solventes: água, água com 10 % (v/v) de metanol (Panreac para HPLC, 99.9 %) e água com 10 % (v/v) de 2-propanol (Panreac pro analysis, 99.8 %). Todas as soluções foram preparadas com água desionizada.

As soluções usadas tanto nos ensaios cinéticos como nos estudos de adsorção de equilíbrio foram preparadas sem ajuste de pH, sendo este de 5,2 unidades quando o solvente é água, 5,7 unidades quando o solvente é água com 10% (v/v) metanol e 5,6 unidades quando o solvente é água com 10% (v/v) de 2-propanol.

### *Rectas de calibração*

Para poder calcular a concentração de cafeína pela lei de Lambert-Beer traçou-se uma recta de calibração, para cada solvente. Para tal foram preparadas soluções de concentrações entre 20 e 90 ppm e medidos os valores de absorvância, a um comprimento de onda de 273 nm, num espectrofotómetro de UV-Vis Jasco V560, usando células de quartzo de percurso óptico de 5 mm.

Como se pode observar na Figura 12.8 do Tópico 12.1 em anexo as rectas de calibração para cada solvente são todas coincidentes.

### 7.4.1. Determinação da solubilidade da cafeína nos três solventes

Para determinar a solubilidade da cafeína em cada um dos solventes usados adicionaram-se sucessivamente pequenas quantidades deste composto a 10 ml de solvente num frasco de vidro. A solução foi mantida sob agitação a 700 rpm e à temperatura de 30 °C, isto é a temperatura a que se realizaram os ensaios de adsorção em fase líquida. Quando se observou a formação de um precipitado esbranquiçado, procedeu-se à sua filtração obtendo-se uma solução saturada de cafeína, para cada um dos solventes. Considerando a massa de cafeína adicionada calculou-se a concentração aproximada da solução saturada e fizeram-se três diluições (0,2 ml; 0,25 ml e 0,3 ml de solução saturada para um volume final de 100 ml). Foram calculadas as suas concentrações aproximadas, para se ter noção da ordem de grandeza que os resultados experimentais deviam apresentar. A concentração de cafeína em cada diluição foi determinada por espectrometria de UV-Vis. Para cada uma das diluições chegou-se ao valor da concentração de cafeína na solução saturada e calculou-se um valor médio.

### 7.4.2. Optimização das condições experimentais dos ensaios de adsorção da cafeína em fase líquida

#### *Seleção e lavagem dos filtros*

Foram testados dois filtros de seringa, um filtro de acetato de celulose com pré-filtro de fibra de vidro (Minisart Plus 0,45 µm CA/GF) e um filtro com membrana de Nylon (VWR International 0,45 µm).

Procedeu-se à filtração de 10 ml de soluções de cafeína, de concentração conhecida. Estas foram analisadas por espectrometria de UV-Vis e verificou-se que a concentração das soluções não variou após filtração com qualquer um dos filtros. Como as seringas usadas nestes ensaios tinham pouca capacidade, foram efectuadas

cerca de três filtrações sucessivas com cada um dos filtros, para cada solução usada. Os resultados comprovaram que nenhum dos filtros retém cafeína, mesmo quando usados mais do que uma vez consecutivamente.

O filtro usado neste trabalho foi o filtro com membrana de Nylon.

Os filtros usados foram lavados com água destilada e etanol para remover qualquer vestígio de cafeína. Depois foram colocados numa estufa com ventilação a 60 °C, durante a noite, para secarem completamente antes da próxima utilização. Ao serem retirados da estufa, com a ajuda da seringa foi feito passar ar através dos filtros para garantir que estes se encontravam completamente secos. Mesmo assim, quando o filtro foi novamente usado, não foram consideradas as primeiras gotas de solução filtrada, para descartar qualquer possibilidade da presença de vestígios das utilizações anteriores.

### *Ensaio em branco*

Foram realizados ensaios em branco para confirmar que não ocorriam perdas por volatilização, adsorção nas paredes dos frascos e/ou na barra magnética.

Colocaram-se 10 ml de solução de cafeína de concentração conhecida, sob agitação a 700 rpm, em frascos de vidro selados. Após serem mantidos cerca de 24 h a 30 °C, procedeu-se à determinação da concentração de cafeína na solução por espectrometria de UV-Vis, verificando-se que esta permanecia inalterada.

### 7.4.3. Cinéticas de adsorção

Foram adicionados 10 ml de solução de cafeína (de concentração 180 mg dm<sup>-3</sup> em cada solvente), a aproximadamente 6,7 mg de carvão activado (previamente seco a 120 °C durante uma noite), em frascos de vidro. Depois de colocada a barra de agitação, os frascos foram selados manualmente e colocados num banho a 30 °C, sob agitação a 700 rpm. A temperatura foi controlada usando um termóstato Grant GD100 e a agitação foi realizada usando uma placa Variomag Multipoint com 15 pontos de agitação.

Foram obtidas amostras correspondentes a tempos de contacto entre a solução de cafeína e o carvão activado entre 1 min e 24 h. Após filtração mediou-se a absorvância das amostras por espectrometria de UV-Vis. Recorrendo às rectas de calibração previamente traçadas, calculou-se a concentração de cafeína na fase líquida e, recorrendo à equação seguinte, calculou-se a quantidade de cafeína adsorvida.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{w} V \quad \text{Equação 7.1}$$

onde  $q_t$  é a quantidade de cafeína (mg g<sup>-1</sup>) adsorvida no tempo  $t$ ,  $C_0$  é a concentração inicial de cafeína (mg dm<sup>-3</sup>),  $C_t$  é a concentração de cafeína no tempo  $t$ ,  $V$  é o volume (dm<sup>3</sup>) da solução de adsorvível e  $w$  é a massa de carvão seco (g). No caso do carvão GAC

830 granular prolongaram-se os ensaios até às 168 h para confirmar que o equilíbrio de adsorção tinha sido atingido ao fim de um dia sob agitação.

### 7.4.4. Isotérmicas de adsorção em fase líquida

Nestes ensaios variou-se a concentração inicial e o volume da solução de cafeína nos três solventes, bem como a massa de adsorvente, mantendo constante o tempo de equilíbrio (6 h para o carvão GAC 830 moído, 4 h para o NSAES e 5h para o NSAES<sub>ox</sub>). Após se atingir o equilíbrio foram recolhidas as fases líquidas por filtração e determinou-se a concentração de cafeína adsorvida. Todos os ensaios foram realizados em triplicado.

Os dados experimentais obtidos foram analisados por aplicação dos modelos de Langmuir (1918) e de Freundlich (1906).

## 7.5. Inactivação da *Escherichia coli*

Nos estudos cinéticos de inactivação da *E. coli* K12 MG1655 foram considerados os carvões activados GAC830 granular e moído e o carvão NSAES. Os ensaios para cada adsorvente foram realizados com 10, 50 e 150 mg de carvão activado em 10 ml de suspensão celular, a 30 °C.

As suspensões celulares, por sua vez, foram preparadas em três solventes: água destilada esterilizada, NaCl 0,9 % (soro fisiológico) e tampão fosfato PBS (do acrónimo inglês para *Phosphate buffer solution*).

A cultura da *E. coli* foi feita no meio nutritivo líquido LB (do acrónimo inglês para *Lysogeny Broth*) e o plaqueamento seriado foi feito no meio nutritivo sólido LBA (do acrónimo inglês para *Lysogeny Broth Agar*). Os meios nutritivos foram também preparados em laboratório.

### 7.5.1. Preparação dos meios nutritivos

O meio LB foi preparado por dissolução de 5 g de triptona (BioKar diagnostics Lote 10c363A), 2,5 g de extracto de levedura (BioKar diagnostics Lote 10E546A) e 5 g de cloreto de sódio (Ducheja Lote 007551.06) em 500 ml de água desionizada. Para o meio LBA dissolveram-se 15 g de triptona, 7,5 g de extracto de levedura, 15 g de cloreto de sódio e 22,5 g de agár, em 1,5 l de água desionizada.

Os meios nutritivos foram preparados em frascos de vidro devidamente identificados e esterilizados posteriormente numa autoclave a 121 °C, durante 15 minutos.

### 7.5.2. Preparação dos solventes

A água desionizada foi esterilizada tal como se descreveu no ponto anterior.

A solução de NaCl 0,9 % foi preparada por dissolução de 9 g de cloreto de sódio em 1 l de água desionizada.

Por fim, o tampão fosfato foi preparado usando 1,09 g de hidrogenofosfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) 0,32 g de di-hidrogenofosfato de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; Merck Lote k3481045) e 9 g de NaCl. Procedeu-se à sua dissolução em 1l de água desionizada.

Os frascos contendo os solventes foram posteriormente esterilizados seguindo sempre o mesmo procedimento anteriormente descrito.

### 7.5.3. Preparação da solução de crescimento celular (pré-inóculo)

Foram transferidos 20 ml de meio LB para dois erlenmeyers esterilizados. Um dos erlenmeyers foi mantido como controle de contaminação do meio e foram adicionados 10  $\mu\text{l}$  de *E. coli* ao segundo erlenmeyer. Os recipientes foram selados, identificados e colocados num incubador a 37 °C, sob agitação a 200 rpm durante uma noite.

### 7.5.4. Preparação da suspensão celular

Inicialmente transferiram-se 15 ml de pré-inóculo para um *falcon* esterilizado de 20 ml e procedeu-se à sua centrifugação 3000 G a 4 °C, durante aproximadamente 15 minutos. As células foram separadas do meio nutritivo e suspensas em 5 ml de água esterilizada e centrifugadas novamente nas mesmas condições. Procedeu-se a esta lavagem e centrifugação mais duas vezes, sendo no fim as células suspensas em cerca de 20 ml de água desionizada. Esta suspensão foi sucessivamente diluída até se obter uma suspensão celular com valor de absorvância entre 0,19 e 0,21, correspondente a 1 MacFarland ( $3 \times 10^8$  células/ml). Procedeu-se do mesmo modo usando o soro fisiológico e o tampão PBS. A absorvância das suspensões celulares foi medida em células de percurso óptico de 1 cm e a um comprimento de onda de 625 nm.

### 7.5.5. Estudos cinéticos

Em *falcons* esterilizados, foram adicionadas 10 mg de carvão activado e 10 ml de suspensão celular. Para ter em conta a perda de viabilidade das células bacterianas ao longo do tempo, foram mantidos tubos de controlo só com suspensão celular em cada solvente. Para prevenir possíveis contaminações, foram preparados tubos com solventes e 10 mg de carvão activado.

Todos os tubos (tubos de cinética, de controlo e de contaminação) foram mantidos em agitação a 30 °C, durante 48 h. Ao longo deste período de tempo foram sendo recolhidas alíquotas de cada tubo.

Este procedimento foi repetido para 50 e 150 mg de carvão activado, tendo o controlo de contaminação sido feito apenas com 10 mg, para evitar desperdícios.

### 7.5.6. Técnica de plaqueamento seriado – contagem de CFUs

O meio LBA foi mantido numa estufa a 55 °C, por um período inferior a 24 h, para se manter no estado líquido. Adicionou-se aproximadamente 20 ml deste meio a cada placa de Petri e deixaram-se as placas a secar numa câmara de fluxo laminar, durante cerca de 20 minutos, até o meio ficar sólido. De seguida, estas placas foram devidamente identificadas, seccionadas e seladas.

Retiraram-se alíquotas de 30 µl de cada tubo e diluíram-se em 270 µl de cada solvente (diluição 1/10). Desta solução fizeram-se diluições sucessivas de forma a obter diluições na gama dos  $10^{-1}$  a  $10^{-8}$  do número inicial de células bacterianas, que permitissem obter um número CFUs mensurável a olho nu e passível de confirmação pelas restantes diluições.

Foram aplicados 10 µl de cada diluição nas placas de Petri previamente preparadas. Foram também aplicados 10 µl directamente dos tubos de contaminação, em todos os pontos de tempo efectuados.

As placas com as amostras foram mantidas numa estufa a 37 °C durante aproximadamente 24 h. Após este período contou-se o número de CFUs e determinou-se o número aproximado de células existentes inicialmente na alíquota retirada de cada tubo. Para este cálculo considerou-se a diluição cujo número de CFUs foi confirmado pela diluição seguinte (por um factor de 10).

Considerando o número de CFUs presente no tubo de controlo, estimou-se o número de células inactivadas pelo carvão activado em cada solvente, para cada dose de adsorvente.

## Capítulo 8 – Discussão dos Resultados

Neste trabalho foram usados como adsorventes os carvões activados comerciais GAC 830 e NSAES. O carvão GAC 830 é granular e o carvão NSAES encontra-se na forma de pó.

### 8.1. Caracterização textural e química dos carvões activados

A caracterização da porosidade dos carvões activados foi realizada recorrendo à adsorção de azoto, a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , cujos resultados foram complementados por adsorção de dióxido de carbono a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A aplicação destas técnicas permitiu estimar a área superficial aparente ( $A_{\text{BET}}$ ) das amostras e caracterizar a sua meso e microporosidade.

Na Figura 8.1 são apresentadas as isotérmicas de azoto obtidas para todas as amostras de carvão usadas neste estudo.

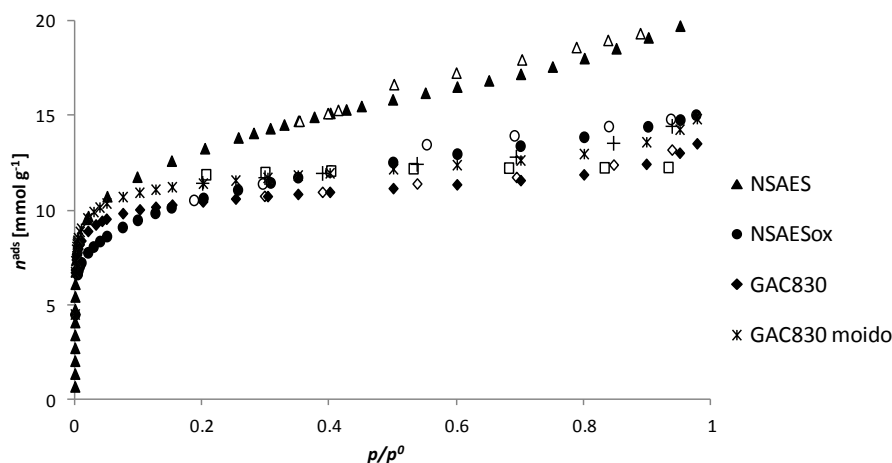


Figura 8.1 – Isotérmicas de adsorção de azoto a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nos carvões estudados.

As isotérmicas obtidas são de tipo I combinado com o tipo IV, de acordo com a classificação BDDT (Brunauer, Deming, *et al.*, 1940). Apresentam ciclos de histerese do tipo H4, característico de poros em forma de fenda, onde os ramos correspondentes aos processos de adsorção e desadsorção são paralelos entre si.

A baixos valores de  $p/p^0$ , todas as isotérmicas apresentam carácter rectangular, característico de sólidos microporosos. A pressões relativas mais elevadas nenhuma das amostras atinge completamente um patamar de saturação, o que é indicativo da presença de alguma mesoporosidade e/ou área externa. Este desvio ao patamar de saturação é mais significativo no caso do NSAES indicando que nesta amostra, para além de um sistema microporoso, há um sistema mesoporoso muito desenvolvido.

Na tabela 8.1 são apresentados os resultados da análise textural dos dados de adsorção de  $\text{N}_2$ , através da aplicação das equações BET e DR e do método  $\alpha$  e dos dados de adsorção de  $\text{CO}_2$ , por aplicação da equação DR. Para além dos parâmetros texturais, na Tabela 8.1 apresentam-se ainda os valores do  $\text{pH}_{\text{pZC}}$  das amostras.

**Tabela 8.1** – Resultados da análise das isotérmicas de azoto, a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e de dióxido de carbono a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Valores de pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) das amostras. Os volumes microporosos foram obtidos por aplicação da equação DR e pelo método  $\alpha$ .

Amostra	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}^{\text{a}}$ ( $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}^{\text{b}}$ ( $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ )	Método $\alpha$			$V_{\text{DR N}_2}$ ( $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ )	$V_{\text{DR CO}_2}$ ( $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ )	$\text{pH}_{\text{PZC}}$
				$V_{\alpha\text{ total}}$ ( $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ )	$V_{\alpha\text{ ultra}}$ ( $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ )	$V_{\alpha\text{ super}}$ ( $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ )			
GAC 830	838	0,47	0,13	0,34	0,09	0,25	0,34	-	8,9
GAC 830 moído	917	0,52	0,16	0,36	0,04	0,32	0,36	0,26	8,9
NSAES	1065	0,70	0,30	0,40	0,00	0,40	0,39	0,27	8,4
NSAES <sub>ox</sub>	856	0,52	0,22	0,36	0,00	0,36	0,30	0,13	3,7

<sup>a</sup> Determinado a  $p/p^0 = 0,95$  na isotérmica de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

<sup>b</sup> Calculado pela diferença entre  $V_{\text{total}}$  e  $V_{\text{DR N}_2}$

Considerando os carvões activados sem qualquer tratamento, verifica-se que o carvão com maior  $A_{\text{BET}}$  é o NSAES, sendo mesmo a amostra com maior área superficial aparente de todas os carvões ensaiados ao longo deste estudo.

Em termos de porosidade, os resultados da Tabela 8.1 confirmam que todos os carvões são de facto essencialmente microporosos, apresentando contudo alguma mesoporosidade. O volume mesoporoso do GAC 830 corresponde a 28 % do  $V_{\text{total}}$ , enquanto que na amostra NSAES o  $V_{\text{meso}} = 0,42 V_{\text{total}}$ .

Além disso, o método  $\alpha$  demonstra que o volume microporoso,  $V_{\alpha\text{ total}}$ , do NSAES corresponde na totalidade a supermicroporos, o que é confirmado pelo carácter menos rectangular da sua isotérmica. Pelo contrário, o GAC 830 apresenta tanto ultra ( $V_{\alpha\text{ ultra}}$ ) como supermicroporos ( $V_{\alpha\text{ super}}$ ), o que era previsível atendendo ao facto de a sua isotérmica apresentar um “joelho” muito pronunciado na zona de baixas pressões relativas.

Uma vez que a matéria mineral presente no carvão pode influenciar o processo de adsorção, o seu teor foi determinado verificando-se que o carvão com maior teor em cinzas é o NSAES (13 %). O carvão GAC 830 apresenta um teor em cinzas de 6 %.

Em relação à química superficial, os valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  mostram que os carvões tal qual nos foram fornecidos apresentam carácter básico.

Os carvões GAC 830 e NSAES foram sujeitos a processos de modificação de tamanho de partícula e de química superficial, respectivamente, de modo a estudar a influência destas propriedades na adsorção da cafeína em fase líquida.

Tendo em vista o estudo do efeito do tamanho de partícula no processo de adsorção, procedeu-se à moagem do carvão GAC 830 e trabalhou-se com a fracção de tamanho médio de partícula entre 0,297 e 0,420 mm.

A diminuição do tamanho de partícula aumentou ligeiramente a área superficial da amostra e, paralelamente, permitiu o acesso a meso e microporos que anteriormente poderiam estar inacessíveis. Observa-se de facto o aumento de  $V_{\text{meso}}$  (em 23 %) e  $V_{\alpha\text{ total}}$  (em 6 %) e, conseqüentemente do  $V_{\text{total}}$  (em 9 %). Apesar de estas alterações não serem

significativas terão, como se verá mais adiante, impacto no processo de adsorção da cafeína.

O processo de oxidação usado consistiu na introdução de grupos funcionais oxigenados à superfície do carvão activado NSAES.

Estudos realizados anteriormente demonstram no entanto que este tratamento pode levar à destruição das paredes dos poros e consequentemente ao alargamento de poros mais estreitos e/ou bloquear o acesso a esses poros pela presença de grupos funcionais oxigenados localizados na entrada dos poros (Ania, Pelayo, *et al.*, 2011). Em concordância com este estudo, os resultados da análise textural do NSAES e NSAES<sub>ox</sub> mostram uma diminuição da  $A_{BET}$  e dos volumes correspondentes à micro e mesoporosidade. O decréscimo mais acentuado foi observado para o  $V_{meso}$ , que decresceu cerca de 30 %.

A diminuição do volume microporoso observado após o tratamento de oxidação sugere que este processo levou ao bloqueio de uma fracção dos microporos.

No sentido de complementar a caracterização da microporosidade obtida a partir dos dados de adsorção de azoto, realizaram-se ensaios de adsorção de CO<sub>2</sub> para a amostra inicial e a amostra oxidada. As isotérmicas obtidas são apresentadas na Figura 12.1 do Tópico 12.1.2 do anexo e revelam que, em consequência do processo de oxidação há um decréscimo da capacidade de adsorção, a qual é quantificada pelos valores de  $V_{DR CO_2}$ . A distribuição de tamanho de microporos, obtida por aplicação da equação DRS (Dubinin, Stoeckli 1980) aos dados de adsorção de CO<sub>2</sub> (Figura 8.2) mostra que o decréscimo de  $V_{DR CO_2}$  se deve de facto ao bloqueio dos microporos, e não a um alargamento ou bloqueio parcial, uma vez que ambas as distribuições estão centradas no mesmo valor de largura de poro.

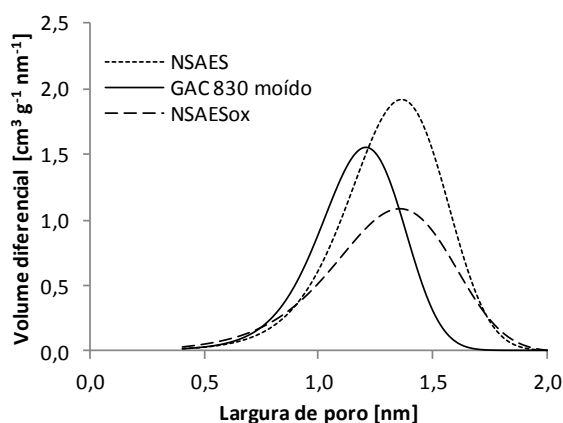


Figura 8.2 – Distribuição de tamanho de microporos a partir da equação DRS aplicada às isotérmicas de adsorção de dióxido de carbono, a 0 °C.

Os resultados referentes à amostra GAC 830 moído estão igualmente apresentados na Figura 8.2. Esta amostra tem uma distribuição de tamanho de microporos centrada em poros mais estreitos que as apresentadas pelos carvões NSAES e NSAES<sub>ox</sub>. Esta análise está de acordo com os resultados de adsorção de N<sub>2</sub> que revelaram que o carvão GAC 830 moído é o que apresenta a maior percentagem de microporos mais estreitos.

Comparando os valores obtidos pela equação DR aos dados de adsorção de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> verifica-se que os volumes microporosos estimados a partir das isotérmicas de N<sub>2</sub> são sempre superiores aos calculados a partir das isotérmicas de CO<sub>2</sub>, o que é indicativo da presença de microporosidade muito larga.

Relativamente à química superficial, o processo de oxidação realizado deu origem a um carvão activado com uma química superficial ácida, comprovada por uma diminuição do pH<sub>PZC</sub> superior a quatro unidades.

### 8.2. Adsorção de cafeína em solução

O processo de adsorção em fase líquida é mais complexo do que o que ocorre em fase gasosa devido à presença de um maior número de espécies químicas que podem interagir entre si. Assim, na água estão presentes diferentes espécies (H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>), cuja concentração depende do valor de pH. Além disso, as águas residuais contêm solventes orgânicos que podem alterar a solubilidade do poluente no meio e, para além disso, competir pelos locais de adsorção do adsorvente. No que se refere às interacções possíveis o número é também considerável visto que se podem estabelecer interacções solvente-solvente (água-água e água-solvente orgânico), solvente-adsorvato, solvente-adsorvente e adsorvato-adsorvato.

#### 8.2.1. Cinéticas de adsorção

As cinéticas de adsorção permitem determinar o tempo que o processo de adsorção demora a atingir o equilíbrio e elucidar o mecanismo do processo de adsorção.

A variação da concentração de cafeína em solução foi medida em função do tempo, mantendo constante a temperatura (30 °C), a concentração inicial de cafeína (180 ppm) e a proporção de adsorvente/volume de solução (6,7 mg de carvão activado / 10 ml de solução).

Um dos objectivos deste trabalho foi tentar fazer uma aproximação às condições reais de tratamento de águas residuais, considerando a presença de um co-solvente orgânico, foram realizados ensaios com soluções de cafeína em água; em água com 10 % metanol e em água com 10 % de 2-propanol, as quais serão abreviadamente designadas por H<sub>2</sub>O, 10 % MeOH e 10 % PropOH, respectivamente.

Todas as cinéticas tiveram a duração mínima de 24 h para garantir que o equilíbrio de adsorção tinha sido atingido.

A comparação das curvas cinéticas obtidas no conjunto de materiais usados neste estudo permite avaliar o efeito de diversas propriedades dos carvões activados na adsorção de cafeína em fase líquida. Assim, a análise das cinéticas de adsorção do GAC 830 granular e em pó permite estudar o efeito do tamanho de partícula do adsorvente e,

considerando NSAES e NSAES<sub>ox</sub> observa-se o efeito da química superficial do carvão activado. Além disso, como o GAC 830 moído e o NSAES apresentam química superficial semelhante, e terem ambos partículas de pequenas dimensões, permitem aferir quanto à influência da porosidade na adsorção em fase líquida.

Os dados experimentais foram analisados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Como o ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem não foi em nenhum caso favorável, dado que os coeficientes de correlação obtidos foram sempre inferiores a 0,75, a discussão seguinte será feita considerando apenas os resultados obtidos com o modelo de pseudo-segunda ordem, que permitiu sempre obter coeficientes de correlação superiores a 0,99. O ajuste dos dados experimentais foi realizado considerando em qualquer caso os resultados obtidos até às 4 h de tempo de contacto.

Tal como anteriormente se referiu realizaram-se ensaios cinéticos com os carvões GAC 830 granular e na forma de pó, usando apenas soluções aquosas de cafeína. Os resultados apresentam-se na Figura 8.4. No caso do GAC 830 granular, para confirmar que o equilíbrio de adsorção tinha sido de facto atingido ao fim de 24 h, prolongou-se o estudo até às 168 h, tendo-se confirmado que após um tempo de contacto de um dia, a quantidade de cafeína removida permaneceu constante. Assim, para efeitos de comparação entre os dois adsorventes, consideraram-se os resultados obtidos até às 24 h.

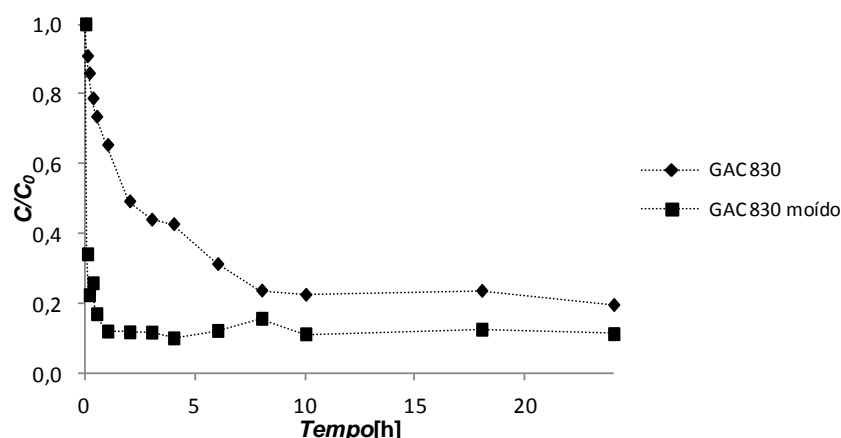


Figura 8.3 – Ensaio cinéticos de adsorção da cafeína em solução aquosa nos carvões GAC 830 na forma granular e em pó, a 30 °C.

Os resultados obtidos demonstram que a diminuição de tamanho de partícula do GAC 830 facilitou o acesso a poros previamente inacessíveis a adsorção, e acima de tudo facilitou o acesso da cafeína aos centros activos de adsorção do carvão, o que se reflectiu numa cinética de adsorção muito mais rápida. Assim, no caso do carvão moído, o equilíbrio foi atingido ao fim de cerca de 2 h; enquanto que usando o carvão granular tal só acontece ao fim de 10 h.

Os parâmetros calculados pelo ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, são apresentados na Tabela 8.2.

**Tabela 8.2** – Parâmetros de pseudo-segunda ordem da adsorção de cafeína em água a 30 °C, nas amostras GAC 830 granular e GAC 830 moído.  $q_{e,calc}$  e  $C_{e,calc}$  correspondem, respectivamente, à quantidade de cafeína adsorvida e em solução no equilíbrio.  $re$  corresponde à eficiência de remoção.

	GAC 830	GAC830 moído
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,004	0,103
$h$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	118	6250
$t_{1/2}$ (h)	1,22	0,039
$q_{e,calc}$ (mg g <sup>-1</sup> )	225,6	246,1
$C_{e,calc}$ (mg dm <sup>-3</sup> )	29,8	16,1
$re$ (%)	83,5	91,0
$R^2$	0,996	0,999

$$re = ((C_0 - C_e)/C_0) \times 100$$

Os parâmetros cinéticos calculados confirmam um grande aumento nos valores de velocidade de pseudo-segunda ordem,  $k_2$ , e velocidade inicial,  $h$ , como consequência do acréscimo do volume mesoporoso do carvão moído mas essencialmente devido ao menor tamanho de partícula que permite menores restrições difusionais, uma vez que o aumento do  $V_{meso}$  após moagem não é muito significativo.

Como o carvão GAC 830 moído apresenta uma microporosidade ligeiramente mais desenvolvida e mais larga, a sua eficiência de remoção de cafeína também aumentou em 10 %, em relação ao GAC 830 granular. Deste modo seleccionou-se a amostra moída para prosseguir o estudo em fase líquida uma vez que permite tempos de equilíbrio mais curtos.

Para avaliar o efeito do co-solvente na adsorção de cafeína seleccionaram-se portanto os carvões GAC 830 moído, NSAES e NSAES<sub>ox</sub>. Este conjunto de amostras apresenta textura e química superficial distintas o que permitirá uma melhor compreensão dos parâmetros que controlam o processo de adsorção da cafeína em fase líquida.

Os ensaios cinéticos realizados em cada solvente, para cada um dos materiais, são apresentados na Figura 8.5.

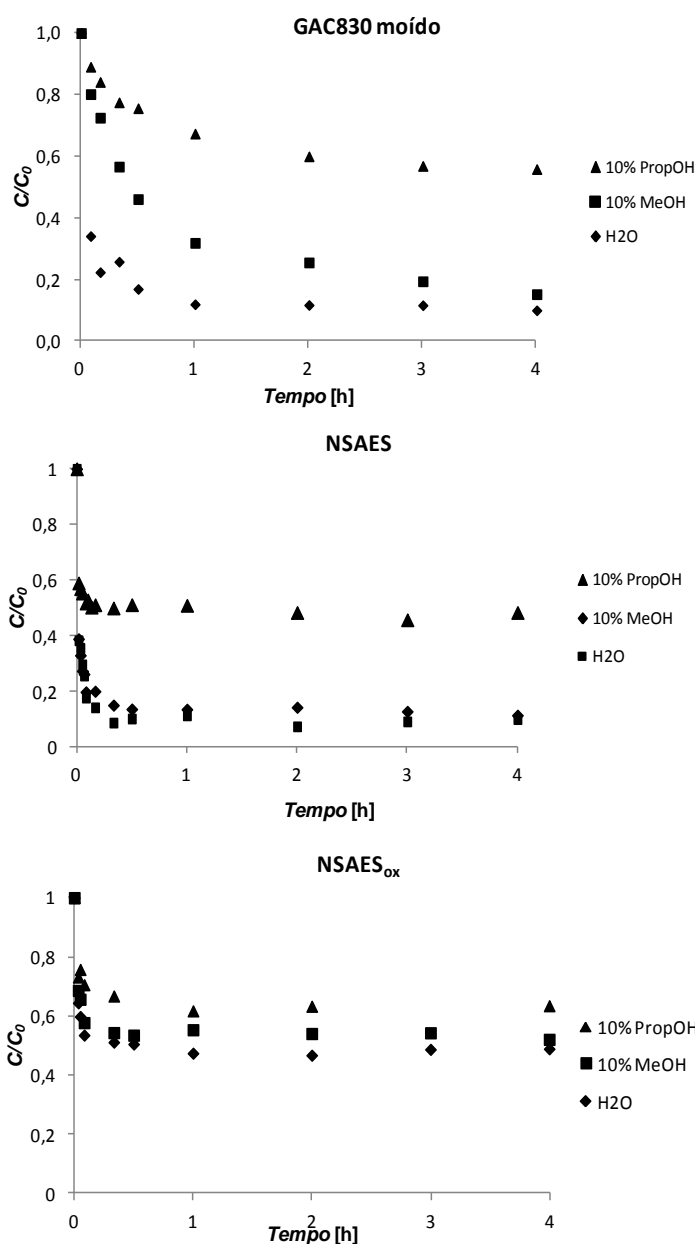


Figura 8.4 – Resultados cinéticos da adsorção de cafeína no carvão activado indicado, a 30 °C, nos três solventes.

No que se refere aos carvões GAC 830 moído e NSAES, observa-se que a introdução do co-solvente tem influência significativa no processo de adsorção da cafeína. Por um lado, sempre que se usa o 2-propanol como co-solvente verifica-se uma diminuição acentuada da eficiência de remoção. Por outro lado, no caso do carvão GAC 830 moído, apenas pela análise da configuração das curvas cinéticas pode concluir-se que a introdução de qualquer um dos co-solventes leva a uma menor velocidade de adsorção.

Os parâmetros calculados pelo ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, são apresentados na Tabela 8.3.

**Tabela 8.3** – Parâmetros de pseudo-segunda ordem da adsorção de cafeína a 30 °C:  $q_{e,calc}$  e  $C_{e,calc}$  correspondem, respectivamente, à quantidade de cafeína adsorvida e em solução no equilíbrio, ambos calculados pelo modelo de pseudo-segunda ordem.  $re$  corresponde à eficiência de remoção.

	GAC830 moído			NSAES			NSAES <sub>ox</sub>		
	H <sub>2</sub> O	10 % MeOH	10 % PropOH	H <sub>2</sub> O	10 % MeOH	10 % PropOH	H <sub>2</sub> O	10 % MeOH	10 % PropOH
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,103	0,011	0,020	0,385	0,239	0,538	0,364	0,439	0,552
$h$ (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	6250	691	342	23810	13889	10989	7407	7042	5650
$t_{1/2}$ (h)	0,039	0,356	0,382	0,010	0,017	0,013	0,019	0,018	0,018
$q_{e,calc}$ (mg g <sup>-1</sup> )	246,1	245,9	130,5	248,7	241,8	143,0	142,7	126,7	101,2
$C_{e,calc}$ (mg dm <sup>-3</sup> )	16,1	16,2	93,1	14,4	19,4	84,8	84,9	95,6	112,6
$re^*$ (%)	91,0	91,0	48,3	92,0	89,2	52,9	52,8	46,9	37,4
$R^2$	0,999	0,999	0,997	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999

$$* re = ((C_0 - C_e)/C_0) \times 100$$

Os valores das velocidades inicial ( $h$ ) e global ( $k_2$ ) do carvão NSAES são sempre superiores às do GAC 830 moído, certamente porque o primeiro apresenta uma mesoporosidade mais desenvolvida. Para um mesmo solvente, a eficiência de remoção da cafeína é praticamente igual para os dois carvões, o que é seguramente devido ao facto destas amostras apresentarem volumes microporosos semelhantes. No entanto, para cada um dos carvões verifica-se que a eficiência de remoção quando o solvente é água ou água com 10 % de metanol é muito semelhante, e consideravelmente superior à que se observa usando 2-propanol.

Para procurar justificar estes resultados determinaram-se as solubilidades da cafeína nos três solventes ensaiados, sendo os resultados apresentados na Tabela 8.4. Os resultados obtidos mostram que, os valores da solubilidade permitem justificar o decréscimo acentuado da eficiência de remoção quando se usa 2-propanol como co-solvente. Uma vez que a afinidade da cafeína para o solvente aumenta, a sua remoção por parte dos carvões torna-se mais difícil, o que se traduz na menor eficiência de remoção observada.

Em resumo, a variação de solubilidade explica a diferença de eficiência de remoção observada devido à adição dos co-solventes orgânicos, verificando-se uma leve variação no caso do metanol e uma variação abrupta quando está presente 2-propanol.

**Tabela 8.4** – Solubilidade da cafeína nos solventes usados.

Solvente	Solubilidade da cafeína (g dm <sup>-3</sup> )
H <sub>2</sub> O	30,3
10 % MeOH	31,8
10 % PropOH	41,8

Apesar de a solubilidade da cafeína nos solventes explicar as variações observadas em termos de eficiência de remoção, a variação de  $k_2$  e  $h$  não pode ser apenas explicada por

este parâmetro. Isto porque a solubilidade da cafeína praticamente não varia quando é adicionado 10 % de metanol mas, aumenta cerca de 30% quando é adicionada a mesma quantidade de 2-propanol. No entanto, a maior variação dos parâmetros  $k_2$  e  $h$  ocorre quando o co-solvente é o metanol, principalmente no caso do carvão GAC 830 moído. Este resultado parece indicar que como a velocidade a que decorre a adsorção da cafeína diminui consideravelmente logo que é introduzido um co-solvente orgânico, este composto pode competir com a água e/ou com as moléculas de cafeína, pelos locais de adsorção no carvão.

O carvão NSAES<sub>ox</sub> difere do carvão NSAES por apresentar uma química superficial mais ácida, que lhe confere uma densidade de carga superficial negativa quando imerso numa solução aquosa. Esta carga torna a superfície do carvão activado mais hidrofílica, o que favorece a adsorção de moléculas de água e pode levar ao bloqueio de poros (formação de *clusters*) (Müller & Gubbins, 1998). Esta adsorção competitiva de moléculas de água pode assim explicar a menor eficiência de remoção que este carvão apresenta em relação aos carvões básicos. Ao adicionar o co-solvente orgânico tem ainda de se considerar a interacção entre a cadeia apolar do solvente e as camadas grafíticas do carvão.

A competição do solvente pelos locais de adsorção está sempre presente quando se considera o carvão NSAES<sub>ox</sub> mas no caso dos carvões básicos só se manifesta após a adição do co-solvente. Pode assim concluir-se que o efeito da química superficial se sobrepõe ao efeito da adição do co-solvente com um carácter progressivamente mais apolar.

### 8.2.2. Isotérmicas de adsorção de equilíbrio

As isotérmicas de adsorção em fase líquida permitem avaliar a capacidade de adsorção dos carvões activados em relação à cafeína. A análise da forma das isotérmicas permite desde logo tirar conclusões quanto ao mecanismo do processo de adsorção, devendo contudo ser complementada pela aplicação de modelos matemáticos que permitem os parâmetros característicos do processo de adsorção.

As isotérmicas obtidas para cada carvão activado, em cada solvente são apresentadas na Figura 8.6. Nos gráficos é também apresentado o ajuste dos resultados experimentais aos modelos de Langmuir e de Freundlich, apresentando-se apenas o melhor ajuste para cada caso. Nas Figuras 12.9 a 12.17 do Tópico 12.2.4 dos anexos são apresentados os ajustes de Langmuir e Freundlich a todos os resultados obtidos.

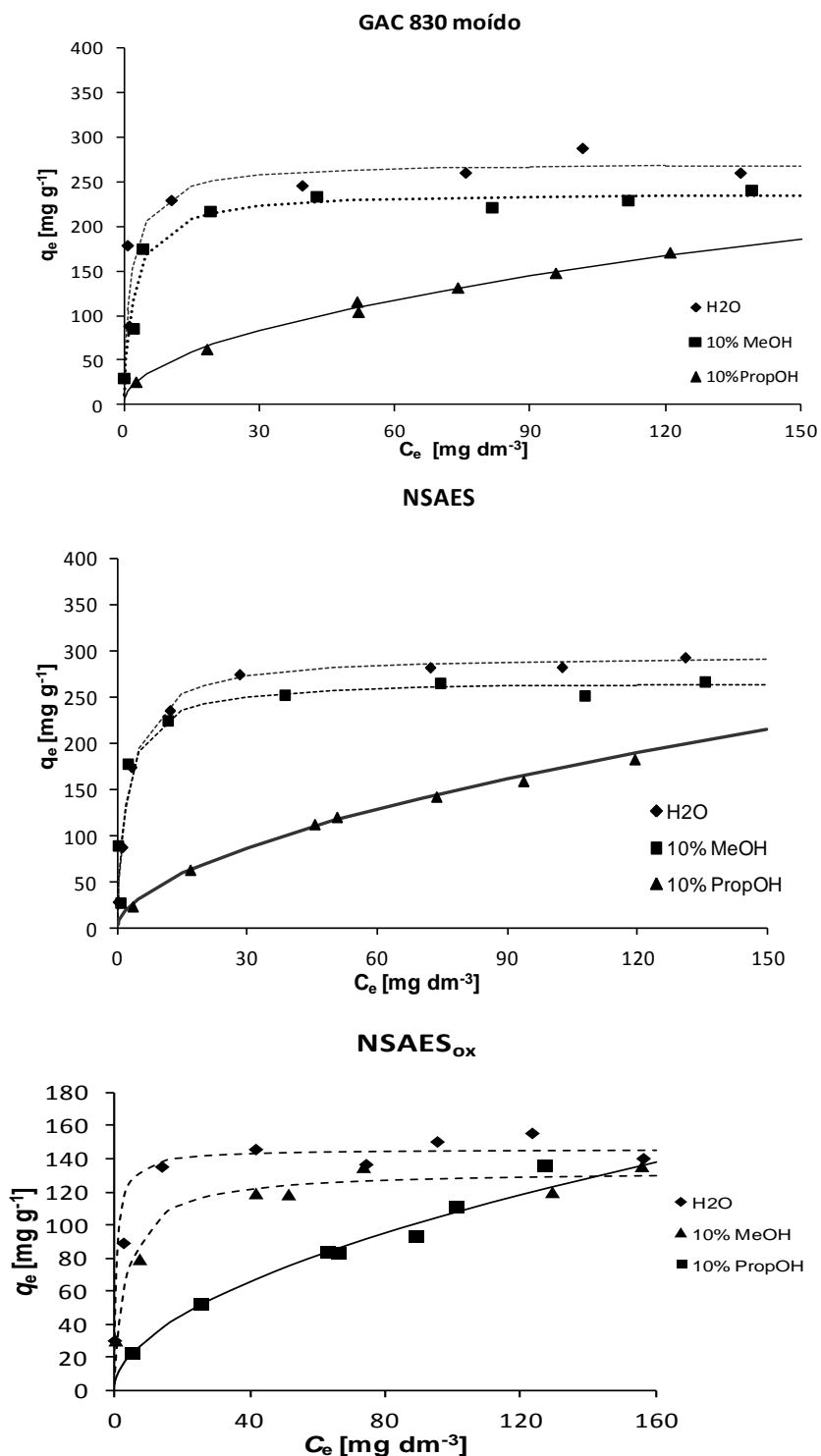


Figura 8.5 – Isotérmicas de adsorção da cafeína, a 30 °C. As linhas representam o ajuste à equação teórica que melhor se ajusta aos dados experimentais (linha a tracejado – ajuste à equação de Langmuir; linha preenchida – ajuste à equação de Freundlich).

Atendendo aos resultados dos estudos cinéticos as isotérmicas foram obtidas usando tempos de equilíbrio de 6 h para o carvão GAC 830 moído e 4 h para o NSAES e NSAES<sub>ox</sub>.

Pela análise das isotérmicas verifica-se que o carvão NSAES é o que apresenta maior capacidade de adsorção, o que pode ser explicado pelo seu maior volume de microporos mais largos. No que se refere à amostra oxidada (NSAES<sub>ox</sub>) o volume de microporos mais

largos é apenas ligeiramente inferior ao da amostra a partir da qual foi preparada (NSAES), deste modo a diminuição da capacidade de adsorção parece estar relacionada com a sua química superficial ácida, tal como já se verificou nos ensaios cinéticos.

Independentemente do carvão activado usado, as isotérmicas obtidas em água e água com 10 % de metanol são do tipo L, de acordo com a classificação de Giles, enquanto que as curvas obtidas com a cafeína dissolvida em água com 10 % de 2-propanol são todas do tipo F. Esta variação demonstra claramente que o mecanismo de adsorção da cafeína varia quando é usado 2-propanol como co-solvente.

Além da análise da forma das isotérmicas é necessária a aplicação de modelos matemáticos com vista a uma análise completa dos dados experimentais. Assim, os resultados de adsorção em equilíbrio foram ajustados aos dois modelos mais geralmente usados: a equação teórica de Langmuir e a equação empírica de Freundlich (Langmuir 1918; Freundlich 1906).

Os parâmetros de Langmuir e de Freundlich são apresentados na Tabela 8.5, juntamente com os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e os resultados da análise pelo teste chi-quadrado não linear ( $\chi^2$ ), efectuada recorrendo à seguinte equação (Ho 2004):

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad \text{Equação 8.1}$$

onde  $q_e$  corresponde à cafeína removida experimentalmente no equilíbrio e  $q_{e,m}$  corresponde à cafeína removida no equilíbrio, calculada pelo modelo.

Convém referir que quanto menor for o valor de  $\chi^2$ , melhor é o ajuste dos dados experimentais aos modelos e vice-versa.

**Tabela 8.5** – Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich para a adsorção da cafeína nos solventes mencionados, com os carvões activados.

	GAC 830 moído			NSAES			NSAES <sub>ox</sub>		
	H <sub>2</sub> O	10 % MeOH	10 % PropOH	H <sub>2</sub> O	10 % MeOH	10 % PropOH	H <sub>2</sub> O	10 % MeOH	10 % PropOH
<i>Equação de Langmuir</i>									
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	271,1	238,3	205,5	296,3	267,6	232,8	156,0	132,5	177,2
$K_L$ (dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> )	0,639	0,478	0,028	0,389	0,499	0,025	0,251	0,272	0,017
$R^2$	0,996	0,998	0,934	0,999	0,998	0,967	0,993	0,991	0,909
$\chi^2$ *	13,85	12,10	14,10	2,03	10,16	4,88	2,07	2,79	9,67
<i>Equação de Freundlich</i>									
$1/n$	0,261	0,223	0,496	0,215	0,081	0,561	0,128	0,240	0,538
$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> (dm <sup>3</sup> ) <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	91,8	91,3	15,5	115,9	149,1	13,0	81,1	44,1	8,98
$R^2$	0,759	0,930	0,996	0,844	0,316	0,998	0,879	0,959	0,992
$\chi^2$ *	55,77	46,00	0,89	28,45	58,03	0,68	3,56	7,68	2,30

Quando o solvente é água ou água com 10 % de metanol os dados experimentais obtidos com qualquer um dos carvões apresentam melhor ajuste à equação de Langmuir, como provam os coeficientes de correlação superiores a 0,99. Com a introdução do co-solvente 2-

propanol, o mecanismo de adsorção varia, verificando-se um melhor ajuste dos dados experimentais à equação de Freundlich.

No caso dos carvões GAC 830 moído e NSAES, os valores de  $\chi^2$  indicam também claramente que quando é usado o co-solvente 2-propanol há um melhor ajuste à equação de Freundlich, isto é, os valores de  $\chi^2$  relativos ao ajuste dos dados a esta equação são consideravelmente menores do que os obtidos no caso do ajuste à equação de Langmuir. No caso do NSAES<sub>ox</sub> a diferença entre os valores de  $\chi^2$  relativos ao ajuste das duas equações já não é tão significativa mas de qualquer forma, o valor de  $\chi^2$  é menor para o caso da equação de Freundlich, corroborando a análise com base nos coeficientes de correlação,  $R^2$ .

A variação no mecanismo de adsorção observada, pode ser explicada em termos dos diferentes pressupostos em que os modelos se baseiam.

A equação de Langmuir apresenta melhor ajuste a curvas experimentais côncavas na zona de baixas concentrações de equilíbrio, seguidas de um patamar de saturação. O modelo de Langmuir considera que a superfície do adsorvente é energeticamente homogénea e que não ocorrem interações laterais entre as moléculas de adsorvato. Forma-se assim uma monocamada à superfície do carvão, característica de interações fortes entre adsorvato-adsorvente.

A equação de Freundlich apresenta melhor ajuste a curvas experimentais com uma curvatura menos côncava, onde a quantidade adsorvida vai aumentando lentamente não se atingindo o patamar de saturação. Este modelo considera que a superfície do adsorvente não é energeticamente homogénea e que as interações laterais entre as moléculas adsorvidas não devem ser desprezadas.

Ao serem usados solventes mais polares (água e água com 10 % de metanol), o modelo que melhor explica o mecanismo de adsorção é o modelo de Langmuir, o que indica fortes interações entre a cafeína e o carvão activado. Ao ser usado 2-propanol como co-solvente estas interações serão mais fracas e, como o valor mais elevado de solubilidade da cafeína neste solvente sugere, neste caso há que considerar interações intermoleculares mais fortes no sistema complexo dos três componentes (água, 2-propanol, cafeína), que podem ser a causa de alteração do mecanismo de adsorção (equação de Freundlich).

Para comparação dos ensaios realizados nos três solventes usados e, uma vez que o menor coeficiente de correlação obtido para a equação de Langmuir foi de 0,909, a análise dos resultados será feita considerando os parâmetros calculados apenas pela equação de Langmuir, tendo contudo em conta que esta análise deve ser realizada com o devido cuidado.

Verifica-se que o NSAES é o carvão com maior capacidade de adsorção o que está de acordo com o facto de ser o adsorvente com maior volume microporoso.

Apesar de os volumes microporosos do NSAES<sub>ox</sub> e GAC 830 moído serem semelhantes, o carácter ácido do NSAES<sub>ox</sub> dificulta a adsorção de cafeína, que se traduz na menor capacidade de adsorção ( $q_m$ ) deste carvão. A análise feita anteriormente aos ensaios

cinéticos com 2-propanol também corrobora este efeito negativo da química superficial ácida. Considerando os valores da constante de Langmuir,  $K_L$ , que está relacionada com a afinidade adsorvato-adsorvente, também se verifica que no sistema onde foi adicionado o 2-propanol como co-solvente, o valor de  $K_L$  é significativamente inferior ao apresentado pelos sistemas onde a cafeína estava dissolvida em água ou água com 10 % de metanol, o que é indicativo de uma menor afinidade entre a cafeína e o carvão NSAES<sub>ox</sub>.

Comparando os ensaios em água com 2-propanol verifica-se que para todos os carvões  $1/n$  é semelhante, mas devido ao carácter ácido do NSAES<sub>ox</sub>, a sua afinidade para com a cafeína é visivelmente menor (menor  $K_F$ ) em relação aos outros adsorventes.

Relacionando estes resultados com as conclusões retiradas das cinéticas de adsorção verificam-se algumas incongruências. Uma delas é que se verificou que a maior variação em termos de velocidades de adsorção ocorria com a introdução de co-solvente mas as isotérmicas de fase líquida demonstram que o mecanismo de adsorção só varia quando se usa água com 10 % de 2-propanol como solvente. Além disso, a eficiência de remoção da cafeína em água e água com 10 % de metanol era praticamente igual, no entanto, no equilíbrio é visível a variação da capacidade da monocamada,  $q_m$ , quando se adiciona metanol ou 2-propanol como co-solvente.

Para procurar compreender a variação no mecanismo de adsorção com a introdução do co-solvente 2-propanol, é necessário considerar as propriedades físico-químicas e as interações que se podem estabelecer entre as espécies presentes no sistema de adsorção em fase líquida.

A molécula de cafeína é constituída por um anel aromático e por um heterociclo. Como tem um momento dipolar de cerca de 3,60 D, é levemente polar e, conseqüentemente apresenta uma solubilidade limitada em soluções aquosas (Tavagnacco, Schnupf, *et al.*, 2011).

Na molécula de cafeína, as cargas parciais encontram-se relativamente afastadas, distinguindo-se zonas polares e apolares (ver Figura 8.7). As zonas polares (hidrofílicas) são devidas à presença de azoto e oxigénio e permitem a formação de ligações de hidrogénio e interações electrostáticas. As zonas apolares são hidrofóbicas e interactivam por forças dispersivas.

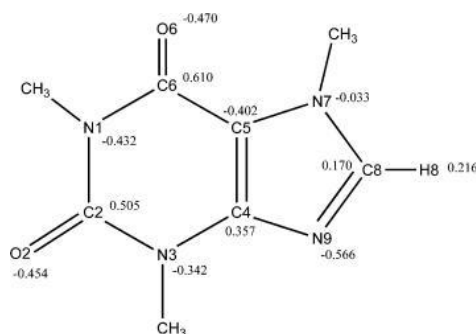


Figura 8.6 – Estrutura da molécula da cafeína com numeração e indicação das cargas parciais atómicas (Tavagnacco, Schnupf, *et al.*, 2011).

Os co-solventes apresentam momentos dipolares (1,70 D e 1,58 D para metanol e 2-propanol, respectivamente) ligeiramente menores que a água (1,85 D). Assim, se o decréscimo da polaridade do co-solvente fosse o responsável pela variação de mecanismo de adsorção, seria expectável que tal ocorresse tanto quando se adiciona 2-propanol como quando se adiciona etanol, o que sugere que as diferenças observadas com 2-propanol não podem ser explicadas apenas pela variação de momento dipolar.

Deste modo, para tentar justificar os resultados consideraram-se os parâmetros de solubilidade de Hansen (HSPs do acrónimo inglês para *Hansen's three-dimensional solubility parameter*). Estes parâmetros permitem prever se um dado composto se irá dissolver noutra, com base nas suas propriedades físico-químicas.

Os HSPs têm sido geralmente usados na indústria de revestimento para a escolha de solventes, e também para prever a compatibilidade de polímeros (Hansen, 2007). Assim, estes parâmetros podem ser úteis para compreender a solubilidade da molécula de cafeína nos três solventes.

Hansen considerou que a energia coesiva,  $E$ , advinha de contribuições de interacções apolares ( $E_d$ ), polares ( $E_p$ ) e de ligações de hidrogénio ( $E_{hb}$ ), sendo dada pela expressão:

$$E = E_d + E_p + E_{hb} \quad \text{Equação 8.2}$$

Dividindo esta equação pelo volume molar obtém-se o quadrado do parâmetro de solubilidade total (ou de Hildebrand,  $\delta_t^2$ ), como o somatório dos quadrados dos parâmetros de Hansen  $E_d$ ,  $E_p$  e  $E_{hb}$ .

$$\frac{E}{V} = \frac{E_d}{V} + \frac{E_p}{V} + \frac{E_{hb}}{V} \Leftrightarrow \delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_{hb}^2 \quad \text{Equação 8.3}$$

Estes parâmetros representam diferentes forças intermoleculares, nomeadamente forças dispersivas (apolares) ( $\delta_d$ ), interacções polares ( $\delta_p$ ) e ligações de hidrogénio ( $\delta_{hb}$ ).

Os parâmetros de solubilidade de Hansen permitem uma caracterização mais detalhada do sistema em estudo e podem permitir uma melhor compreensão da dispersão da cafeína nos solventes e das interacções estabelecidas entre a cafeína e os solventes com a superfície dos carvões activados.

Os valores dos parâmetros de Hansen para as espécies envolvidas nos sistemas considerados neste estudo são apresentados na Tabela 8.6 (Hansen, 2007).

**Tabela 8.6** – Parâmetros de solubilidade de Hansen para a água, metanol, 2-propanol e cafeína.  $\delta_d$  – dispersão;  $\delta_p$  – polaridade;  $\delta_{hb}$  – ligação de hidrogénio;  $\delta_t$  – total;  $\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_{hb}^2$

Parâmetros de solubilidade de Hansen	H <sub>2</sub> O	Metanol	2-Propanol	Cafeína
$\delta_d$	15.5	15.1	15.8	19.5
$\delta_p$	16.0	12.3	6.1	10.1
$\delta_{hb}$	42.3	22.3	16.4	13.0
$\delta_t$	47.8	29.6	23.6	25.5

Observando a tabela anterior verifica-se que o 2-propanol é o composto que apresenta os valores dos diferentes componentes de interacção (dispersão, polaridade e ligação de hidrogénio) mais semelhantes aos da cafeína. A interacção cafeína-2-propanol é pois maximizada, o que justifica o facto de a solubilidade determinada no solvente água com 10 % de 2-propanol ser significativamente maior que a obtida com o solvente água com 10 % de metanol.

A superfície dos carvões activados é constituída por camadas grafíticas que são altamente hidrofóbicas, no entanto as arestas dos planos basais geralmente contêm elevadas quantidades de heteroátomos que favorecem as interacções electrostáticas. Assim, as moléculas de água são preferencialmente adsorvidas à entrada dos poros, não competindo com a cafeína pelos centros activos de adsorção. No entanto, como já foi anteriormente referido a adsorção de água pode levar à formação de aglomerados que limitam a adsorção da cafeína principalmente devido ao bloqueio de poros.

A introdução do co-solvente, mesmo que apenas a 10 % (v/v) aumenta a complexidade do sistema devido ao aumento do número de interacções possíveis.

Os resultados das isotérmicas de equilíbrio mostram que quando é adicionado metanol, a capacidade de adsorção dos carvões activados diminui ligeiramente, devido provavelmente ao ligeiro aumento da solubilidade. Quando é usado 2-propanol, o aumento da solubilidade também explica a menor capacidade de adsorção observada para todos os carvões mas, como já foi referido, o seu principal efeito é a mudança de mecanismo de adsorção da cafeína. Este comportamento deve-se provavelmente ao facto de o 2-propanol competir com a cafeína pelos locais de adsorção, devido ao seu maior valor de dispersão ( $\delta_d$ ) que permite a interacção com a superfície apolar dos carvões activados, por forças de van der Waals.

A variação do mecanismo de adsorção da cafeína, quando são usados os co-solventes, pode ser relacionada com o facto de embora o valor do parâmetro de dispersão ( $\delta_d$ ), no caso do 2-propanol, não seja significativamente superior ao do metanol, este solvente apresenta valores de  $\delta_p$  e  $\delta_{hb}$  muito menores, permitindo uma melhor interacção com os locais activos de adsorção.

Assim, tal como os resultados cinéticos, os dados de equilíbrio mostram que a adição de 2-propanol como co-solvente tem um duplo efeito negativo na adsorção da cafeína: aumenta a solubilidade da cafeína no solvente e compete com a cafeína pelos centros activos de adsorção.

### 8.3. Inativação da *Escherichia coli*

Tal como se referiu anteriormente, a eficiência dos filtros de carvão activado pode ser reduzida devido à presença de outros contaminantes, como sejam compostos orgânicos (por exemplo ácidos húmicos) ou bactérias. Deste modo no presente trabalho realizou-se um estudo prévio da inativação da *Escherichia coli* com carvões activados. Este estudo preliminar consistiu na realização de ensaios cinéticos de inativação da bactéria *E. coli* K12 MG1655 com os carvões GAC 830 (granular e moído) e NSAES.

Os ensaios prolongaram-se por um período superior a 24 h, para garantir que o equilíbrio tinha sido atingido. Foram usadas três quantidades de carvão activado (10, 50 e 150 mg) em 10 ml de suspensão celular, com o objectivo de avaliar o efeito da dose de adsorvente nos ensaios cinéticos e perceber qual a dose mais adequada para uma inativação mais eficiente.

O efeito do solvente na viabilidade das células e nas cinéticas de inativação foi estudada usando os solventes água, NaCl 0,9 % e tampão fosfato (PBS).

Como os estudos incluem microorganismos, a concentração da suspensão celular vai diminuindo com o tempo à medida que as bactérias vão morrendo por falta de nutrientes. Assim, paralelamente a cada ensaio prepararam-se também tubos de controlo que continham as células bacterianas em cada um dos solventes, tendo sido plaqueadas amostras destes tubos sempre que se plaqueavam amostras dos ensaios cinéticos.

A análise dos resultados, em termos de número de células/ml de solução permite estimar as variações ocorridas nos tubos de controlo e compará-las com os tubos cinéticos, dando igualmente uma perspectiva da dispersão experimental nos vários sistemas.

#### 8.3.1. Validação dos resultados – Tratamento estatístico

Os resultados obtidos foram validados recorrendo a testes estatísticos, que permitiram uma discussão mais fundamentada dos dados experimentais. Calculou-se a média, o desvio padrão, a variância e o erro padrão. Tendo em conta o tipo de amostras estudado, ainda foi aplicado o método *t* emparelhado. A descrição destes métodos é apresentada em anexo no Tópico 12.3.1.

O tratamento estatístico dos resultados normalizados obtidos com o carvão GAC 830 é apresentado na Tabela 8.7.

**Tabela 8.7** – Tratamento estatístico do logaritmo dos resultados experimentais ( resultados normalizados) referentes à inactivação da bactéria *E. coli*, com o carvão GAC 830.

Tempo (h:min)	GAC 830								Variância (pontos temporais)
	H <sub>2</sub> O	PBS	H <sub>2</sub> O 10 mg	H <sub>2</sub> O 50 mg	H <sub>2</sub> O 150 mg	PBS 10 mg	PBS 50 mg	PBS 150 mg	
1:00	7,7782	7,9542	7,6021	7,8451	7,9542	8,0792	8,3979	8,3802	0,0778
3:00	8,0414	8,1139	7,9542	8,1139	8,2304	8,2304	8,0414	7,4771	0,0580
4:00	7,6990	8,0792	7,9031	7,8451	7,6990	7,3010	7,8451	7,6021	0,0541
17:00	8,0000	7,9031	8,2041	7,9542	7,8451	7,4771	8,0414	4,0000	1,9623
21:30	8,3222	8,1461	8,0792	8,2041	7,6990	7,9542	8,0414	0,0000	8,1622
26:20	7,9542	8,2041	7,9031	8,2304	7,7782	7,9542	0,0000	0,0000	9,1784
45:10	7,9542	8,1461	7,8451	8,0414	7,6021	8,0414	8,1461	0,0000	7,9682
48:00	8,1461	7,9031	7,8451	7,9542	7,4771	7,9031	7,6021	0,0000	7,7127
<b>Média</b>	7,9916	8,0351	7,9190	7,9940	7,7867	7,8552	8,0165	3,9228	
<b>Variância</b>	0,0385	0,0142	0,0314	0,0225	0,0534	0,0995	0,0609	15,0963	
<b>Desvio padrão</b>	0,2115	0,1112	0,1914	0,1343	0,2496	0,3386	0,2467	3,9202	
<b>Erro padrão</b>	0,0799	0,0420	0,0723	0,0508	0,0943	0,1280	0,0933	1,4817	

A análise estatística incluiu apenas sete pontos temporais (N = 7), tendo sido desprezado os resultados correspondentes às 26h20min.

No que se refere aos resultados experimentais com o carvão GAC 830, o tratamento estatístico revelou que as médias são de um modo geral bastante semelhantes, havendo apenas uma variância significativa para os ensaios realizados em PBS com 15<sup>o</sup> mg de carvão. Este resultado advém do facto de nesse ensaio, muito provavelmente, se ter verificado uma contaminação que levou a um decréscimo acentuado do número de células bacterianas a partir das 4h0min. O erro padrão é maior para este tubo devido ao facto de a média ter sido calculada considerando todos os pontos obtidos a partir das 4h00min, excepto um.

Os resultados do tratamento estatístico dos dados experimentais do GAC 830 moído são apresentados em seguida na Tabela 8.8.

**Tabela 8.8** – Tratamento estatístico do logaritmo dos resultados experimentais ( resultados normalizados) referentes à inativação da bactéria *E. coli*, com o carvão GAC 830 moído.

Tempo (h:min)	GAC 830 moído												Variância (pontos temporais)
	H <sub>2</sub> O	PBS	NaCl	H <sub>2</sub> O 10 mg	H <sub>2</sub> O 50 mg	H <sub>2</sub> O 150 mg	PBS 10 mg	PBS 50 mg	PBS 150 mg	NaCl 10 mg	NaCl 50 mg	NaCl 150 mg	
0:00	8,3010	8,2788	8,1461	8,2553	8,2041	8,1461	8,3222	8,2553	7,9542	8,1461	8,2553	8,3424	0,0115
1:00	8,1461	8,1139	8,2553	8,3010	8,2304	8,0000	8,2041	8,0000	7,9031	8,2304	8,1139	8,0000	0,0158
2:00	8,3617	8,2788	7,9031	8,4150	8,2788	8,1139	8,3617	8,0792	7,7782	8,3802	8,1461	7,9031	0,0463
3:00	8,1139	8,2304	8,0792	8,2788	8,2304	8,0792	8,1461	8,1761	8,2041	8,2788	8,1139	7,7782	0,0182
4:00	8,7782	8,1761	8,1139	8,1139	8,3010	8,2041	8,0792	8,1139	8,0792	8,2041	8,1139	7,6232	0,0651
20:45	8,2041	8,1461	8,2553	8,4472	8,0792	8,4314	8,4771	8,1461	7,8451	8,2041	8,1139	7,1139	0,1322
23:50	8,2553	8,0414	8,3979	8,2041	8,0792	8,1461	8,3222	8,2553	7,6435	8,2553	7,6990	7,0414	0,1505
25:32	8,2553	8,3424	8,2788	8,7782	8,0000	7,9542	8,2304	8,1461	7,4771	8,3222	7,9542	6,6990	0,2726
27:00	8,1461	8,1461	8,3979	8,2041	8,1139	8,0000	8,3424	8,2553	7,6990	8,0414	8,0792	7,0000	0,1383
29:00	8,3979	8,0414	8,3222	8,4624	8,4150	8,3222	8,0414	8,2041	7,6021	8,1139	8,1139	6,3010	0,3508
<b>Média</b>	8,2930	8,1957	8,1644	8,2879	8,2054	8,1392	8,2761	8,1466	7,9233	8,2122	8,1338	7,6801	
<b>Variância</b>	0,0374	0,0104	0,0240	0,0360	0,0156	0,0223	0,0188	0,0071	0,0503	0,0100	0,0223	0,4178	
<b>Desvio padrão</b>	0,2321	0,0671	0,1578	0,1156	0,0817	0,1487	0,1385	0,0927	0,1742	0,1054	0,0570	0,4807	
<b>Erro padrão</b>	0,0877	0,0253	0,0597	0,0437	0,0309	0,0562	0,0524	0,0350	0,0658	0,0398	0,0215	0,1817	

Neste ensaio realizaram-se dez pontos temporais, tendo sido omitidos do tratamento estatístico os resultados obtidos às 23h50min, 25h32min e 29h00min (pois são os que apresentam variâncias mais elevadas).

O tratamento estatístico dos dados experimentais obtidos com o carvão GAC 830 moído mostram que os valores médios permaneceram praticamente iguais, excepto no caso do NaCl 0,9 % e PBS, para as doses de 150 mg, onde apresentaram um ligeiro decréscimo. Os parâmetros de variância, desvio padrão e erro padrão apresentam valores muito pequenos, que permaneceram praticamente inalterados para todos os tubos.

No ensaio com o NSAES, recolheram-se mais amostras no início do processo, com vista a obter uma melhor curva de remoção (ver Tabela 8.9).

**Tabela 8.9** – Tratamento estatístico do logaritmo dos resultados experimentais ( resultados normalizados) referentes à inactivação da bactéria *E. coli*, com o carvão NSAES.

Tempo (h:min)	NSAES												Variância (pontos temporais)
	H <sub>2</sub> O	PBS	NaCl	H <sub>2</sub> O 10 mg	H <sub>2</sub> O 50 mg	H <sub>2</sub> O 150 mg	PBS 10 mg	PBS 50 mg	PBS 150 mg	NaCl 10 mg	NaCl 50 mg	NaCl 150 mg	
0:00	8,2789	8,4314	8,3222	8,4624	8,1761	8,1761	8,0792	8,4624	8,1461	8,2041	8,0792	8,2304	0,0211
1:00	8,1761	8,2041	8,2553	8,1461	7,6990	6,4771	7,8451	7,2304	5,8451	8,0414	6,3617	5,9031	0,8929
2:00	8,3424	8,3010	8,1761	7,7782	7,1761	6,1461	7,7076	6,2041	5,6128	7,7782	6,3010	6,3802	0,9526
3:00	8,0414	7,9542	8,1461	7,7782	7,1761	6,1461	7,7076	6,2041	5,6128	7,7782	6,3010	6,3802	0,8260
17:00	8,0792	8,2041	8,1461	7,8451	6,1139	5,4150	7,6128	6,1139	5,4914	7,2041	6,1139	5,3222	1,3239
21:50	8,0792	8,0792	8,1461	7,9542	6,3010	5,7782	7,5051	6,5185	6,1139	7,1461	6,3010	5,9031	0,8652
26:50	7,9542	8,0414	8,1461	8,0414	5,2304	5,0000	7,1461	6,2041	4,6990	7,2304	4,9031	4,6021	2,1654
41:17	8,1139	7,9542	8,0000	7,4771	4,7559	4,2304	7,2304	5,2553	4,3617	7,1761	4,2553	4,4771	2,7736
<b>Média</b>	8,1121	8,1736	8,1912	8,0008	6,8390	6,1627	7,6576	6,7054	5,9316	7,6261	6,3373	6,1030	
<b>Variância</b>	0,0178	0,0265	0,0049	0,0602	1,0262	1,0353	0,0841	0,7502	1,1436	0,1863	0,8576	1,2703	
<b>Desvio padrão</b>	0,1336	0,1628	0,0703	0,2454	1,0130	1,0175	0,2900	0,8662	1,0694	0,4316	0,9261	1,1271	
<b>Erro padrão</b>	0,0505	0,0615	0,0266	0,0928	0,3829	0,3846	0,1096	0,3274	0,4042	0,1631	0,3500	0,4260	

O ensaio com o NSAES também incluiu sete pontos temporais, não tendo sido incluídos no tratamento estatístico os resultados obtidos às 41h17min.

O tratamento estatístico dos resultados obtidos com o carvão NSAES revela que não ocorreram alterações significativas nos tubos de controlo ao longo do tempo, o que é confirmado pelos seus valores de média e variância que são muito semelhantes. Nos restantes tubos verifica-se uma diminuição dos valores médios, à medida que as doses de adsorvente aumentam, o que é ligeiramente mais visível no NaCl 0,9 %, seguido do PBS e da água. Já a variância dos tubos cinéticos vai aumentando com a dose de adsorvente usada, o que revela a progressiva inactivação das células bacterianas ao longo do tempo dando origem a uma maior dispersão dos resultados normalizados. O desvio padrão e o erro padrão variam ligeiramente, principalmente nos tubos cinéticos.

Seguidamente é discutida a análise dos resultados normalizados pelo método *t*. Na Tabela 8.10 são apresentados os resultados obtidos por aplicação do programa estatístico SPSS (do acrónimo inglês para *Statistical Package for the Social Sciences*)

**Tabela 8.10** – Tratamento estatístico dos resultados normalizados dos ensaios cinéticos, com base no método *t*, pelo programa SPSS.

		GAC 830							
		Média	Desvio padrão	Erro padrão	Intervalo de confiança de 95 %		<i>t</i>	<i>df</i>	<i>Sig.</i> (2-tailed)
					Inferior	Superior			
Par 1	H2O & GAC 830_H2O_10 mg	0,07571	0,20256	0,07656	-0,11162	0,26305	0,989	6	0,361
Par 2	H2O & GAC 830_H2O_50 mg	0,00143	0,12456	0,04708	-0,11377	0,11662	0,030	6	0,977
Par 3	H2O & GAC 830_H2O_150 mg	0,20571	0,35359	0,13365	-0,12131	0,53273	1,539	6	0,175
Par 4	PBS & GAC 830_PBS_10 mg	0,18000	0,32696	0,12358	-0,12238	0,48238	1,457	6	0,195
Par 5	PBS & GAC 830_PBS_50 mg	0,01857	0,25308	0,09565	-0,21549	0,25263	0,194	6	0,852
Par 6	PBS & GAC 830_PBS_150 mg	4,11143	3,93595	1,48765	0,47128	7,75158	2,764	6	0,033
		GAC 830 moído							
		Média	Desvio padrão	Erro padrão	Intervalo de confiança de 95 %		<i>t</i>	<i>df</i>	<i>Sig.</i> (2-tailed)
					Inferior	Superior			
Par 1	H2O & GAC 830 moído_H2O_10 mg	0,01429	0,30044	0,11355	-0,26357	0,29214	0,126	6	0,904
Par 2	H2O & GAC 830 moído_H2O_50 mg	0,09714	0,19813	0,07489	-0,08610	0,28039	1,297	6	0,242
Par 3	H2O & GAC 830 moído_H2O_150 mg	0,16286	0,22750	0,08599	-0,04755	0,37326	1,894	6	0,107
Par 4	PBS & GAC 830 moído_PBS_10 mg	-0,09429	0,18256	0,06900	-0,26313	0,07456	-1,366	6	0,221
Par 5	PBS & GAC 830 moído_PBS_50 mg	0,03286	0,11295	0,04269	-0,07160	0,13732	0,770	6	0,471
Par 6	PBS & GAC 830 moído_PBS_150 mg	0,26000	0,17474	0,06604	0,09839	0,42161	3,937	6	0,008
Par 7	NaCl & GAC 830 moído_NaCl_10 mg	-0,04286	0,25902	0,09790	-0,28241	0,19669	-0,438	6	0,677
Par 8	NaCl & GAC 830 moído_NaCl_50 mg	0,03571	0,19165	0,07244	-0,14153	0,21296	0,493	6	0,640
Par 9	NaCl & GAC 830 moído_NaCl_150 mg	0,48857	0,58908	0,22265	-0,05624	1,03338	2,194	6	0,071
		NSAES							
		Média	Desvio padrão	Erro padrão	Intervalo de confiança de 95 %		<i>t</i>	<i>df</i>	<i>Sig.</i> (2-tailed)
					Inferior	Inferior			
Par 1	H2O & NSAES_H2O_10 mg	0,13571	0,24771	0,09363	-0,09338	0,36481	10,450	6	0,197
Par 2	H2O & NSAES_H2O_50 mg	1,29571	0,91480	0,34576	0,44966	2,14176	3,747	6	0,010
Par 3	H2O & NSAES_H2O_150 mg	1,97143	0,92951	0,35132	1,11178	2,83108	5,611	6	0,001
Par 4	PBS & NSAES_PBS_10 mg	0,51429	0,21717	0,08208	0,31344	0,71513	6,266	6	0,001
Par 5	PBS & NSAES_PBS_50 mg	1,46857	0,76427	0,28887	0,76174	2,17541	5,084	6	0,002
Par 6	PBS & NSAES_PBS_150 mg	2,24143	0,96370	0,36424	1,35016	3,13270	6,154	6	0,001
Par 7	NaCl & NSAES_NaCl_10 mg	0,56857	0,37543	0,14190	0,22136	0,91579	4,007	6	0,007
Par 8	NaCl & NSAES_NaCl_50 mg	1,85857	0,87475	0,33062	1,04957	2,66758	5,621	6	0,001
Par 9	NaCl & NSAES_NaCl_150 mg	2,09286	1,07735	0,40720	1,09647	3,08924	5,140	6	0,002

A análise estatística dos resultados obtidos com o carvão GAC 830, com base no método *t*, demonstram que os valores da média, desvio padrão e erro padrão estão incluídos nos respectivos intervalos a 95 % de confiança. A média de cada par (tubo de controlo-tubo cinético) é sempre positiva, o que indica que existem sempre mais células nos tubos de controlo que nos tubos que contêm adsorvente. O parâmetro *t* é maior nos ensaios realizados com doses de carvão activado de 150 mg e, conseqüentemente os valores de desvio padrão e erro padrão também são superiores. Os valores de *t* são sempre superiores nos resultados obtidos usando uma dose de 150 mg de adsorvente mas, considerando o *Sig (2-tailed)* verifica-se que este valor apenas é menor que 0,05 quando se usou PBS, podendo por isso concluir-se que nas restantes amostras não ocorreu uma inactivação significativa.

No caso do carvão NSAES, com excepção do par 1, os valores de *t* são sempre superiores aos apresentados pelo carvão GAC 830

No que se refere GAC 830 moído verifica-se que para os pares 4 e 7, os valores médios são negativos o que pode ser interpretado como não ocorrendo remoção de bactérias da solução. Isto é confirmado pelo reduzido valor de *t* e pelo elevado valor de *Sig (2-tailed)*. Considerando o parâmetro *Sig (2-tailed)* verifica-se que os valores mais próximos de 0,05 são obtidos apenas para as doses de 150 mg, principalmente nos solventes PBS e NaCl 0,9 %. Neste último, o facto de *Sig (2-tailed)* ser igual a 0,071 significa que existem apenas 7 % de probabilidade das duas amostras serem estatisticamente iguais

De um modo geral, a análise estatística demonstrou a validade dos resultados obtidos, os quais serão seguidamente discutidos.

### 8.3.2. Estudos cinéticos

A bactéria *E. coli* tem a forma de um bacilo com aproximadamente 2,5 µm de comprimento e 1 µm de diâmetro (Berg, 2004), o que não lhe permite aceder à micro ou mesoporosidade dos carvões activados. Assim, o que é expectável é que este microorganismo só interaja com a superfície externa dos carvões activados.

Na Figura 8.8 é apresentada a variação do número de células de *E. coli* ao longo do tempo para todos os sistemas ensaiados. O comportamento dos vários carvões activados é bastante diferente, verificando-se que a inactivação da *E. coli* apenas foi claramente observada no caso da amostra NSAES.

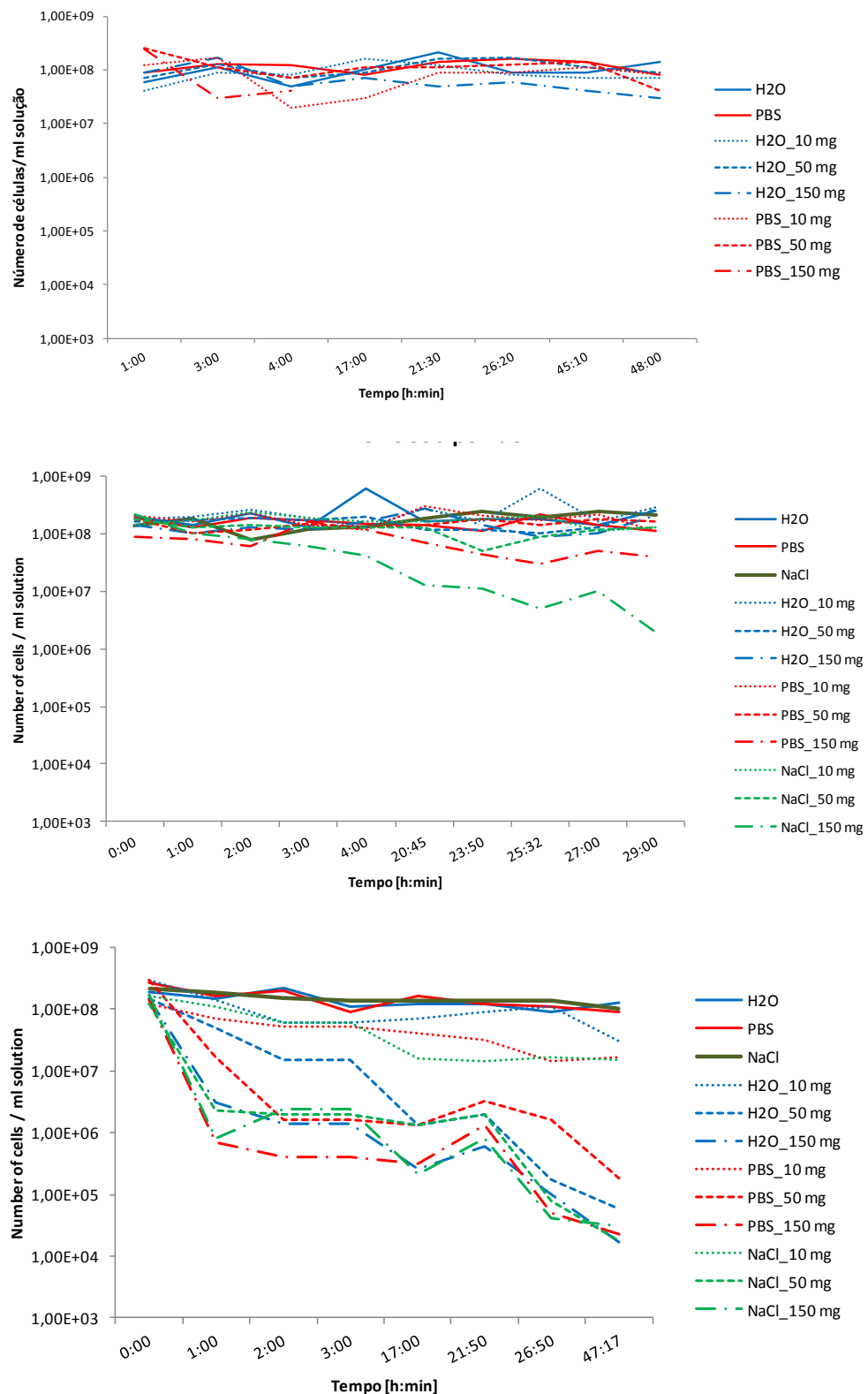


Figura 8.7 – Variação do número de células de *E. coli* nos ensaios cinéticos realizados a 30 °C, nos carvões estudados.

A confrontação dos resultados do GAC 830 granular e moído sugere que no sistema estudado, o tamanho de partícula parece ser o parâmetro crítico no processo de adesão da *E. coli* ao carvão activado. De facto, quando se usa o carvão GAC 830 na forma granular

não se observa praticamente qualquer inativação, mesmo prolongando o tempo de contacto entre a bactéria e o adsorvente até 48 h. No entanto, o uso da amostra moída já permite obter alguma inativação nos sistemas em que são usadas 150 mg de carvão, e como solvente tampão PBS ou soro fisiológico. Nestes sistemas o decréscimo do número de células bacterianas viáveis acontece a partir de um tempo de contacto de cerca de 4 h.

O papel crucial do tamanho de partícula no processo de activação justifica o facto de, neste conjunto de amostras, o carvão NSAES apresentar o melhor desempenho, dado que é o sólido cujas partículas têm menores dimensões. A elevada área externa vai permitir a imobilização de maior número de células e, tal como foi observado por microscopia óptica, este carvão forma aglomerados que favorece a imobilização de um maior número de bactérias.

Os resultados obtidos com o carvão NSAES mostram que se observa sempre uma taxa de inativação da bactéria *E. coli* qualquer que seja a quantidade de carvão activado usada. Como seria expectável, o aumento da massa de adsorvente permite alcançar taxas de inativação mais elevadas e ao fim de menor tempo de contacto. Verifica-se com efeito que o aumento da dose de carvão de 10 para 50 mg leva a um decréscimo do número de bactérias viáveis mais acentuado do que o decréscimo que é observado quando se aumenta a dose de 50 para 150 mg. Por outro lado é também de referir que quando é usada a maior quantidade de carvão o tipo de solvente parece não afectar o processo de inativação de forma tão significativa, como quando se usam menores quantidades de carvão. Curiosamente ao fim de 2 dias de tempo de contacto, os resultados do sistema em que se usou 50 mg de carvão em soro fisiológico é idêntico ao dos sistemas com 150 mg de carvão. Este facto sugere que o excesso de massa de adsorvente tem um efeito negativo na adesão bacteriana por dificultar a dispersão das partículas de carvão e das bactérias nos tubos cinéticos.

Na análise do desempenho dos vários carvões no processo de inativação da *E. coli*, não poderá ser totalmente excluída a importância da química superficial e do conteúdo em cinzas destes materiais. Com efeito, tal com Moreno-Castilla, Bautista-Toledo, Ferro-García e Rivera-Utrilla (2003) mostraram a colonização bacteriana dos carvões activados é favorecida por uma química superficial básica que potencia a existência de interações electrostáticas entre a superfície do carvão (carregada positivamente ao pH de trabalho) e a parede celular bacteriana (carregada negativamente). Por outro lado, a matéria mineral favorece a formação de ligações de hidrogénio entre as moléculas de água adsorvidas à superfície do adsorvente e os polissacáridos presentes na constituição da parede celular das bactérias (Rivera-Utrilla, Toledo, *et al.*, 2001).

Assim, se a o elevado teor em cinza do carvão NSAES esteja de acordo com o facto desta amostra ser a que leva a maior inativação da bactéria, este não será o parâmetro condicionante do processo pois as duas amostras obtidas a partir de GAC 830 têm desempenho diferentes mas o mesmo teor em cinzas. Um raciocínio idêntico poderia ser feito com base na química superficial; dado que os carvões têm valores de  $pH_{PZC}$  semelhantes deveriam apresentar desempenhos idênticos, o que não se observa.

Assim, deste conjunto de resultados pode concluir-se que o factor condicionante do processo de inactivação da *E. coli.*, nas condições experimentais ensaiadas, é o tamanho de partícula.

## Capítulo 9 – Conclusões

Este trabalho consistiu na caracterização de carvões activados comerciais e no estudo da sua aplicação na remoção de cafeína, em soluções com diferentes solventes (água e misturas água-metanol e água-2-propanol). Realizou-se igualmente uma primeira abordagem ao uso dos carvões activados na inactivação de bactérias, nomeadamente a *Escherichia coli*, em diferentes meios.

A caracterização textural dos carvões activados demonstrou que estes são sólido essencialmente microporosos e que uma das amostras apresenta igualmente uma mesoporosidade bem desenvolvida. Os carvões tal como foram fornecidos apresentam uma química superficial básica a qual, numa das amostras foi modificada por oxidação com  $\text{HNO}_3$ . Este tratamento levou a um pequeno decréscimo do volume correspondente à microporosidade e, tal como era esperado ao decréscimo do valor de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  para valores ácidos. A obtenção desta amostra permitiu assim avaliar o efeito da química superficial no processo de adsorção da cafeína.

Os ensaios de adsorção da cafeína em fase líquida foram realizados em três solventes: água e misturas de água-10 % de metanol e água-10 % de 2-propanol. Para um estudo completo abrangente do processo de adsorção realizaram-se ensaios cinéticos e de equilíbrio.

Os resultados obtidos nos ensaios cinéticos apresentam um melhor ajuste à equação cinética de pseudo-segunda ordem. Os parâmetros cinéticos revelam que, para os carvões com características básicas, a introdução do co-solvente reflecte-se num decréscimo da velocidade do processo e, no caso do 2-propanol igualmente numa diminuição acentuada da eficiência de remoção. Este comportamento foi justificado pelo aumento significativo da solubilidade da cafeína na mistura água-2-propanol. No caso da amostra oxidada a introdução do co-solvente não produz nenhuma alteração significativa nos parâmetros cinéticos relativamente ao que se observa no processo a partir de uma solução aquosa. Por outro lado, o facto desta amostra apresentar eficiências de remoção da cafeína muito inferiores às observadas com a amostra que lhe deu origem mostra que a modificação da química superficial provocada pelo efeito de oxidação tem um efeito negativo na remoção da cafeína. As características mais hidrofílicas da amostra oxidada justificam os resultados observados.

As isotérmicas de adsorção de cafeína nos vários solventes mostraram que a introdução do 2-propanol leva à obtenção de curvas do tipo F, enquanto que no caso dos outros dois sistemas se obtiveram isotérmicas do tipo L. A análise dos resultados mostrou que o processo de adsorção segue um mecanismo de Langmuir quando os solventes usados foram água e água-metanol, observando-se um melhor ajuste à equação de Freundlich quando é introduzido o co-solvente 2-propanol. Esta mudança do mecanismo

de adsorção foi explicada considerando a maior solubilidade da cafeína na mistura água-2-propanol e, pela análise dos parâmetros de Hansen das várias espécies presentes. Estes parâmetros quantificam as interações intermoleculares, considerando as várias componentes relativas às forças dispersivas, polares e ligações de hidrogénio. No sistema água-2-propanol, a interação da cafeína com o carvão será dificultada pelo facto do 2-propanol competir pelos centros de adsorção nas camadas gráficas, uma vez que esta espécie apresenta uma elevada contribuição dispersiva associada a contribuições polares e por pontes de hidrogénio, muito inferiores às apresentadas pela água e metanol.

Os resultados da amostra oxidada mostraram que há um decréscimo muito acentuado da capacidade de adsorção qualquer que seja o solvente considerado, que permite concluir que a adsorção de moléculas de água é o factor determinante para o processo de adsorção da cafeína. A formação de *clusters* de moléculas de água junto aos grupos de oxigénio localizados na entrada dos poros condiciona o acesso da cafeína aos centros activos de adsorção.

Em resumo, o conjunto de resultados obtidos permite concluir que, no caso dos carvões com química superficial básica, o processo de adsorção da cafeína é sensível à presença do co-solvente orgânico, notando-se grande alteração aquando da introdução do 2-propanol como co-solvente. No caso de carvões ácidos o carácter hidrofílico mais acentuado da superfície prevalece sobre o efeito do co-solvente.

Os estudos prévios sobre a inactivação da bactéria *E. coli* nos carvões activados foram realizados em diferentes meios (água, soro fisiológico e PBS). Os resultados obtidos mostraram que o uso de um carvão granular não permitiu qualquer inactivação da bactéria, mesmo usando elevadas concentrações de carvão e elevados tempos de contacto. A diminuição do tamanho de partícula teve um efeito positivo no processo de inactivação, independentemente do meio usado. Assim, a optimização do processo de inactivação de bactérias com carvões activados terá que considerar diversos factores sendo o tamanho de partícula um (ou o) parâmetro crítico, isto porque as dimensões da bactéria são de uma ordem de grandeza diferente da porosidade destes materiais e por isso a sua adesão ocorrerá seguramente apenas na área externa.

## Capítulo 10 - Perspectivas de trabalho futuro

Na sequência deste trabalho existem diversas vias de investigação por onde seria muito interessante enveredar:

- Poderia estender-se à produção de carvões activados a partir de materiais de desperdício e avaliar as propriedades texturais e químicas dos carvões obtidos.
- Complementar as técnicas de caracterização usadas nesta tese com novos métodos analíticos como titulação de Boehm, análise gravimétrica e espectroscopia fotoelectrónica de raios-X.
- Proceder a estudos em fase líquida com novos solventes presentes nas águas residuais, com o objectivo de tentar reproduzir a realidade das estações de tratamento e otimizar o processo de remoção por adsorção em carvões activados.
- Estender os estudos de adsorção em fase líquida à remoção de outros compostos como por exemplo princípios activos de medicamentos de grande consumo (ibuprofeno e paracetamol).
- Aprofundar o conhecimento na área da microbiologia estudando a remoção de novas espécies de bactérias por carvões activados produzidos em laboratório. Seria dada especial atenção a bactérias relacionadas com infecções resultantes de tratamentos em ambiente hospitalar (por exemplo *Pseudomonas spp*).
- Estudar e otimizar a inactivação de bactérias por carvões activados, previamente caracterizados, na presença de compostos químicos comuns em águas residuais.

## Capítulo 11 - Bibliografía

Allen, S.J.; Gan, Q.; Matthews, R.; Johnson, P.A. (2003). Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology* 88, 143 – 152.

Ania, C.; Cabal, B.; Parra, J.; Arenillas, A.; Arias, B.; Pis, J. (2008). Naphthalene adsorption on activated carbons using solvents of different polarity. *Adsorption* 14, 343-55.

Ania, C.O.; Pelayo, J.G.; Bandosz, T.J. (2011). Reactive adsorption of penicillin on activated carbons. *Adsorption* 17, 421-429.

Arita, T.; Ueda, Y.; Minami, K.; Naka, T.; Adschiri, T. (2010) Dispersion of Fatty Acid Surface Modified Ceria Nanocrystals in Various Organic Solvents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, 1947-1952.

Atlas, R.M. (2010). *Handbook of Microbiological Media*. Nova Iorque: CRC Press.

Bandosz, T.J. & Ania, C.O. (2006). Surface chemistry of activated carbons and its characterization. Em T.J. Bandosz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: Elsevier, Vol. 7, 159-230.

Bandosz, T. J.; Jagiello, J.; Schwarz, J. A.; Krzyzanowski, A. (1996). Effect of surface chemistry on sorption of water and methanol on activated carbons. *Langmuir*, 12, 6480.

Bansal, R.C.; Donnet, J.-B.; Stoeckli, R. (1988). *Active Carbon*. New York: Marcel Dekker.

Bautista-Toledo, M.I.; Méndez-Díaz, J.D.; Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; Ferro-García, M.A. (2008). Adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate on activated carbons: Effects of solution chemistry and presence of bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science* 317, 11-17.

Berg, H. C. (2004). *E. coli in motion*. New York: Springer-Verlag.

Bolong, N.; Ismail, A.F.; Salim, M.R.; Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 239, 229-246.

Bonadonna, L.; Cataldo, C.; Semproni, M. (2007). Comparison of methods and confirmation tests for the recovery *Escherichia coli* in water. *Desalination* 213, 18 – 23.

Boyd, G.R.; Reemtsma, H.; Grimm, D.A.; Mitra, S. (2003). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *The Science of the Total Environment* 311, 135 – 149.

Brennan, J.K.; Bandosz, T.J.; Thomson, K.T.; Gubbins, K.E. (2001). Water in porous carbons. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 31, 539-568.

Brennan, J.K.; Thomson, K.T.; Gubbins, K.E. (2002). Adsorption of water in activated carbons: effects of pore blocking and connectivity. *Langmuir* 18, 5438-5447.

Buerge, I.J. & Poiger, T. (2003). Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environmental Science & Technology* 37, 691 – 700.

Busscher, H.J.; Dijkstra, R.J.; Engels, E.; Langworthy, D.E.; Collias, D.I.; Bjorkquist, D.W.; Mitchell, M.D.; Van der Mei, H.C. (2006). Removal of two waterborne pathogenic bacterial strains by activated carbon particles prior and after charge modification. *Environmental Science Technology* 40, 6799 – 6804.

Brunauer, S.; Deming, L.; Deming, W.; Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of American Chemical Society* 62, 1723-1732.

Byappanahalli, M.; Fowler, M.; Shively, D.; Whitman, R. (2003). Ubiquity and Persistence of *Escherichia coli* in a Midwestern Coastal Stream. *Applied and Environmental Microbiology* 69, 4549 – 4555.

Cabal, B.; Ania, C.O.; Parra, J.B.; Pis, J.J. (2009). Kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon: Comparison between aqueous and organic media. *Chemosphere* 76, 433-8.

Cabrita, I.; Ruiz, B.; Mestre, A.S.; Fonseca, I.M.; Carvalho, A.P.; Ania, C.O. (2010). Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. *Chemical Engineering Journal* 163, 249 – 255.

Cardoso, B.; Mestre, A.S.; Carvalho, A.P.; Pires, J. (2008) Activated carbon derived from cork powder waste by KOH activation: preparation, characterization and VOCs adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 5841 – 5846.

Choma, J. & Jaroniec, M. (2006). Characterization of nanoporous carbons by using gas adsorption isotherms. Em T.J. Bandosz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: Elsevier, Vol. 7, 106-158.

Cronje, K.J.; Chetty, K.; Carsky, M.; Sahu, J.N.; Meikap, B.C. (2011). Optimization of chromium(VI) sorption potential using developed activated carbon from sugarcane bagasse with chemical activation by zinc chloride. *Desalination* 275, 276 – 284.

Daughton, C.G. (2004). Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review* 24, 711 – 732.

Daughton, C.G. & Ternes, T.A. (1999). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Health Perspectives* 107, 907–938.

Dharmasiri, U.; Witek, M.A.; Adams, A.A.; Osiri, J.K.; Hupert, M.L.; Bianchi, T.S.; Roelke, D.L.; Soper, S.A. (2010). Enrichment and detection of *Escherichia coli* O157:H7 from water samples using an antibody modified microfluidic chip. *Analytical Chemistry* 82, 2844–2849.

Denoyel, R.; Fernandez-Colinas, J.; Grillet, Y.; Rouquerol, J. (1993). Assessment of the surface area and microporosity of activated charcoals from immersion calorimetry and nitrogen adsorption data. *Langmuir* 9, 515-518.

Denoyel, R. & Rouquerol, F. (2002). Adsorption from the liquid phase. Em F. Schüth, K. Sing e J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*. Weinheim: Wiley-VCH, Vol. 4, 276 – 308.

Donohue, M.D. & Aranovich, G.L. (1999). A new classification of isotherms for Gibbs adsorption of gases on solids. *Fluid Phase Equilibria*, 557–563.

Dubinin, M.M. & Stoeckli, H.F. (1980). Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* 75, 34-42.

Dupont, H.L.; Estrada-García, M.T.; Jiang, Z. (2009). *Escherichia coli* Diarrhea. Em Envans, A.S.; Brachman, P.S. *Bacterial Infections of Humans – Epidemiology and Control*. EUA: Springer.

Ehrhardt, H.M. & Rehm, H.J. (1985). Phenol degradation by microorganisms adsorbed on activated carbon. *Applied Microbiology and Biotechnology* 21, 32-36.

Engbretsen, K.M. & Harria, C.R. (2001). Caffeine and related nonprescription sympathomimetics. Em M. Ford; K. Delaney; L. Ling *Clinical Toxicology* (1<sup>a</sup> ed). Filadélfia, EUA: W.B. Saunders Company.

Ford, T. & Hamner, S. (2010). Control of waterborne pathogens in developing countries. Em R. Mitchell, J. Gu. *Environmental Microbiology* (2ª ed.). Nova Jérсия: Wiley-Blackwell, 33-56.

Freundlich, H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry* 57, 385-470.

Gibaud, A.; Xue, J.S.; Dahn, J.R. (1996). A small angle X-ray scattering study of carbons made from pyrolyzed sugar. *Carbon* 34, 499-503.

Gil, A. & Grange, P. (1996). Application of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations in the characterization of microporous solids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 113, 39-50.

Gómez, M.J.; Bueno, M.J.M.; Lacorte, S.; Fernández-Alba, A.R.; Aguera, A. (2007). Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66, 993–1002.

Grajek, H. & Witkiewicz, Z. (2002). Determination of dependencies between the specific retention volumes and the parameters characterising adsorbent properties. *Journal of Chromatography A*. 969, 87–92.

Guillot, A.; Stoeckli, F. (2001). Reference isotherm for high pressure adsorption of CO<sub>2</sub> by carbons at 273 K. *Carbon* 39, 2059-2064.

Gun'ko, V.; Badosz, T.J. (2005). Heterogeneity of adsorption energy of water, methanol and diethyl ether on activated carbons. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 11, 97-102.

Gun'ko, V.M.; Turov, V.V.; Kozynchenko, O.P.; Paliiczuk, D.; Szmigielski, R.; Kerus, S.V., et al. (2008). Characteristics of adsorption phase with water/organic mixtures at a surface of activated carbons possessing intraparticle and textural porosities. *Applied Surface Science* 254, 3220-3231.

Gupta, V.K.; Gupta, B.; Rastogi, A.; Agarwal, S.; Nayak, A. (2011). Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water Research* 45, 4047 – 4055.

Hancock, B.C.; York, P.; Rowe, R.C. (1997). The use of solubility parameters in pharmaceutical dosage form design. *International Journal of Pharmaceutics* 148, 1-21.

Hansen CM. (2007). *Hansen Solubility Parameters: A user's handbook* (2<sup>nd</sup> ed). Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group.

Heberer, T. (2002). Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131, 5 – 17.

Hijnen, W.A.M.; Suylen, G.M.H.; Bahlman, J.A.; Browner-Hanzens, A.; Medema, G.J. (2010). GAC adsorption filters as barriers for virus, bacteria and protozoan (oo)cysts in water treatment. *Water Research* 44, 1224-1234.

Ho, Y-S. & McKay, G. (1998). The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Research* 33, 578 – 584.

Ho, Y-S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* 136, 681 – 689.

Huerta-Fontela, M.; Galceran, M.T.; Ventura, F. (2008). Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant. *Environmental Science & Technology* 42, 6809-6816.

Inagaki, M. & Tascón, J.M. (2006). Pore formation and control in carbon materials. Em T.J. Bandoz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Nova Iorque: Elsevier, Vol. 7, 49-106.

Jones, O.A.; Lester, J.N.; Voulvoulis, N. (2005). Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *TRENDS in Biotechnology* 23, 163 – 167.

Kapoor, A.; Ritter, J.A.; Yang, R.T. (1989). On the Dubinin-Radushkevich equation for adsorption in microporous solids in the Henry's law region. *Langmuir* 5, 1118-1121.

Karanfil, T. (2006). Activated carbon adsorption in drinking water treatment. Em T.J. Bandoz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: Elsevier, Vol. 7, 345-373.

Katsanos, N. & Thede, R. (1998). Diffusion, adsorption and catalytic studies by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. 795, 133–184.

Khetan, S.K. & Collins, T.J. (2007). Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. *Chemical Review* 107, 2319–2364.

Kula, I.; Ugurlu, M.; Karaoglu, H.; Çelik, A. (2008). Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Bioresource Technology* 99, 492–501.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40, 1361-403.

Maldhure, A.V. & Ekhe, J.D. (2011). Microwave treated activated charcoal from industrial waste lignin for endosulfan adsorption. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86, 1074–1080.

Manning, S.D. (2010). *Escherichia coli Infections*. Nova Iorque: Chelsea House Publishers.

Marsh, H. & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon*. Oxford: Elsevier.

McKay, G. (1982). Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon II: column studies and simplified design models. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 32, 773-780.

Mejri, M.; BenSouissi, A.; Aroulmoji, V.; Rogé, B. (2009). Hydration and self-association of caffeine molecules in aqueous solution: Comparative effects of sucrose and β-cyclodextrin. *Spectroquímica Acta Part A* 73, 6-10.

Menéndez-Díaz, J.A. & Martín-Gullón, I. (2006). Types of carbon adsorbents and their production. Em T.J. Bandoz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. New York: Elsevier, Vol. 7, 1-48.

Mestre, A.S.; Bexiga, A.S.; Proença, M.; Andrade, M.; Pinto, M.L.; Matos, I.; Fonseca, I.M.; Carvalho, A.P. (2011). Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresource Technology* 102, 8253–8260.

Mestre, A.S.; Pinto, M.L.; Pires, J.; Nogueira, J.M.F.; Carvalho, A.P. (2010). Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons. *Carbon* 48, 972–980.

Mestre, A.S.; Pires, J.; Nogueira, J.M.; Carvalho, A.P. (2007). Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon* 45, 1979–1988.

Mestre, A.S.; Pires, J.; Nogueira, J.M.F.; Parra, J.B.; Carvalho, A.P.; Ania, C.O. (2009). Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology* 100, 1720–1726.

Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42, 83-94.

Moreno-Castilla, C.; Bautista-Toledo, I.; Ferro-García, M.A.; Rivera-Utrilla, J. (2003). Influence of support surface properties on activity of bacteria immobilised on activated carbons for water denitrification. *Carbon* 41, 1743-1749.

Mouni, L.; Merabet, D.; Bouzaza, A.; Belkhiri, L. (2011). Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone. *Desalination* 276, 148–153.

Müller, E.A. & Gubbins, K.E. (1998). Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behavior of activated carbon surfaces. *Carbon* 36, 1433-1438.

Nadeem, M.; Mahmood, A.; Shahid, S.A.; Shah, S.S.; Khalid, A.M.; McKay, G. (2006). Sorption of lead from aqueous solutions by chemically modified carbon adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* 138, 604–613.

Nathanson, J.A. (2009) Caffeine and Related Methylxanthines: Possible Naturally Occurring Pesticides. *Science* 226, 184–187.

Nikolaou, A.; Meric, S.; Fatta, D. (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387, 1225–1234.

Ould-Idriss, A.; Stitou, M.; Cuerda-Correa, E.M.; Fernández-González, C.; Macías-García, A.; Alexandre-Franco, M.F.; Gómez-Serrano, V. (2011). Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Fuel Processing Technology* 92, 261–265.

Paruch, A.M. (2011). Long-term survival of *Escherichia coli* in lightweight aggregate filter media of constructed wastewater treatment wetlands. *Water Science & Technology* 63, 558–564.

Petrovic, M.; Gonzalez, S.; Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry* 22, 685–696.

Polar, J.A. (2007). The fate of pharmaceuticals after wastewater treatment. *Florida Water Resources Journal*, 26–31.

Quintelas, C.; Fernandes, B.; Castro, J.; Figueiredo, H.; Tavares, T. (2008). Biosorption of Cr(VI) by three different bacterial species supported on granular activated carbon – A comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 153, 799-809.

Radovic, L.R.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J. (2000). *Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions*. Chemistry and Physics of Carbon, New York: Marcel Dekker Inc, Vol.27.

Richardson, S.D.; Ternes, T.A. (2005). Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry* 77, 3807–3838.

Rios, R.V.R.A.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso F. (2007). Liquid phase removal of propanethiol by activated carbon: Effect of porosity and functionality. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 300, 180-90.

Rivera-Utrilla, J.; Toledo, I.; Ferro-García, M.A.; Moreno-Castilla, C. (2001). Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76, 1209-1215.

Rivera-Utrilla, J.; Prados-Joya, G.; Sánchez-Polo, M.; Ferro-García, M.A.; Bautista-Toledo, I. (2009). Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 170, 298-305.

Rodríguez-Reinoso, F. & Martín-Martínez, J.M. (1987). A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons. *Journal of Physical Chemistry* 91, 515-516.

Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; Munecas, M.A. (1992). Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity. *Journal of Physical Chemistry* 96, 2707.

Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; Unger, K. (1991). *Characterization of porous solids II*. New York: Elsevier, Vol. 62.

Rodríguez-Reinoso, F. & Sepúlveda-Escribano, A. (2001). Porous carbons in adsorption and catalysis. Em H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*. San Diego: Academic Press, Vol. 5, 309-355.

Rossner, A.; Snyder, S.A.; Knappe, D.R.U. (2009). Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research* 43, 3787–3796.

Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications*. San Diego: Academic Press.

Ruiz, B.; Cabrita, I.; Mestre, A.S.; Parra, J.B.; Pires, J.; Carvalho, A.P.; Ania, C.O. (2010). Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution. *Applied Surface Science* 256, 5171–5175.

Salame, I.I.; Bandosz, T.J. (2000). Adsorption of water and methanol on micro- and mesoporous wood-based activated carbons. *Langmuir*. 16, 5435-5440.

Salame, I.I.; Bandosz, T.J. (1999). Experimental study of water adsorption on activated carbons. *Langmuir* 15, 587-93.

Salame, I.I.; Bandosz, T.J. (1999). Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science* 210, 367-374.

Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, j. e Siemieniewska, T. (1985). IUPAC Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry* 57, 603-619.

Soller, J.; Embrey, M.; Tuhela, L.; Ichida, A.; Rosen, J. (2010). Risk-based evaluation of *Escherichia coli* monitoring data from undisinfected drinking water. *Journal of Environmental Management* 91, 2329–2335.

Stackelberg, P.E.; Furlong, E.T.; Meyer, M.T.; Zaugg, S.D.; Henderson, A.K.; Reissman, D.B. (2004). Persistence of pharmaceuticals compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking water treatment plant. *Science of the Total Environment* 329, 99–113.

Sun, Y. & Webley, P.A. (2011). Preparation of activated carbons with large specific surface areas from biomass corncob and their adsorption equilibrium for methane, carbon dioxide, nitrogen, and hydrogen. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 9286–9294.

Tan, I.A.W.; Hameed, B.H.; Ahmad, A.L. (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 127, 111–119.

Tavagnacco, L.; Schnupf, U.; Mason, P.E.; Saboungi, M-L; Cesàro, A.; Brady, J.W. (2011). Molecular Dynamics Simulation Studies of Caffeine Aggregation in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B* 115, 10957-66.

Ternes, T. A.; Meisenheimer, M.; McDowell, D.; Sacher, F.; Brauch, H.; Haiste-Gulde, B.; Preuss, G.; Wilme, U.; Zulei-Seibert, N. (2002). Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science & Technology* 36, 3855–3863.

Terzyk, A.P.; Furmaniak, S.; Gauden, P.A. (2008). Testing isotherm models and recovering empirical relationships for adsorption in microporous carbons using virtual carbon models and grand canonical Monte Carlo simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (385212), 1-15.

Terzyk, A.P.; Gauden, P.A.; Kowalczyk, P. (2002). Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents – twenty years later. *Journal of Colloid and Interface Science* 254, 242–249.

Thomas, P. (2004). *Bacteria and Viruses*. EUA: Lucent Books.

Wei, W.; Sun, R.; Cui, J.; Wei, Z. (2010). Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite. *Desalination* 263, 89-96.

Westerhoff, P. (2003). Removal of Endocrine Disruptors, Pharmaceuticals, and Personal Care Products During Water Treatment. *Southwest Hydrology*, 18–19.

Wu, J.; Yue, J.; Hu, R. (2008). Use of caffeine in human pharmaceutical compounds to identify sewage contamination. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 44, 438–441.

Zettlemoyer, A.C.; Walker, W.C. (1996). Surface areas and pore structures from nitrogen adsorption. *Industrial and engineering chemistry* 39, 69-74.

Zwiener, C. (2007). Occurrence and analysis of pharmaceuticals and their transformation products in drinking water treatment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387, 1159–1162.

## Capítulo 12 – Anexos

### Índice de tabelas dos anexos

Tabela 12.1 - Dados da adsorção e desadsorção de azoto a – 196 °C para o carvão GAC 830 granular.	VI
Tabela 12.2 - Dados da adsorção e desadsorção de azoto a – 196 °C para o carvão GAC 830 moído.	VI
Tabela 12.3 - Dados da adsorção e desadsorção de azoto a – 196°C para o carvão NSAES.	VII
Tabela 12.4 - Dados da adsorção e desadsorção de azoto a – 196 °C para o carvão NSAES <sub>ox</sub> .	VII
Tabela 12.5 - Dados de adsorção de CO <sub>2</sub> , a 0 °C, do carvão GAC 830 moído.	VIII
Tabela 12.6 - Dados de adsorção de CO <sub>2</sub> , a 0 °C, do carvão NSAES.	IX
Tabela 12.7 - Dados de adsorção de CO <sub>2</sub> , a 0 °C, do carvão NSAES <sub>ox</sub> .	X
Tabela 12.8 – Dados das cinéticas de adsorção da cafeína no carvão GAC 830, a 30 °C, para uma concentração inicial de 180 ppm, em água.	XXIII
Tabela 12.9 – Dados das cinéticas de adsorção da cafeína no carvão GAC 830 moído, a 30 °C, para uma concentração inicial de 180 ppm, nos três solventes usados.	XIII
Tabela 12.10 – Dados das cinéticas de adsorção da cafeína no carvão NSAES, a 30 °C, para uma concentração inicial de 180 ppm, nos três solventes usados.	XIV
Tabela 12.11 – Dados das cinéticas de adsorção da cafeína no carvão NSAES <sub>ox</sub> , a 30 °C, para uma concentração inicial de 180 ppm, nos três solventes usados.	XV
Tabela 12.12 – Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio da cafeína para o carvão GAC 830 moído, nos três solventes, a 30 °C.	XV
Tabela 12.13 – Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio da cafeína para o carvão NSAES, nos três solventes, a 30 °C.	XVI
Tabela 12.14 – Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio da cafeína para o carvão NSAES <sub>ox</sub> , nos três solventes, a 30 °C.	XVI
Tabela 12.15 – Resultados das cinéticas de inativação da <i>E. coli</i> K12 MG1655 no carvão GAC 830 granular nos solventes água e tampão fosfato (PBS).	XXI
Tabela 12.16 – Resultados das cinéticas de inativação da <i>E. coli</i> K12 MG1655 no carvão GAC 830 moído nos solventes água, NaCl 0,9 % (NaCl) e tampão fosfato (PBS).	XXI
Tabela 12.17 – Resultados das cinéticas de inativação da <i>E. coli</i> K12 MG1655 no carvão NSAES, nos solventes água, NaCl 0,9 % (NaCl) e tampão fosfato (PBS).	XXII
Tabela 12.18 – Resultados normalizados das cinéticas do carvão GAC 830 granular nos solventes água e tampão fosfato (PBS).	XXIII
Tabela 12.19 – Resultados normalizados das cinéticas do carvão NSAES nos solventes água, NaCl 0,9 % e tampão fosfato (PBS).	XIII

Tabela 12.20 – Resultados normalizados das cinéticas do carvão GAC 830 moído nos solventes água, NaCl 0,9 % e tampão fosfato (PBS).	XXIV
Tabela 12.21 – Taxas de remoção calculadas para os ensaios realizados com carvão GAC 830 granular.	XXVII
Tabela 12.22– Taxas de remoção calculadas para os ensaios realizados com carvão NSAES.	XXVII
Tabela 12.23 – Taxas de remoção calculadas para os ensaios realizados com carvão GAC 830 moído.	XXVII

## Índice de figuras dos anexos

Figura 12.1 – Isotérmicas de adsorção de CO <sub>2</sub> , a 0 °C, dos carvões activados.	IX
Figura 12.2 – Espectros das soluções usadas para traçar a recta de calibração em água, usando uma célula de quartzo de percurso óptico de 5 mm.	X
Figura 12.3 – Espectros das soluções usadas para traçar a recta de calibração em água com 10% (v/v) de metanol, usando uma célula de quartzo de percurso óptico de 5 mm.	X
Figura 12.4 – Espectros das soluções usadas para traçar a recta de calibração em água com 10% (v/v) de 2-propanol, usando uma célula de quartzo de percurso óptico de 5 mm.	X
Figura 12.5 – Recta de calibração, em água, para a determinação da quantidade de cafeína em solução.	XI
Figura 12.6 – Recta de calibração, em água com 10% (v/v) de metanol, para a determinação da quantidade de cafeína em solução.	XI
Figura 12.7 – Recta de calibração, em água com 10% (v/v) de 2-propanol, para a determinação da quantidade de cafeína em solução.	XI
Figura 12.8 – Sobreposição das rectas de calibração para os solventes usados.	XI
Figura 12.9 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão GAC 830 moído, em água.	XV
Figura 12.10 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão NSAES, em água.	XVI
Figura 12.11 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão NSAES <sub>ox</sub> , em água.	XVI
Figura 12.12 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão GAC 830 moído, em água com 10% (v/v) de metanol.	XVI
Figura 12.13 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão NSAES, em água com 10% (v/v) de metanol.	XVII
Figura 12.14 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão NSAES <sub>ox</sub> , em água com 10% (v/v) de metanol.	XVII
Figura 12.15 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão GAC 830 moído, em água com 10% (v/v) de 2-propanol.	XVII
Figura 12.16 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão NSAES, em água com 10% (v/v) de 2-propanol.	XVIII
Figura 12.17 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão NSAES <sub>ox</sub> , em água com 10% (v/v) de 2-propanol.	XVIII
Figura 12.18 – Variação dos resultados normalizados ao longo do tempo, relativos ao ensaio com o carvão GAC 830.	XXI
Figura 12.19 – Variação dos resultados normalizados ao longo do tempo, relativos ao ensaio com o carvão GAC 830 moído.	XXI
Figura 12.20 – Variação do número de células de <i>E. coli</i> nos ensaios cinéticos	XXII

realizados a 30 °C, com o carvão NSAES.

Figura 12.21 – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão GAC 830 granular, em água a 30 °C.	XXIII
Figura 12.22 – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão GAC 830 granular, em PBS a 30 °C.	XXIII
Figura 12.23 – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão GAC 830 moído, em água a 30 °C.	XXIV
Figura 12.24 – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão GAC 830 moído, em solução NaCl 0,9 % a 30 °C.	XXIV
Figura 12.25 – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão GAC 830 moído, em PBS a 30 °C.	XXIV
Figura 12.26 – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão NSAES, em água a 30 °C.	XXV
Figura 12.27 – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão NSAES, em solução NaCl 0,9 % a 30 °C.	XXV
Figura 12.28 – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão NSAES, em PBS 0,9 % a 30 °C.	XXV

## 12.1. Caracterização dos carvões activados

### 12.1.1. Adsorção de N<sub>2</sub> a – 196 °C

**Tabela 12.1** - Dados da adsorção e desadsorção de azoto a – 196 °C para o carvão GAC 830 granular.

<b>Adsorção</b>				<b>Desadsorção</b>	
$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )
-0,00001	2,249	0,07525	9,826	0,93732	13,183
0,00002	4,494	0,10175	10,023	0,84583	12,391
0,00065	6,709	0,12677	10,161	0,69322	11,735
0,00081	6,849	0,15266	10,276	0,53724	11,391
0,00199	7,382	0,20099	10,445	0,38852	10,950
0,00243	7,503	0,25229	10,595	0,29764	10,738
0,00291	7,614	0,30264	10,727	0,20046	10,469
0,00336	7,699	0,35022	10,839		
0,00386	7,785	0,40024	10,949		
0,00510	7,957	0,49971	11,147		
0,00725	8,179	0,59978	11,347		
0,00990	8,382	0,69974	11,570		
0,02047	8,886	0,79909	11,873		
0,03270	9,227	0,89715	12,428		
0,04251	9,421	0,94950	13,017		
0,04940	9,531	0,97671	13,513		

**Tabela 12.2** - Dados da adsorção e desadsorção de azoto a – 196 °C para o carvão GAC 830 moído.

<b>Adsorção</b>				<b>Desadsorção</b>	
$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )
-0,00001	2,249	0,07529	10,699	0,93728	14,436
0,00001	4,499	0,10139	10,928	0,84524	13,540
0,00035	6,726	0,12669	11,090	0,69255	12,809
0,00078	7,315	0,15249	11,220	0,53682	12,429
0,00195	7,922	0,20114	11,410	0,38830	11,951
0,00249	8,063	0,25217	11,572	0,29793	11,724
0,00296	8,198	0,30256	11,715	0,20002	11,427
0,00343	8,296	0,35016	11,836		
0,00395	8,391	0,40013	11,956		
0,00486	8,531	0,49981	12,170		
0,00775	8,862	0,59979	12,386		
0,00977	9,030	0,69974	12,632		
0,01961	9,573	0,79926	12,971		
0,02940	9,910	0,89731	13,595		
0,03877	10,147	0,94954	14,260		
0,04976	10,360	0,97675	14,816		

**Tabela 12.3** - Dados da adsorção e desadsorção de azoto a  $-196^{\circ}\text{C}$  para o carvão NSAES.

<b>Adsorção</b>				<b>Desadsorção</b>	
$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )
0,00001	0,677	0,25654	13,824	0,88759	19,329
0,00002	1,356	0,28061	14,063	0,83688	18,972
0,00003	2,034	0,30673	14,309	0,78722	18,596
0,00004	2,716	0,32850	14,507	0,70170	17,942
0,00005	3,396	0,35071	14,701	0,59870	17,246
0,00011	4,075	0,37569	14,913	0,50082	16,636
0,00016	4,753	0,40086	15,118	0,41322	15,278
0,00026	5,428	0,42599	15,303	0,39708	15,107
0,00044	6,099	0,44985	15,483	0,35244	14,706
0,00083	6,758	0,49899	15,836		
0,00158	7,395	0,55020	16,184		
0,00308	7,985	0,60008	16,510		
0,00483	8,355	0,64995	16,837		
0,01802	9,528	0,69993	17,183		
0,02083	9,670	0,74984	17,568		
0,05052	10,719	0,79986	18,012		
0,09769	11,752	0,84991	18,531		
0,15171	12,599	0,90037	19,108		
0,20389	13,255	0,95015	19,726		

**Tabela 12.4** - Dados da adsorção e desadsorção de azoto a  $-196^{\circ}\text{C}$  para o carvão NSAES<sub>ox</sub>.

<b>Adsorção</b>				<b>Desadsorção</b>	
$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )
-0,00008	2,249	0,15130	10,135	0,93537	14,803
0,00012	4,487	0,20147	10,628	0,83797	14,423
0,00369	6,609	0,25558	11,074	0,68979	13,933
0,00392	6,646	0,30696	11,447	0,55199	13,466
0,00515	6,814	0,34997	11,726	0,40100	12,083
0,00734	7,036	0,40008	12,024	0,29444	11,391
0,00984	7,228	0,49924	12,528	0,18659	10,525
0,02025	7,757	0,60002	12,969		
0,02887	8,062	0,69926	13,389		
0,03907	8,354	0,79923	13,859		
0,04995	8,616	0,89957	14,411		
0,07461	9,096	0,95023	14,767		
0,09826	9,473	0,97508	15,026		
0,12584	9,843				

12.1.2. Adsorção de CO<sub>2</sub> a 0 °C.

**Tabela 12.5** - Dados de adsorção de CO<sub>2</sub>, a 0 °C, do carvão GAC 830 moído.

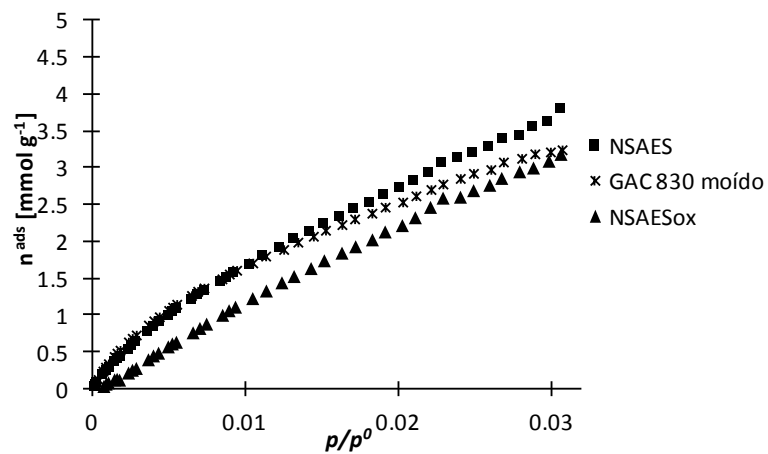
<b>Adsorção</b>			
$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )
0,00020	0,054	0,00944	1,612
0,00029	0,097	0,01049	1,712
0,00040	0,130	0,01133	1,805
0,00071	0,245	0,01250	1,894
0,00088	0,297	0,01343	1,993
0,00107	0,344	0,01444	2,074
0,00144	0,442	0,01523	2,155
0,00163	0,488	0,01631	2,231
0,00183	0,528	0,01714	2,309
0,00237	0,640	0,01826	2,386
0,00262	0,690	0,01913	2,469
0,00288	0,734	0,02027	2,538
0,00368	0,869	0,02114	2,622
0,00403	0,926	0,02212	2,708
0,00439	0,981	0,02290	2,782
0,00500	1,067	0,02403	2,858
0,00526	1,112	0,02489	2,927
0,00552	1,151	0,02602	2,978
0,00649	1,270	0,02685	3,081
0,00689	1,327	0,02804	3,130
0,00730	1,372	0,02890	3,192
0,00848	1,496	0,02991	3,218
0,00896	1,561	0,03068	3,247

**Tabela 12.6** - Dados de adsorção de CO<sub>2</sub>, a 0 °C, do carvão NSAES.

<b>Adsorção</b>			
$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )
0,00016	0,032	0,00926	1,580
0,00023	0,060	0,01025	1,690
0,00032	0,089	0,01114	1,807
0,00071	0,197	0,01220	1,920
0,00091	0,250	0,01314	2,038
0,00113	0,297	0,01418	2,137
0,00149	0,370	0,01509	2,248
0,00166	0,410	0,01615	2,338
0,00186	0,445	0,01708	2,450
0,00236	0,538	0,01811	2,539
0,00259	0,591	0,01900	2,646
0,00284	0,646	0,02005	2,735
0,00363	0,784	0,02095	2,829
0,00400	0,853	0,02192	2,934
0,00440	0,917	0,02278	3,070
0,00499	1,004	0,02388	3,147
0,00525	1,048	0,02481	3,210
0,00554	1,093	0,02587	3,290
0,00649	1,215	0,02677	3,399
0,00691	1,287	0,02786	3,439
0,00736	1,340	0,02876	3,558
0,00835	1,460	0,02974	3,635
0,00880	1,520	0,03056	3,809

**Tabela 12.7** - Dados de adsorção de CO<sub>2</sub>, a 0 °C, do carvão NSAES<sub>0x</sub>.

<b>Adsorção</b>			
$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$p/p^0$	$n^{ads}$ (mmol g <sup>-1</sup> )
0,00036	-0,069	0,00939	1,106
0,00043	-0,055	0,01052	1,222
0,00050	-0,054	0,01141	1,325
0,00080	0,030	0,01242	1,436
0,00095	0,061	0,01322	1,521
0,00110	0,080	0,01433	1,630
0,00150	0,120	0,01519	1,735
0,00166	0,127	0,01634	1,839
0,00182	0,116	0,01723	1,925
0,00241	0,212	0,01833	2,019
0,00267	0,250	0,01916	2,126
0,00292	0,275	0,02028	2,212
0,00371	0,392	0,02113	2,319
0,00404	0,445	0,02212	2,459
0,00437	0,482	0,02294	2,585
0,00501	0,567	0,02407	2,598
0,00527	0,607	0,02493	2,686
0,00553	0,630	0,02599	2,759
0,00662	0,758	0,02677	2,853
0,00707	0,817	0,02794	2,942
0,00751	0,876	0,02884	2,993
0,00855	0,996	0,02986	3,085
0,00897	1,058	0,03064	3,179



**Figura 12.1** – Isotérmicas de adsorção de CO<sub>2</sub>, a 0 °C, dos carvões activados.

## 12.2. Adsorção em fase líquida

### 12. 2.1. Rectas de calibração

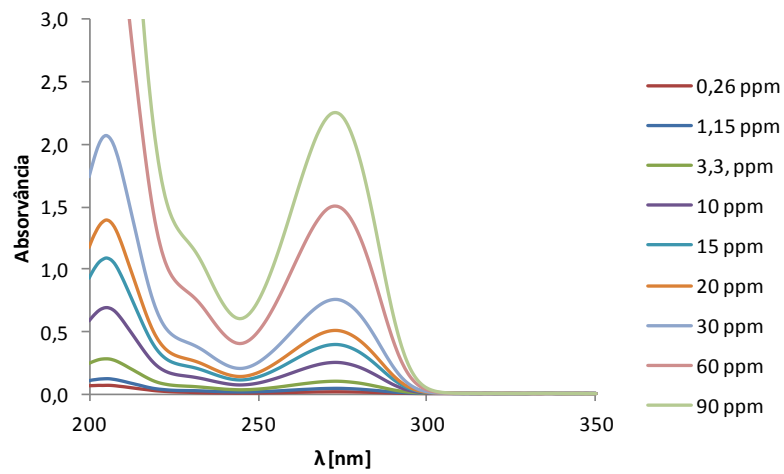


Figura 12.2 – Espectros das soluções usadas para traçar a recta de calibração em água, usando uma célula de quartzo de percurso óptico de 5 mm.

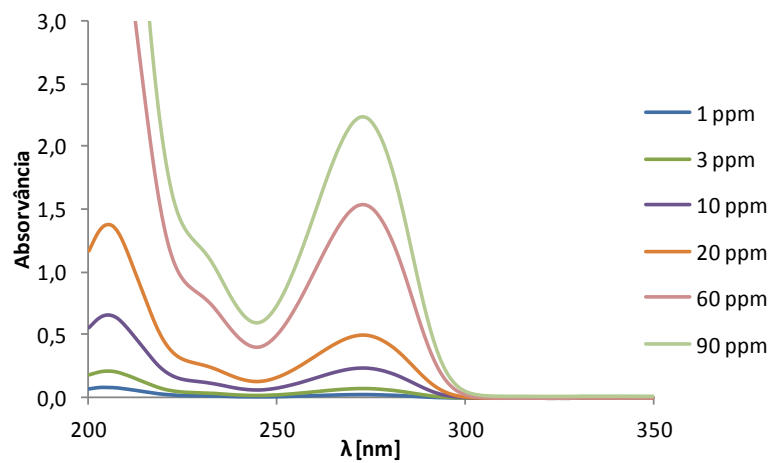


Figura 12.3 – Espectros das soluções usadas para traçar a recta de calibração em água com 10% (v/v) de metanol, usando uma célula de quartzo de percurso óptico de 5 mm.

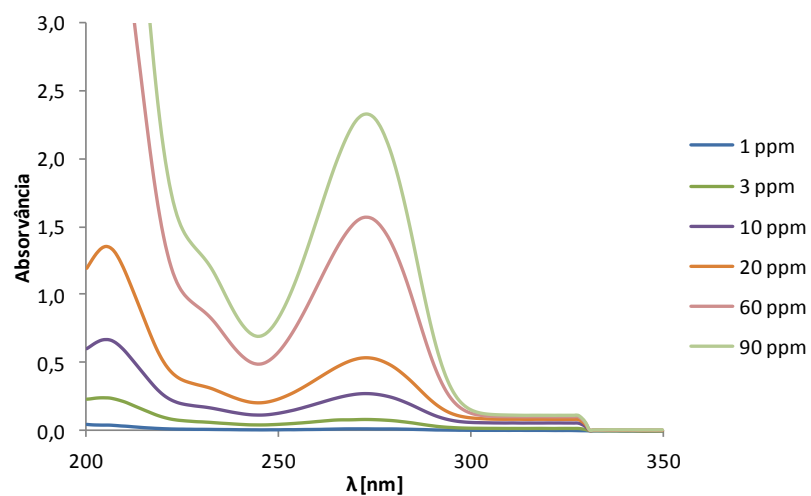


Figura 12.4 – Espectros das soluções usadas para traçar a recta de calibração em água com 10% (v/v) de 2-propanol, usando uma célula de quartzo de percurso óptico de 5 mm.

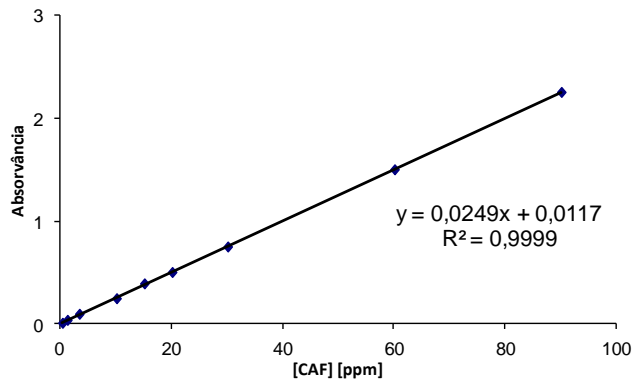


Figura 12.5 – Recta de calibração, em água, para a determinação da quantidade de cafeína em solução.

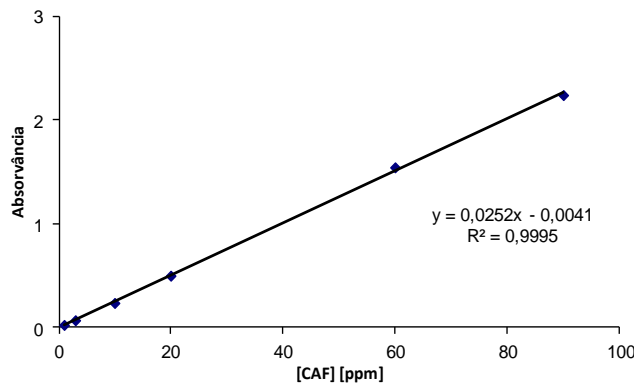


Figura 12.6 – Recta de calibração, em água com 10% (v/v) de metanol, para a determinação da quantidade de cafeína em solução.

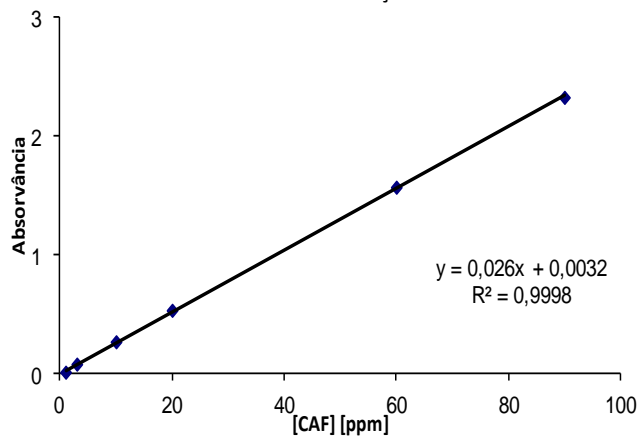


Figura 12.7 – Recta de calibração, em água com 10% (v/v) de 2-propanol, para a determinação da quantidade de cafeína em solução.

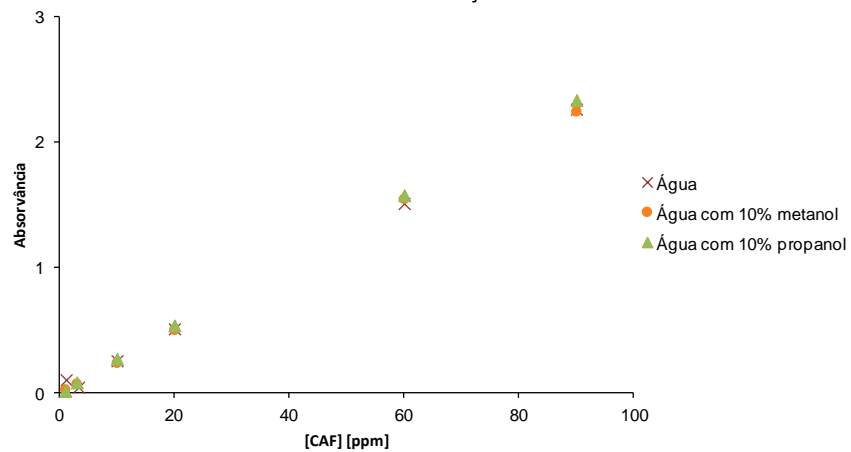


Figura 12.8 – Sobreposição das rectas de calibração para os solventes usados.

### 12.2.2. Cinéticas de adsorção em fase líquida

**Tabela 12.8** – Dados das cinéticas de adsorção da cafeína no carvão GAC 830, a 30 °C, para uma concentração inicial de 180 ppm, em água.

180 ppm	
<i>Tempo</i> (h)	<i>q<sub>e</sub></i> (mg g <sup>-1</sup> )
0,000	0,000
0,083	24,644
0,167	38,455
0,333	57,630
0,500	71,153
1,000	93,614
2,000	138,833
3,000	151,690
4,000	155,933
6,000	188,588
8,000	175,494
10,000	211,808
18,000	207,641
24,000	218,871

**Tabela 12.9** – Dados das cinéticas de adsorção da cafeína no carvão GAC 830 moído, a 30 °C, para uma concentração inicial de 180 ppm, nos três solventes usados.

180 ppm					
Água		Água com 10% metanol		Água com 10% 2-propanol	
<i>Tempo</i> (h)	<i>q<sub>e</sub></i> (mg g <sup>-1</sup> )	<i>tempo</i> (h)	<i>q<sub>e</sub></i> (mg g <sup>-1</sup> )	<i>Tempo</i> (h)	<i>q<sub>e</sub></i> (mg g <sup>-1</sup> )
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,083	178,770	0,083	53,055	0,083	29,217
0,167	216,087	0,167	74,317	0,167	43,258
0,333	203,146	0,333	117,942	0,333	62,059
0,500	226,363	0,500	144,038	0,500	65,117
1,000	242,446	1,000	184,445	1,000	87,877
2,000	238,348	2,000	203,182	2,000	111,072
3,000	243,681	3,000	218,216	3,000	117,877
4,000	243,739	4,000	228,164	4,000	118,344
6,000	241,961	5,000	226,274	5,000	125,901
8,000	226,828	6,000	227,297	6,000	125,157
10,000	238,080	10,000	232,753	10,000	124,380
18,000	237,720	18,000	230,177	18,000	136,378
24,000	242,650	24,000	223,505	24,000	144,947

**Tabela 12.10** – Dados das cinéticas de adsorção da cafeína no carvão NSAES, a 30 °C, para uma concentração inicial de 180 ppm, nos três solventes usados.

<b>180 ppm</b>					
<b>Água</b>		<b>Água com 10% metanol</b>		<b>Água com 10% 2-propanol</b>	
<b>tempo (h)</b>	<b><math>q_e</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b><math>q_e</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b><math>q_e</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
-	-	-	-	0,017	110,635
-	-	-	-	0,033	116,664
-	-	0,083	215,242	0,083	129,676
0,083	222,033	0,167	219,180	0,167	130,422
0,167	233,955	0,333	234,277	0,333	137,951
0,333	247,026	0,500	239,640	0,500	133,080
0,500	244,168	1,000	233,384	1,000	135,762
1,000	237,506	2,000	230,036	2,000	140,474
2,000	249,934	3,000	239,753	3,000	145,661
3,000	249,625	4,000	242,452	4,000	141,524
4,000	246,971	5,000	233,257	5,000	138,725
6,000	252,784	6,000	237,738	6,000	130,419
8,000	245,461	-	-	-	-
10,000	246,259	10,000	229,926	10,000	132,480
18,000	241,672	18,000	244,375	18,000	141,432
24,000	247,541	24,000	233,735	24,000	131,154

**Tabela 12.11** – Dados das cinéticas de adsorção da cafeína no carvão NSAES<sub>ox</sub>, a 30 °C, para uma concentração inicial de 180 ppm, nos três solventes usados.

180 ppm					
Água		Água com 10% metanol		Água com 10% 2-propanol	
Tempo (h)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	Tempo (h)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	Tempo (h)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,017	80,844	0,017	72,381	0,017	64,350
0,033	99,3234	0,033	87,982	0,033	73,006
0,050	107,733	0,050	93,614	0,050	65,933
0,067	103,113	0,067	91,028	0,067	77,452
0,083	126,640	0,083	113,266	0,083	78,210
0,100	102,982	0,100	90,097	0,100	65,727
0,133	111,990	0,133	102,258	0,133	93,626
0,167	128,941	0,167	135,299	0,167	93,134
0,333	131,723	0,333	124,723	0,333	92,438
0,500	134,269	0,500	125,742	0,500	268,256
1,000	144,624	1,000	120,421	1,000	104,128
2,000	145,840	2,000	128,684	2,000	100,958
3,000	138,524	3,000	121,907	3,000	-
4,000	142,705	4,000	127,847	4,000	100,328
5,000	142,086	5,000	129,142	5,000	99,410
6,000	141,263	6,000	134,046	6,000	100,656
10,000	140,052	10,000	135,902	10,000	276,498
18,000	153,292	18,000	136,098	18,000	108,092
24,000	148,148	24,000	126,092	24,000	101,625

#### 12.2.4. Isotérmicas de adsorção em fase líquida

**Tabela 12.12** – Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio da cafeína para o carvão GAC 830 moído, nos três solventes, a 30 °C.

30 °C					
Água		Água com 10% metanol		Água com 10% 2-propanol	
$C_e$ (ppm)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (ppm)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (ppm)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )
0,130	29,986	0,010	30,131	2,698	25,918
1,187	88,574	2,099	85,780	18,418	62,638
0,806	179,004	4,183	175,214	51,957	104,304
10,526	229,693	19,145	217,340	51,678	115,795
39,523	246,107	42,715	233,907	73,982	131,637
75,703	260,569	81,548	221,627	95,678	148,045
101,602	288,081	111,693	229,598	120,998	171,066
136,598	260,415	139,034	240,979	152,949	161,179

Tabela 12.13 – Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio da cafeína para o carvão NSAES, nos três solventes, a 30 °C.

30 °C					
Água		Água com 10% metanol		Água com 10% 2-propanol	
$C_e$ (ppm)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (ppm)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (ppm)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )
0,000	30,117	0,573	29,124	3,418	25,147
0,998	89,262	0,000	90,976	16,679	64,658
3,115	175,909	2,279	179,412	45,391	114,035
11,997	237,091	11,497	226,234	50,528	121,815
28,047	276,136	38,486	253,938	73,497	143,835
72,067	283,628	74,372	266,828	93,567	160,640
102,479	283,988	107,714	253,209	119,261	184,256
130,917	294,498	135,461	268,306	148,227	187,446

Tabela 12.14 – Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio da cafeína para o carvão NSAES<sub>ox</sub>, nos três solventes, a 30 °C.

30 °C					
Água		Água com 10% metanol		Água com 10% propanol	
$C_e$ (ppm)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (ppm)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (ppm)	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )
7,9235	18,0632	11,3010	13,0162	13,9002	9,0601
38,8196	32,2704	42,8731	26,0429	46,2178	20,4939
95,7468	36,6177	99,2206	31,5082	104,503	23,4543
78,8194	33,6105	81,8194	24,7712	82,1711	24,2054

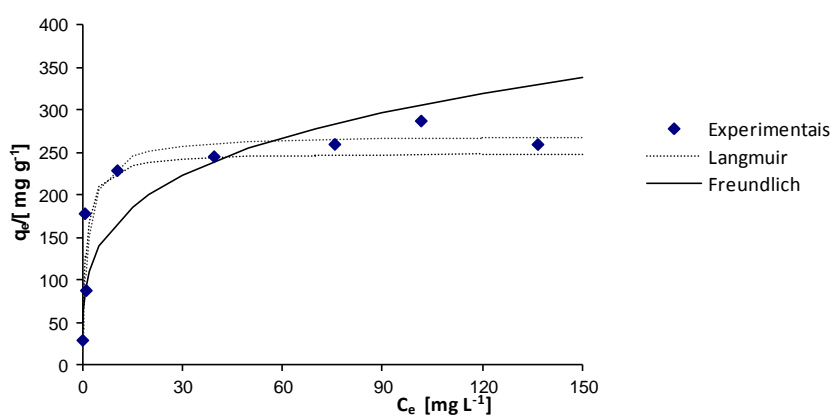


Figura 12.9 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão GAC 830 moído, em água.

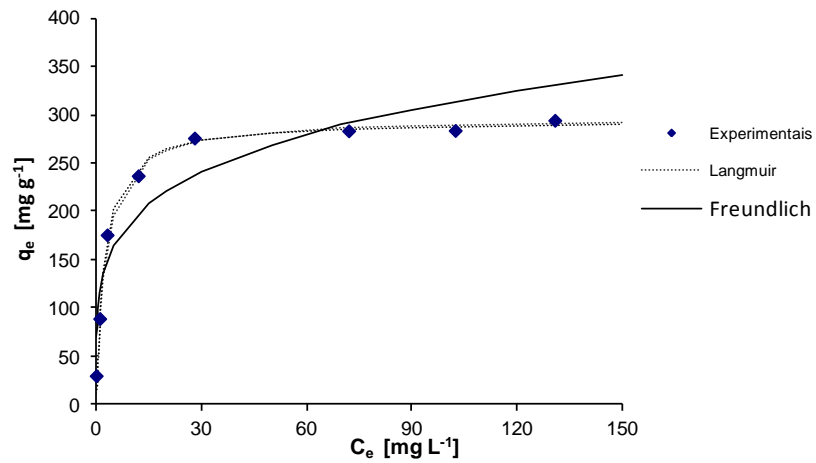


Figura 12.10 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão NSAES, em água.

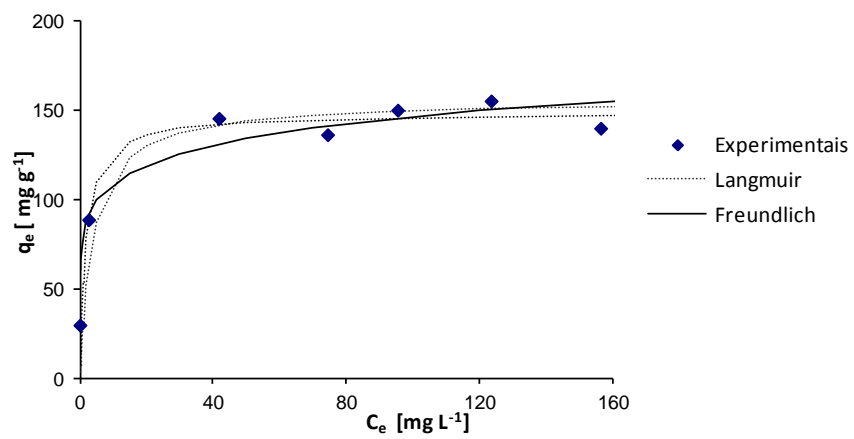


Figura 12.11 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão NSAES<sub>ox</sub>, em água.

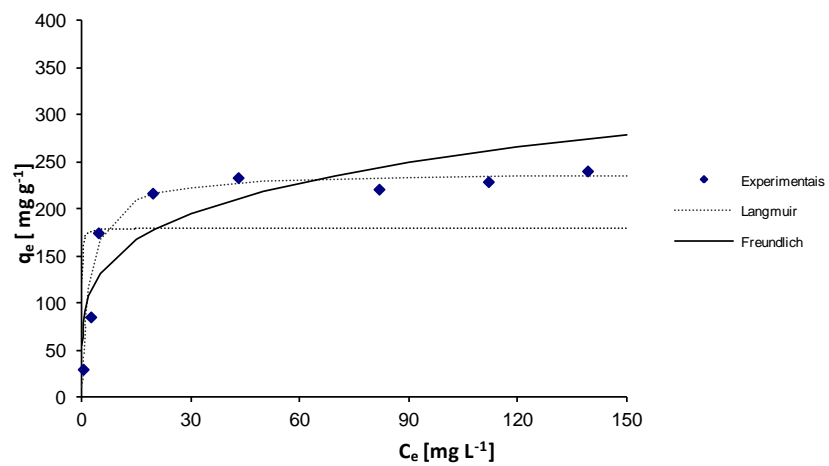


Figura 12.12 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão GAC 830 moído, em água com 10% (v/v) de metanol.

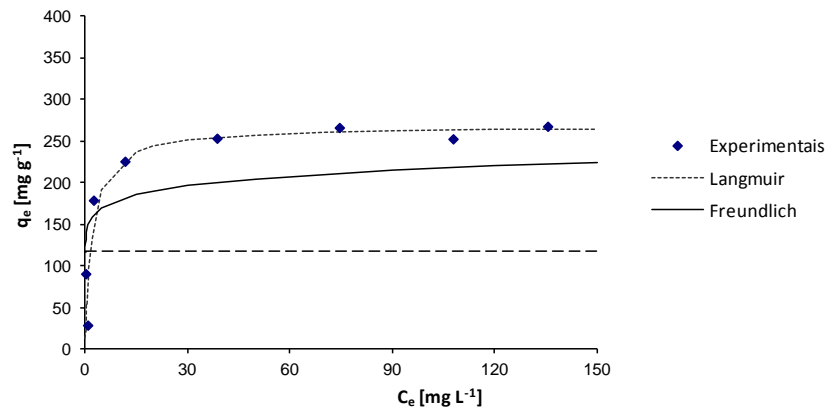


Figura 12.13 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão NSAES, em água com 10% (v/v) de metanol.

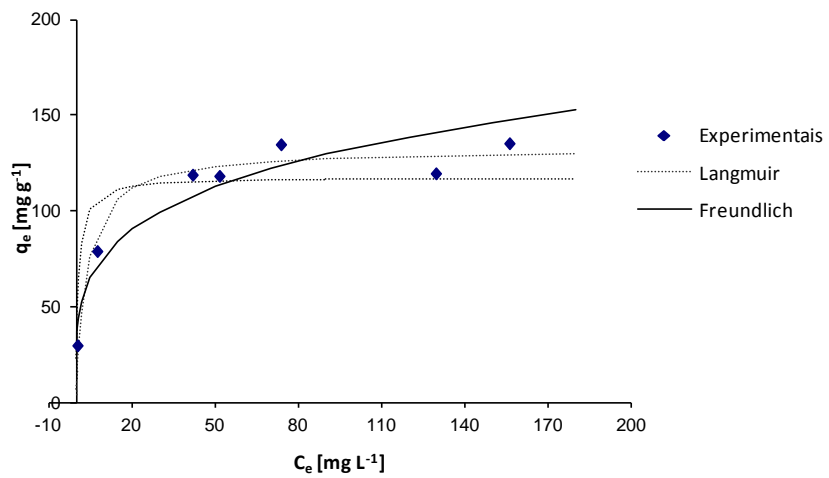


Figura 12.14 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão NSAES<sub>ox</sub>, em água com 10% (v/v) de metanol.

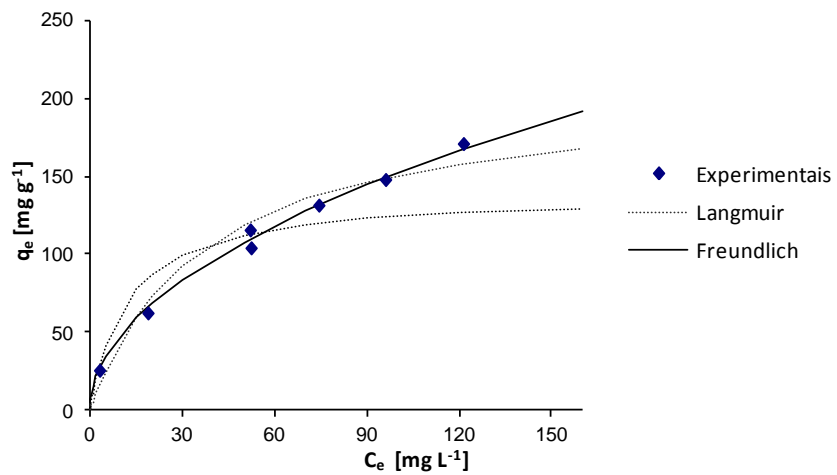


Figura 12.15 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão GAC 830 moído, em água com 10% (v/v) de 2-propanol.

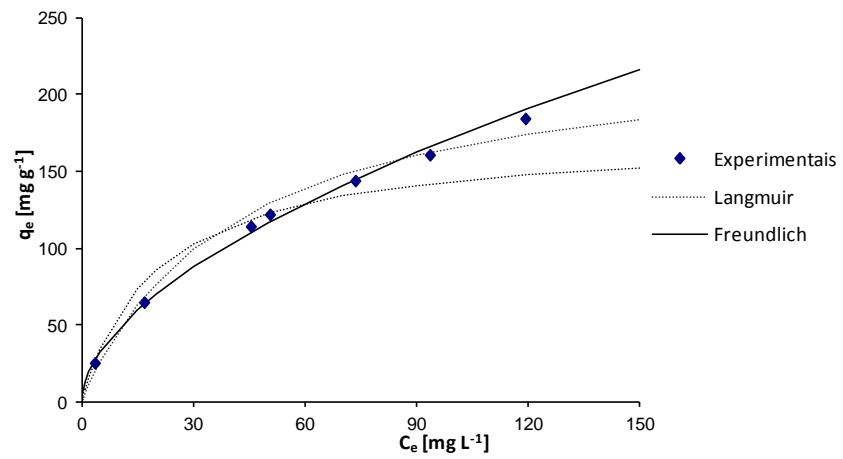


Figura 12.16 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão NSAES, em água com 10% (v/v) de 2-propanol.

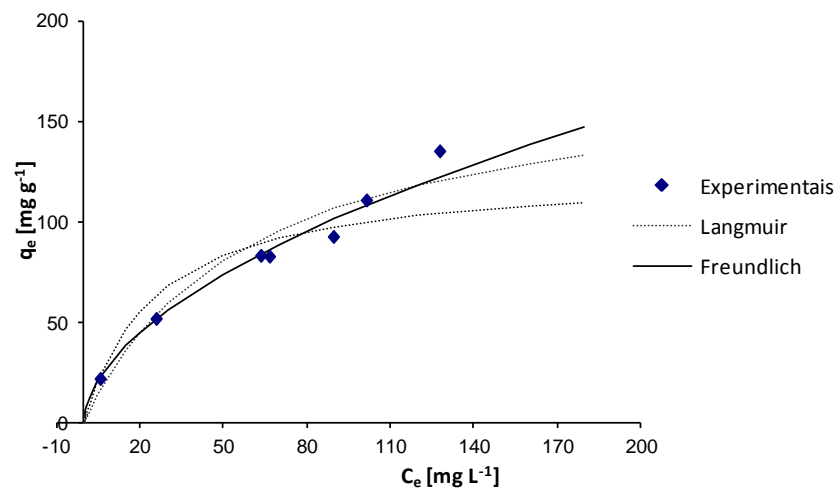


Figura 12.17 – Resultados da isotérmica de fase líquida de cafeína a 30 °C, com o carvão NSAES<sub>ox</sub>, em água com 10% (v/v) de 2-propanol.

### 12.3. Inactivação da *Escherichia coli*

#### 12.3.1. Validação dos resultados

A média dos resultados obtidos foi calculada a partir da seguinte equação:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{N} \quad \text{Equação 12.1}$$

onde  $\bar{x}$  é a média dos resultados,  $x$  representa um dado resultado e  $N$  corresponde ao número de resultados da amostra (considerou-se  $N = 7$  para todos os ensaios).

A variância dá uma ideia acerca da dispersão dos resultados experimentais, elucidando quanto aos resultados que devem ser considerados e os que devem ser desprezados. O cálculo da variância ( $s^2$ ) foi efectuado pela seguinte equação:

$$s^2 = \frac{\sum(x-\bar{x})^2}{N-1} \quad \text{Equação 12.2}$$

Foi calculada a variância para cada tubo experimental e para cada ponto temporal, com o objectivo de perceber se os resultados obtidos para cada solvente, com e sem carvão, diferem entre si significativamente.

A partir da variância ( $s^2$ ), procedeu-se ao cálculo do desvio padrão ( $s$ ) para cada tubo, usado depois no cálculo do erro padrão ( $s_{\bar{x}}$ ), que é uma medida da precisão da média amostral calculada.

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad \text{Equação 12.3}$$

O método  $t$  consiste na comparação de duas médias para perceber se estas são significativamente diferentes. Neste trabalho, este método é usado para comparar a média dos resultados de cada tubo de controlo, com os respectivos tubos cinéticos, contendo as três doses de carvão, no seguimento desta discussão considerados como pares de resultados. Como a comparação é efectuada entre os tubos com o mesmo solvente, pode considerar-se que as amostras estudadas são dependentes entre si, sendo aplicado o método  $t$  emparelhado.

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}} \quad \text{Equação 12.4}$$

onde  $\bar{x}_1$  representa a média do tubo de controlo de um dado solvente,  $\bar{x}_2$  a média dos resultados de um tubo contendo o mesmo solvente e uma dada quantidade de adsorvente. O parâmetro  $s_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}$  corresponde ao desvio padrão da diferença entre as duas médias.

O método *t* foi aplicado recorrendo ao programa estatístico SPSS (do acrónimo inglês para *Statistical Package for the Social Sciences*).

Ao ser aplicado este método, considerou-se um intervalo de confiança de 95 %. Este intervalo apresenta um limite inferior e superior, para cada parâmetro calculado e permite concluir que existem 95 % de probabilidade de o valor do referido parâmetro estar correcto. Assim, os valores da média, desvio padrão e erro padrão, calculados para cada par, devem estar incluídos nos respectivos intervalos.

Os valores de *t* dizem respeito à diferença entre as médias das amostras de cada par no entanto, para perceber se este valor é estatisticamente relevante, nas mesmas tabelas são apresentados os parâmetros de significância (*Sig (2-tailed)*) que, para 95 % de confiança, devem ser menores que 0,05.

### 12.3.2. Estudos cinéticos

**Tabela 12.15** – Resultados das cinéticas de inactivação da *E. coli* K12 MG1655 no carvão GAC 830 granular nos solventes água e tampão fosfato (PBS).

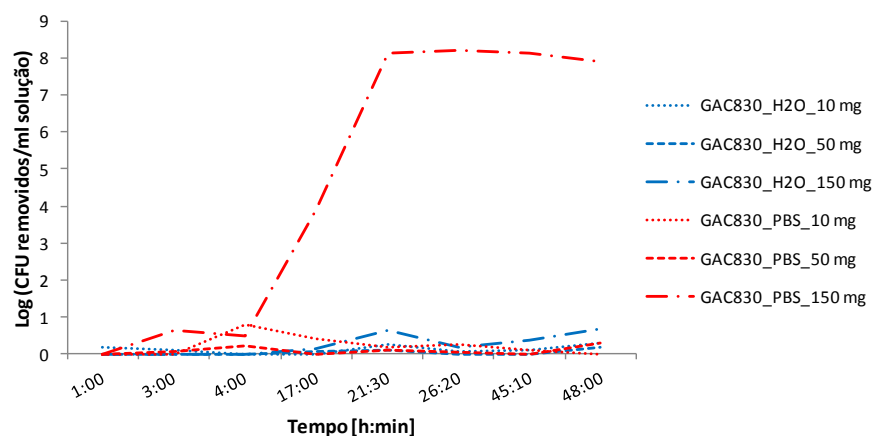
Tempo (h:mm)	Número de células bacterianas/ml solução (GAC 830)							
	H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> O			PBS		
	Sem carvão activado	PBS	10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg
1:00	6,00×10 <sup>7</sup>	9,00×10 <sup>7</sup>	4,00×10 <sup>7</sup>	7,00×10 <sup>7</sup>	9,00×10 <sup>7</sup>	1,20×10 <sup>8</sup>	2,50×10 <sup>8</sup>	2,40×10 <sup>8</sup>
3:00	1,10×10 <sup>8</sup>	1,30×10 <sup>8</sup>	9,00×10 <sup>7</sup>	1,30×10 <sup>8</sup>	1,70×10 <sup>8</sup>	1,70×10 <sup>8</sup>	1,10×10 <sup>8</sup>	3,00×10 <sup>7</sup>
4:00	5,00×10 <sup>7</sup>	1,20×10 <sup>8</sup>	8,00×10 <sup>7</sup>	7,00×10 <sup>7</sup>	5,00×10 <sup>7</sup>	2,00×10 <sup>7</sup>	7,00×10 <sup>7</sup>	4,00×10 <sup>7</sup>
17:00	1,00×10 <sup>8</sup>	8,00×10 <sup>7</sup>	1,60×10 <sup>8</sup>	9,00×10 <sup>7</sup>	7,00×10 <sup>7</sup>	3,00×10 <sup>7</sup>	1,10×10 <sup>8</sup>	1,00×10 <sup>4</sup>
21:30	2,10×10 <sup>8</sup>	1,40×10 <sup>8</sup>	1,20×10 <sup>8</sup>	1,60×10 <sup>8</sup>	5,00×10 <sup>7</sup>	9,00×10 <sup>7</sup>	1,10×10 <sup>8</sup>	1,00×10 <sup>0</sup>
26:20	9,00×10 <sup>7</sup>	1,60×10 <sup>8</sup>	8,00×10 <sup>7</sup>	1,70×10 <sup>8</sup>	6,00×10 <sup>7</sup>	9,00×10 <sup>7</sup>	1,00×10 <sup>0</sup>	1,00×10 <sup>0</sup>
45:10	9,00×10 <sup>7</sup>	1,40×10 <sup>8</sup>	7,00×10 <sup>7</sup>	1,10×10 <sup>8</sup>	4,00×10 <sup>7</sup>	1,10×10 <sup>8</sup>	1,40×10 <sup>8</sup>	1,00×10 <sup>0</sup>
48:00	1,40×10 <sup>8</sup>	8,00×10 <sup>7</sup>	7,00×10 <sup>7</sup>	9,00×10 <sup>7</sup>	3,00×10 <sup>7</sup>	8,00×10 <sup>7</sup>	4,00×10 <sup>7</sup>	1,00×10 <sup>0</sup>

**Tabela 12.16** – Resultados das cinéticas de inactivação da *E. coli* K12 MG1655 no carvão GAC 830 moído nos solventes água, NaCl 0,9 % (NaCl) e tampão fosfato (PBS).

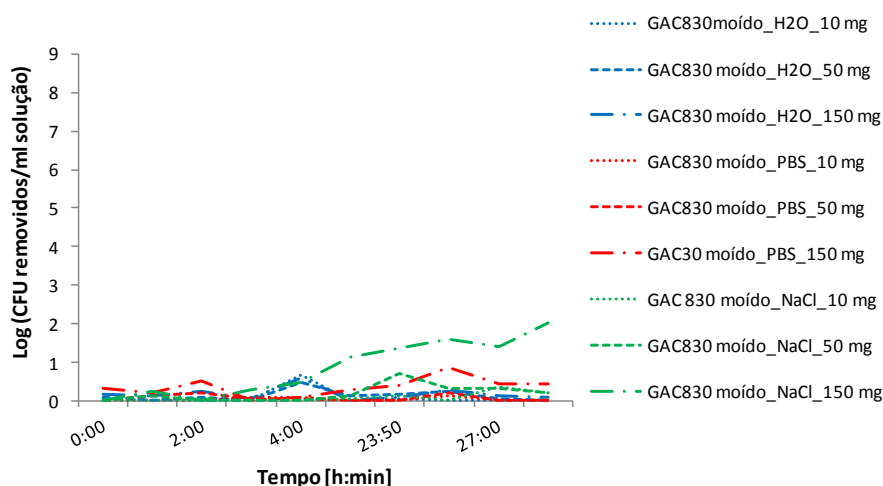
Tempo (h:mm)	Número de células bacterianas/ml solução (GAC 830 moído)											
	H <sub>2</sub> O			H <sub>2</sub> O			NaCl			PBS		
	Sem carvão activado	NaCl	PBS	10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg
0:00	2,0×10 <sup>8</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	1,9×10 <sup>8</sup>	1,8×10 <sup>8</sup>	1,6×10 <sup>8</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	1,8×10 <sup>8</sup>	2,2×10 <sup>8</sup>	2,1×10 <sup>8</sup>	1,8×10 <sup>8</sup>	9,0×10 <sup>7</sup>
1:00	1,4×10 <sup>8</sup>	1,8×10 <sup>8</sup>	1,3×10 <sup>8</sup>	2,0×10 <sup>8</sup>	1,7×10 <sup>8</sup>	1,0×10 <sup>8</sup>	1,7×10 <sup>8</sup>	1,3×10 <sup>8</sup>	1,0×10 <sup>8</sup>	1,6×10 <sup>8</sup>	1,0×10 <sup>8</sup>	8,0×10 <sup>7</sup>
2:00	2,3×10 <sup>8</sup>	8,0×10 <sup>7</sup>	1,9×10 <sup>8</sup>	2,6×10 <sup>8</sup>	1,9×10 <sup>8</sup>	1,3×10 <sup>8</sup>	2,4×10 <sup>8</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	8,0×10 <sup>7</sup>	2,3×10 <sup>8</sup>	1,2×10 <sup>8</sup>	6,0×10 <sup>7</sup>
3:00	1,3×10 <sup>8</sup>	1,2×10 <sup>8</sup>	1,7×10 <sup>8</sup>	1,9×10 <sup>8</sup>	1,7×10 <sup>8</sup>	1,2×10 <sup>8</sup>	1,9×10 <sup>8</sup>	1,3×10 <sup>8</sup>	6,0×10 <sup>7</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	1,5×10 <sup>8</sup>	1,6×10 <sup>8</sup>
4:00	6,0×10 <sup>8</sup>	1,3×10 <sup>8</sup>	1,5×10 <sup>8</sup>	1,3×10 <sup>8</sup>	2,0×10 <sup>8</sup>	1,6×10 <sup>8</sup>	1,6×10 <sup>8</sup>	1,3×10 <sup>8</sup>	4,2×10 <sup>7</sup>	1,2×10 <sup>8</sup>	1,3×10 <sup>8</sup>	1,2×10 <sup>8</sup>
20:45	1,6×10 <sup>8</sup>	1,8×10 <sup>8</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	2,8×10 <sup>8</sup>	1,2×10 <sup>8</sup>	2,7×10 <sup>8</sup>	1,6×10 <sup>8</sup>	1,3×10 <sup>8</sup>	1,3×10 <sup>7</sup>	3,0×10 <sup>8</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	7,0×10 <sup>7</sup>
23:50	1,8×10 <sup>8</sup>	2,5×10 <sup>8</sup>	1,1×10 <sup>8</sup>	1,6×10 <sup>8</sup>	1,2×10 <sup>8</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	1,8×10 <sup>8</sup>	5,0×10 <sup>7</sup>	1,1×10 <sup>7</sup>	2,1×10 <sup>8</sup>	1,8×10 <sup>8</sup>	4,4×10 <sup>7</sup>
25:32	1,8×10 <sup>8</sup>	1,9×10 <sup>8</sup>	2,2×10 <sup>8</sup>	6,0×10 <sup>8</sup>	1,0×10 <sup>8</sup>	9,0×10 <sup>7</sup>	2,1×10 <sup>8</sup>	9,0×10 <sup>7</sup>	5,0×10 <sup>6</sup>	1,7×10 <sup>8</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	3,0×10 <sup>7</sup>
27:00	1,4×10 <sup>8</sup>	2,5×10 <sup>8</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	1,6×10 <sup>8</sup>	1,3×10 <sup>8</sup>	1,0×10 <sup>8</sup>	1,1×10 <sup>8</sup>	1,2×10 <sup>8</sup>	1,0×10 <sup>7</sup>	2,2×10 <sup>8</sup>	1,8×10 <sup>8</sup>	5,0×10 <sup>7</sup>
29:00	2,5×10 <sup>8</sup>	2,1×10 <sup>8</sup>	1,1×10 <sup>8</sup>	2,9×10 <sup>8</sup>	2,6×10 <sup>8</sup>	2,1×10 <sup>8</sup>	1,3×10 <sup>8</sup>	1,3×10 <sup>8</sup>	2,0×10 <sup>6</sup>	1,1×10 <sup>8</sup>	1,6×10 <sup>8</sup>	4,0×10 <sup>7</sup>

**Tabela 12.17** – Resultados das cinéticas de inativação da *E. coli* K12 MG1655 no carvão NSAES, nos solventes água, NaCl 0,9 % (NaCl) e tampão fosfato (PBS).

Tempo (h:mm)	Número de células bacterianas/ml solução (NSAES)											
	Sem carvão activado			H <sub>2</sub> O			NaCl			PBS		
	H <sub>2</sub> O	NaCl	PBS	10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg
0:00	1,9×10 <sup>8</sup>	2,1×10 <sup>8</sup>	2,7×10 <sup>8</sup>	2,9×10 <sup>8</sup>	1,5×10 <sup>8</sup>	1,5×10 <sup>8</sup>	1,6×10 <sup>8</sup>	1,2×10 <sup>8</sup>	1,7×10 <sup>8</sup>	1,2×10 <sup>8</sup>	2,9×10 <sup>8</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>
1:00	1,5×10 <sup>8</sup>	1,8×10 <sup>8</sup>	1,6×10 <sup>8</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	5,0×10 <sup>7</sup>	3,0×10 <sup>6</sup>	1,1×10 <sup>8</sup>	2,3×10 <sup>6</sup>	8,0×10 <sup>5</sup>	7,0×10 <sup>7</sup>	1,7×10 <sup>7</sup>	7,0×10 <sup>5</sup>
2:00	2,2×10 <sup>8</sup>	1,5×10 <sup>8</sup>	2,0×10 <sup>8</sup>	6,0×10 <sup>7</sup>	1,5×10 <sup>7</sup>	1,4×10 <sup>6</sup>	6,0×10 <sup>7</sup>	2,0×10 <sup>6</sup>	2,4×10 <sup>6</sup>	5,1×10 <sup>7</sup>	1,6×10 <sup>6</sup>	4,1×10 <sup>5</sup>
3:00	1,1×10 <sup>8</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	9,0×10 <sup>7</sup>	6,0×10 <sup>7</sup>	1,5×10 <sup>7</sup>	1,4×10 <sup>6</sup>	6,0×10 <sup>7</sup>	2,0×10 <sup>6</sup>	2,4×10 <sup>6</sup>	5,1×10 <sup>7</sup>	1,6×10 <sup>6</sup>	4,1×10 <sup>5</sup>
17:00	1,2×10 <sup>8</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	1,6×10 <sup>8</sup>	7,0×10 <sup>7</sup>	1,3×10 <sup>6</sup>	2,6×10 <sup>5</sup>	1,6×10 <sup>7</sup>	1,3×10 <sup>6</sup>	2,1×10 <sup>5</sup>	4,1×10 <sup>7</sup>	1,3×10 <sup>6</sup>	3,1×10 <sup>5</sup>
21:50	1,2×10 <sup>8</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	1,2×10 <sup>8</sup>	9,0×10 <sup>7</sup>	2,0×10 <sup>6</sup>	6,0×10 <sup>5</sup>	1,4×10 <sup>7</sup>	2,0×10 <sup>6</sup>	8,0×10 <sup>5</sup>	3,2×10 <sup>7</sup>	3,3×10 <sup>6</sup>	1,3×10 <sup>6</sup>
26:50	9,0×10 <sup>7</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	1,1×10 <sup>8</sup>	1,1×10 <sup>8</sup>	1,7×10 <sup>5</sup>	1,0×10 <sup>5</sup>	1,7×10 <sup>7</sup>	8,0×10 <sup>4</sup>	4,0×10 <sup>4</sup>	1,4×10 <sup>7</sup>	1,6×10 <sup>6</sup>	5,0×10 <sup>4</sup>
41:17	1,3×10 <sup>8</sup>	1,0×10 <sup>8</sup>	9,0×10 <sup>7</sup>	3,0×10 <sup>7</sup>	5,7×10 <sup>4</sup>	1,7×10 <sup>4</sup>	1,5×10 <sup>7</sup>	1,8×10 <sup>4</sup>	3,0×10 <sup>4</sup>	1,7×10 <sup>7</sup>	1,8×10 <sup>5</sup>	2,3×10 <sup>4</sup>



**Figura 12.18** – Variação dos resultados normalizados ao longo do tempo, relativos ao ensaio com o carvão GAC 830.



**Figura 12.19** – Variação dos resultados normalizados ao longo do tempo, relativos ao ensaio com o carvão GAC 830 moído.

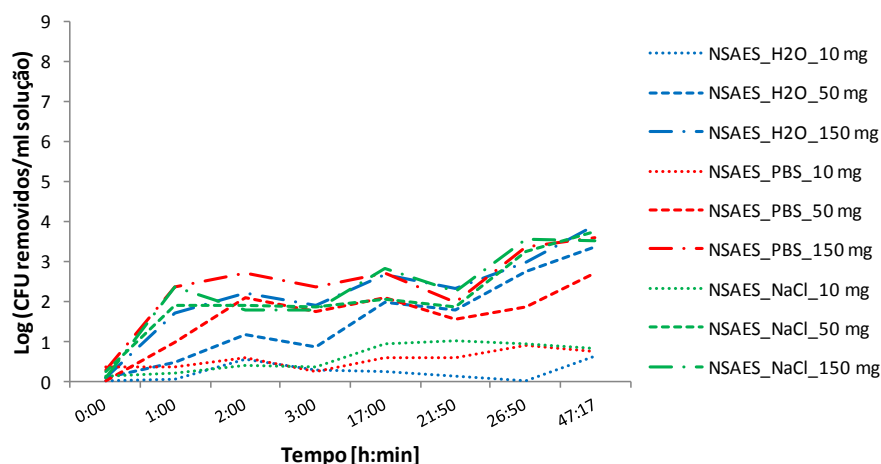


Figura 12.20 – Variação do número de células de *E. coli* nos ensaios cinéticos realizados a 30 °C, com o carvão NSAES.

Tabela 12.18 – Resultados normalizados das cinéticas do carvão GAC 830 granular nos solventes água e tampão fosfato (PBS).

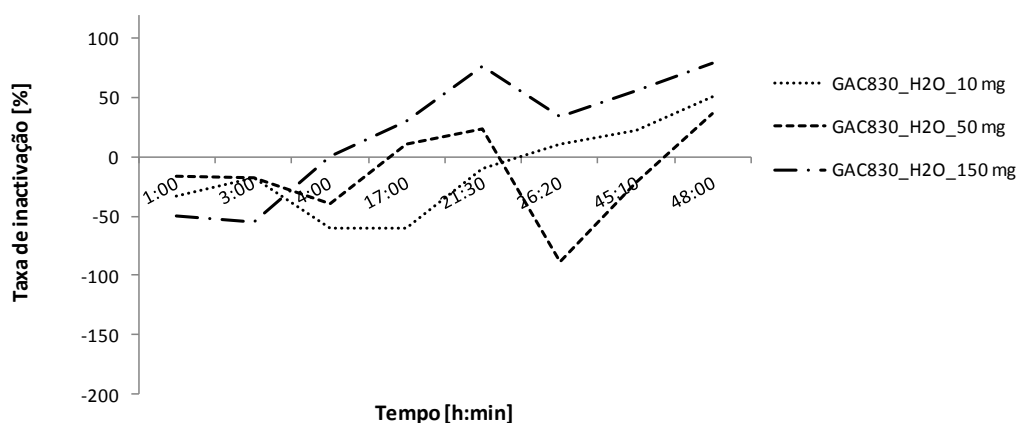
Tempo (h)	Log (número de células bacterianas/ml solução) - GAC 830							
	H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> O			PBS		
	Sem carvão activado		10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg
1:00	7,78	7,95	7,60	7,85	7,95	8,08	8,40	8,38
3:00	8,04	8,11	7,95	8,11	8,23	8,23	8,04	7,48
4:00	7,70	8,08	7,90	7,85	7,70	7,30	7,85	7,60
17:00	8,00	7,90	8,20	7,95	7,85	7,48	8,04	4,00
21:30	8,32	8,15	8,08	8,20	7,70	7,95	8,04	0,00
26:20	7,95	8,20	7,90	8,23	7,78	7,95	0,00	0,00
45:10	7,95	8,15	7,85	8,04	7,60	8,04	8,15	0,00
48:00	8,15	7,90	7,85	7,95	7,48	7,90	7,60	0,00

Tabela 12.19 – Resultados normalizados das cinéticas do carvão NSAES nos solventes água, NaCl 0,9 % e tampão fosfato (PBS).

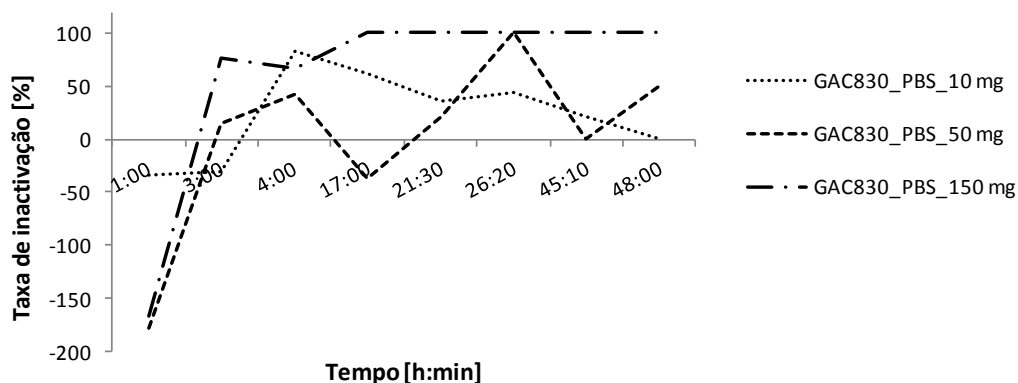
Tempo (h)	Log(número de células bacterianas/ml solução) – NSAES											
	H <sub>2</sub> O	NaCl	PBS	H <sub>2</sub> O			NaCl			PBS		
	Sem carvão activado			10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg
0:00	8,28	8,32	8,43	8,46	8,18	8,18	8,20	8,08	8,23	8,08	8,46	8,15
1:00	8,18	8,26	8,20	8,15	7,70	6,48	8,04	6,36	5,90	7,85	7,23	5,85
2:00	8,34	8,18	8,30	7,78	7,18	6,15	7,78	6,30	6,38	7,71	6,20	5,61
3:00	8,04	8,15	7,95	7,78	7,18	6,15	7,78	6,30	6,38	7,71	6,20	5,61
17:00	8,08	8,15	8,20	7,85	6,11	5,41	7,20	6,11	5,32	7,61	6,11	5,49
21:50	8,08	8,15	8,08	7,95	6,30	5,78	7,15	6,30	5,90	7,51	6,52	6,11
26:50	7,95	8,15	8,04	8,04	5,23	5,00	7,23	4,90	4,60	7,15	6,20	4,70
41:17	8,11	8,00	7,95	7,48	4,76	4,23	7,18	4,26	4,48	7,23	5,26	4,36

**Tabela 12.20** – Resultados normalizados das cinéticas do carvão GAC 830 moído nos solventes água, NaCl 0,9 % e tampão fosfato (PBS).

Tempo (h)	Log(número de células bacterianas/ml solução) - GAC 830 moído											
	H <sub>2</sub> O			NaCl			PBS					
	Sem carvão activado	10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg		
0:00	8,30	8,15	8,28	8,26	8,20	8,15	8,15	8,26	8,34	8,32	8,26	7,95
1:00	8,15	8,26	8,11	8,30	8,23	8,00	8,23	8,11	8,00	8,20	8,00	7,90
2:00	8,36	7,90	8,28	8,41	8,28	8,11	8,38	8,15	7,90	8,36	8,08	7,78
3:00	8,11	8,08	8,23	8,28	8,23	8,08	8,28	8,11	7,78	8,15	8,18	8,20
4:00	8,78	8,11	8,18	8,11	8,30	8,20	8,20	8,11	7,62	8,08	8,11	8,08
20:45	8,20	8,26	8,15	8,45	8,08	8,43	8,20	8,11	7,11	8,48	8,15	7,85
23:50	8,26	8,40	8,04	8,20	8,08	8,15	8,26	7,70	7,04	8,32	8,26	7,64
25:32	8,26	8,28	8,34	8,78	8,00	7,95	8,32	7,95	6,70	8,23	8,15	7,48
27:00	8,15	8,40	8,15	8,20	8,11	8,00	8,04	8,08	7,00	8,34	8,26	7,70
29:00	8,40	8,32	8,04	8,46	8,41	8,32	8,11	8,11	6,30	8,04	8,20	7,60



**Figura 12.21** – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão GAC 830 granular, em água a 30 °C.



**Figura 12.22** – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão GAC 830 granular, em PBS a 30 °C.

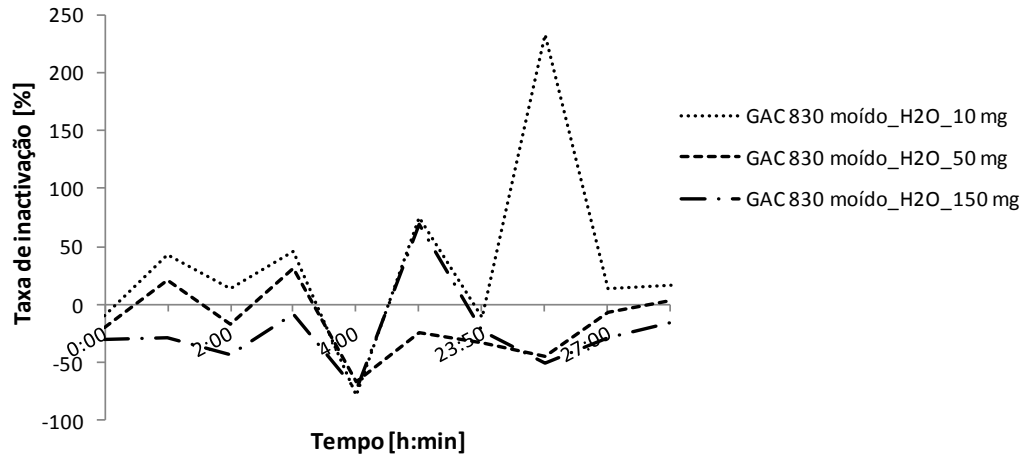


Figura 12.23 – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão GAC 830 moído, em água a 30 °C.

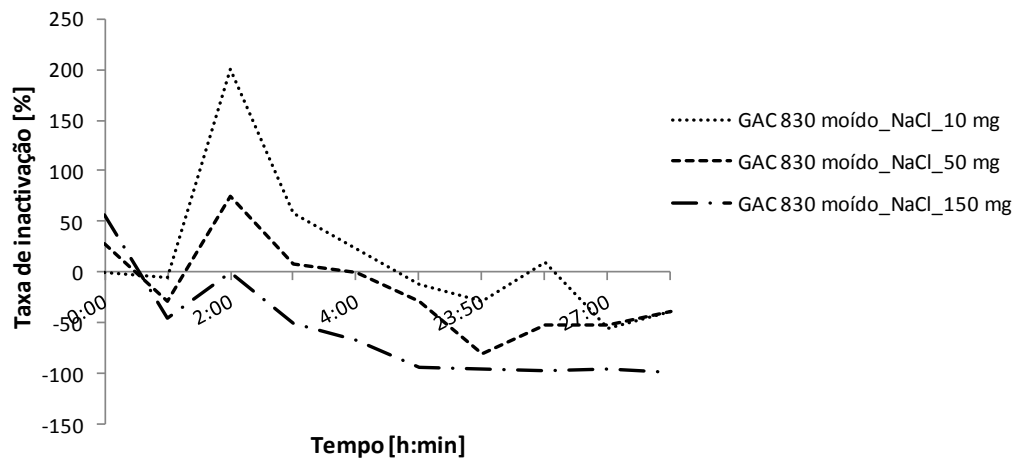


Figura 12.24 – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão GAC 830 moído, em solução NaCl 0,9 % a 30 °C.

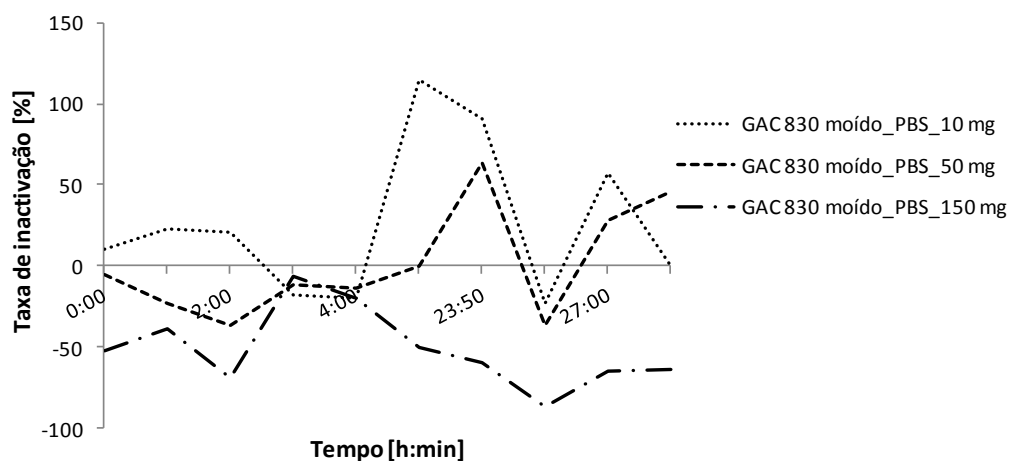


Figura 12.25 – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão GAC 830 moído, em PBS a 30 °C.

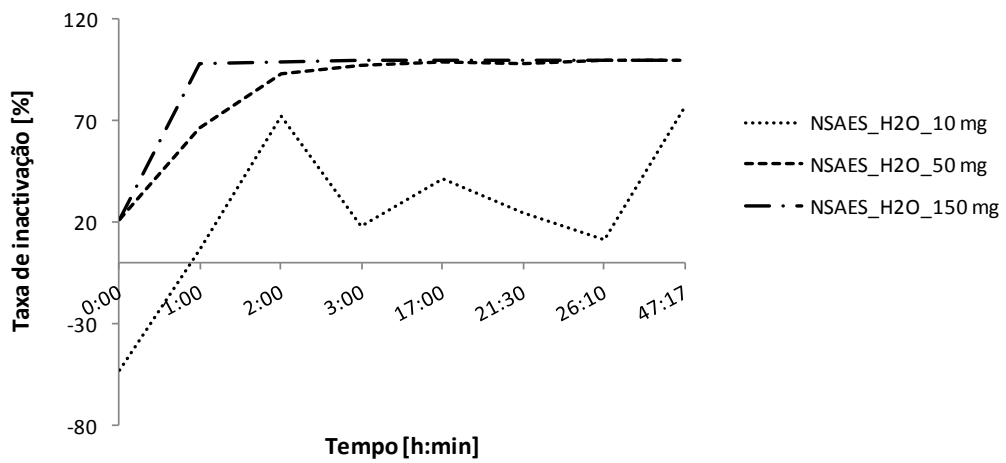


Figura 12.26 – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão NSAES, em água a 30 °C.

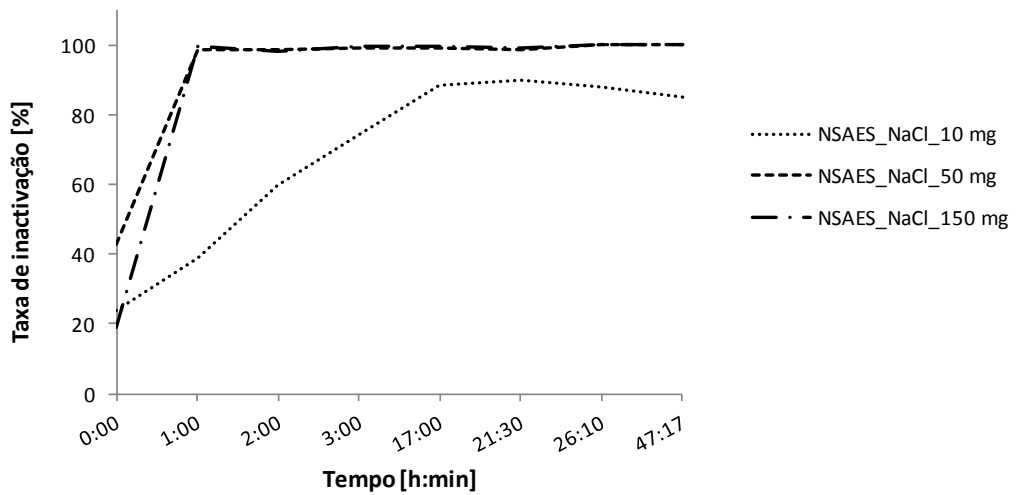


Figura 12.27 – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão NSAES, em solução NaCl 0,9 % a 30 °C.

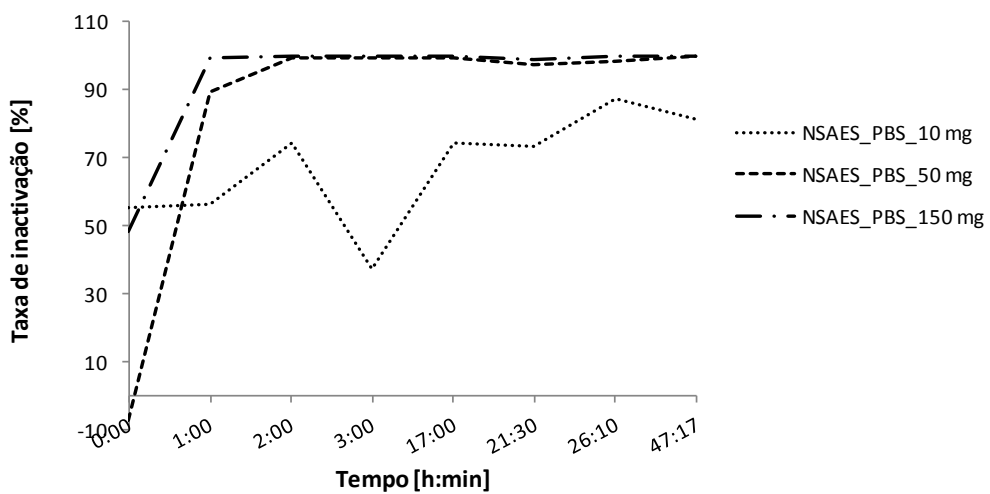


Figura 12.28 – Representação das taxas de remoção dos ensaios realizados com o carvão NSAES, em PBS 0,9 % a 30 °C.

**Tabela 12.21** – Taxas de remoção calculadas para os ensaios realizados com carvão GAC 830 granular.

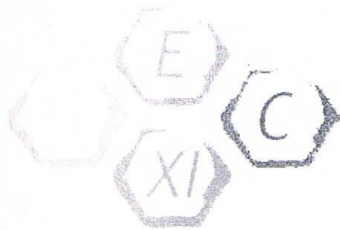
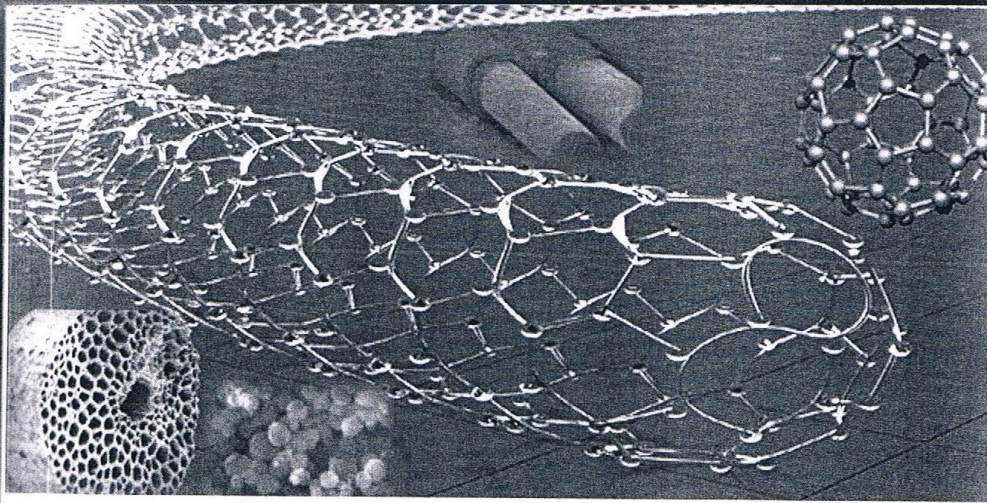
Tempo (h)	GAC 830					
	H <sub>2</sub> O			PBS		
	10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg
1:00	-33,3	-16,7	-50,0	-33,3	-177,8	-166,7
3:00	-18,2	-18,2	-54,6	-30,8	15,4	76,9
4:00	-60,0	-40,0	0,00	83,3	41,7	66,7
17:00	-60,0	10,0	30,0	62,5	-37,5	100,0
21:30	-9,5	23,8	76,2	35,7	21,4	100,0
26:20	11,1	-88,9	33,3	43,8	100,0	100,0
45:10	22,2	-22,2	55,6	21,4	0,0	100,0
48:00	50,0	35,7	78,6	0,0	50,0	100,0

**Tabela 12.22** – Taxas de remoção calculadas para os ensaios realizados com carvão NSAES.

Tempo (h)	NSAES								
	H <sub>2</sub> O			NaCl			PBS		
	10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg
0:00	-52,6	21,0	21,0	23,8	42,9	19,0	55,6	-7,4	48,2
1:00	6,7	66,7	98,0	38,9	98,7	99,6	56,2	89,4	99,6
2:00	72,7	93,2	99,4	60,0	98,7	98,4	74,5	99,2	99,8
3:00	18,2	97,1	99,8	74,3	99,4	99,8	37,5	99,4	99,8
17:00	41,7	99,0	99,8	88,6	99,1	99,8	74,4	99,2	99,8
21:50	25,0	100,0	99,5	90,0	98,6	99,4	73,3	97,2	98,9
26:50	11,1	100,0	99,9	87,9	100,0	100,0	87,3	98,6	100,0
41:17	76,9	100,0	100,0	85,0	100,0	100,0	81,1	99,8	100,0

**Tabela 12.23** – Taxas de remoção calculadas para os ensaios realizados com carvão GAC 830 moído.

Tempo (h)	GAC 830 moído								
	H <sub>2</sub> O			NaCl			PBS		
	10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg	10 mg	50 mg	150 mg
0:00	-10,0	-20,0	-30,0	0,0	28,6	57,1	10,5	-5,3	-52,6
1:00	42,9	21,4	-28,6	-5,6	-27,8	-44,4	23,1	-23,1	-38,5
2:00	13,0	-17,4	-43,5	200,0	75,0	0,0	21,0	-36,8	-68,4
3:00	46,2	30,8	-7,7	58,3	8,3	-50,0	-17,6	-11,8	-5,9
4:00	-78,3	-66,7	-73,3	23,1	0,0	-67,7	-20,0	-13,3	-20,0
20:45	75,0	-25,0	68,8	-11,1	-27,8	-92,8	114,3	0,0	-50,0
23:50	-11,1	-33,3	-22,2	-28,0	-80,0	-95,6	90,9	63,6	-60,0
25:32	233,3	-44,4	-50,0	10,5	-52,6	-97,4	-22,7	-36,4	-86,4
27:00	14,3	-7,1	-28,6	-56,0	-52,0	-96,0	57,1	28,6	-64,3
29:00	16,0	4,0	-16,0	-38,1	-38,1	-99,0	0,0	45,4	-63,6



# *XI Reunión del Grupo Español del Carbón*

*Badajoz, 23-26 de octubre de 2011*



## BACTERIA REMOVAL BY ACTIVATED CARBONS

*Marques, S.<sup>1</sup>, Pais, J.P.<sup>2</sup>, Mestre, A.S.<sup>1</sup>, Dias, R.<sup>2</sup>, Carvalho, A.P.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Departamento de Química e Bioquímica and CQB, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Ed C8, Campo Grande 1749-016 Lisboa, Portugal.*

*Phone: +351217500897 Fax: +351217500088*

*<sup>2</sup>Microbiology and Biotechnology Lab, Center for Biodiversity, Functional & Integrative Genomics, Edifício ICAT, Campo Grande 1749-016 Lisboa, Portugal. Phone:*

*+351217500006 Fax: +351217500172*

*smarques.fcul@gmail.com*

**Keywords:** Activated carbon, e. Coli, removal.

### 1. Introduction

The worldwide demand for fresh water led, in some countries, to the reuse of wastewater which allows the reduction of discharged effluents to the environment and the potential reduction of pressure on existing water resources. This recycling must be done using the best water treatment technologies available since wastewater contains chemicals (organic and inorganic compounds) and bacteria harmful to human health. Activated carbons are one of the technologies used along the water treatment system, to remove small amounts of organic and inorganic pollutants. However, when an activated carbon filter is used, it may also occur adsorption of bacteria present in water and, depending on the properties of the carbon, bacterial growth in the carbon particles can also occur. The textural characteristics of the carbon, the presence of a large variety of functional groups on the carbon surface, and the nature of the mineral matter content of the carbon can favor or disfavor the bacterial adhesion<sup>1</sup>. The antibacterial activity of activated carbons is also very important for application in water purification systems, because the growing of bacteria on the surface of activated carbons spoils the function of the adsorbent and the resulting water may be polluted by bacteria. In general, antibacterial activities are observed with Ag supported activated carbons<sup>2</sup>. The presence of bacteria had also been described to enhance the capacity of activated carbons to absorb heavy metals, such as lead<sup>3</sup>. The aim of this work was to evaluate the potentialities of three activated carbons for bacterial (*Escherichia Coli*) cleanness under different experimental conditions.

### 2. Experimental

Two commercial activated carbons, from Norit, were essayed (GAC830 and NSAES), along with an oxidized sample (NSAES<sub>ox</sub>). Nitrogen and carbon dioxide adsorption isotherms, respectively, at -196 °C and 0 °C, were obtained and the surface chemistry properties were characterized by the determination of the point of zero charge (pH<sub>PZC</sub>). The ash content of the carbons was also determined.

The bacterial cleanness of *Escherichia coli* (K12 MG1655) was estimated thru the study of kinetic parameters obtained by CFU (Colony Forming Units) counting by serial plating technique for solutions containing different: mass ratios of activated carbons with different pore texture and functional groups. Complexity of solution composition, temperature and agitation were also evaluated.

### 3. Results and discussion

The results of textural characterization are presented in Table 1. The activated carbons have well developed microporous structures ( $V_{DR}$  and  $V_{total}$ ) and a significant mesoporous network ( $V_{meso}$ ). The  $\alpha_s$  method reveals that the micropore volume of the carbons is essentially due to the wider micropores ( $V_{super}$ ). So the samples present textural characteristics suitable for the envisaged adsorption processes. Two of the samples - GAC830 and NSAES - have very similar  $pH_{PZC}$  values, and both are basic carbons, while the oxidized sample - NSAES<sub>ox</sub> - has a  $pH_{PZC}$  value considerable lower indicating that the surface chemistry became more acidic.

Table 1. Nanotextural and chemical characteristics of the commercial activated carbons.

Activated carbon	Ash %	$pH_{PZC}$	$A_{BET}$ $m^2 g^{-1}$	$V_{total}^1$ $cm^3 g^{-1}$	$V_{meso}^2$ $cm^3 g^{-1}$	$\alpha_s$ method		
						$V_{\alpha total}$ $cm^3 g^{-1}$	$V_{\alpha ultra}$ $cm^3 g^{-1}$	$V_{\alpha super}$ $cm^3 g^{-1}$
GAC830	6.4	8.9	917	0.52	0.18	0.36	0.04	0.32
NSAES	13.0	8.4	1065	0.70	0.31	0.40	0.00	0.40
NSAES <sub>ox</sub>	-	3.7	856	0.52	0.22	0.36	0.00	0.36

<sup>1</sup> Volume adsorbed at  $p/p^0 = 0.95$ ; <sup>2</sup> Difference between  $V_{total}$  and  $V_{\alpha total}$ .

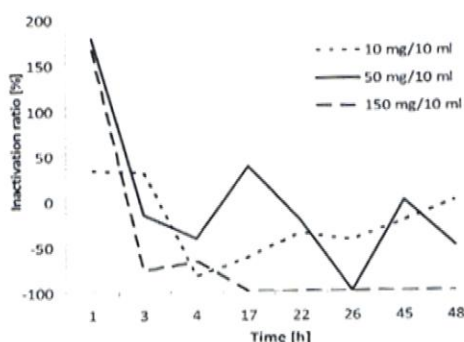


Fig. 1. *E. coli* inactivation ratio vs time for assays with GAC 830 in phosphate buffered saline media.

The results displayed in Fig. 1 show that, in general, after 3 hours of contact time there is a significant decrease of the bacteria detected in solution. The removal increases with the amount of carbon used. The results also show that the complete removal of *E. coli* was obtained only with the highest amount of carbon and after 17 hours of contact time.

### Acknowledgements

This work was supported by FCT (pluriannual programme of CQB). A.S. Mestre thanks Adl for a Post-Doc grant (QREN- 5523-Watercork). The authors thank Salmon & Cia for the supply of carbon samples.

### References

- [1] Moreno-Castilla C. Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solutions. In: Bottani EJ, Tascón JMD, eds. Adsorption by Carbons. Oxford: Elsevier Ltd 2008:653-78.
- [2] Chen C, Liu J, Zeng H. J Mater Sci 2005; 40:6223-6231.
- [3] Rivera-Ultrilla J, Toledo IB, Ferro-García MA, Moreno-Castilla C. J Chem Technol Biotechnol 2001; 76: 1209-1215.

**4th International Conference on Carbons for Energy  
Storage / Conversion and Environment Protection**

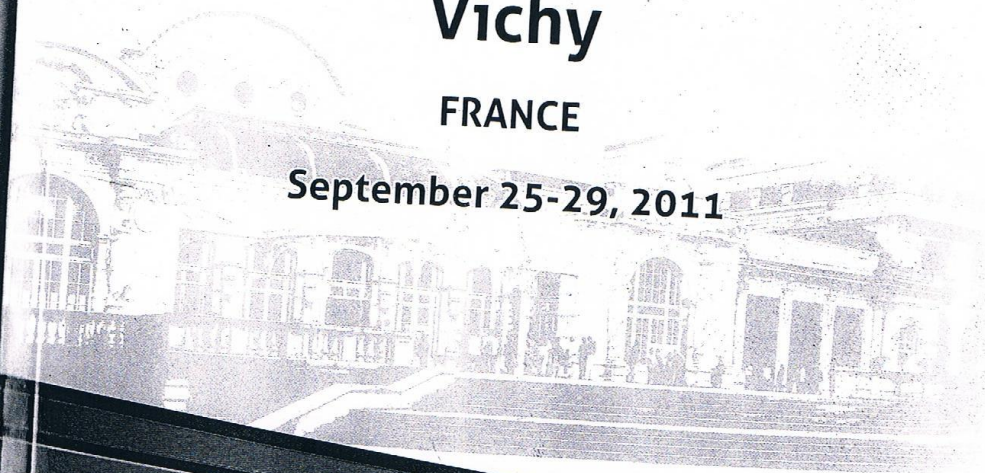


**CESEP'11**

**Vichy**

**FRANCE**

**September 25-29, 2011**



**Book of Abstracts**

## REMOVAL OF CAFFEINE BY ACTIVATED CARBONS

Susana C.R. Marques, Ana S. Mestre, Ana P. Carvalho

Departamento de Química e Bioquímica and CQB, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Ed C8, Campo Grande 1749-016 Lisboa, Portugal. Phone: +351217500897 Fax: +351217500088

asmestre@fc.ul.pt

Caffeine is a pollutant of emergent concern as it has been detected in ambient waters worldwide<sup>1,2</sup>. Besides being a component of popular beverages and food products it is also a constituent of several medicines, i.e. it is used to enhance analgesic effect or to promote diuretic stimulation. Caffeine is probably the most consumed drug in the world, so studies concerning its removal from aqueous media are of fundamental importance.

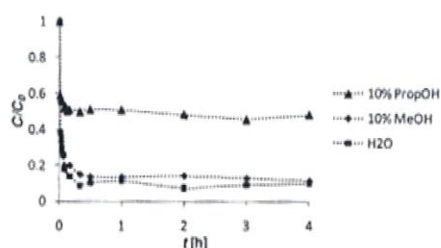


Fig. 1: Kinetic results of caffeine adsorption onto carbon NSAES.

Two commercial activated carbons were assayed (GAC830 and NSAES), along with an oxidised sample of the carbon NSAES (NSAESox) prepared using  $\text{HNO}_3$  (65 %) to evaluate the role of the surface chemistry in caffeine's adsorption process.

Kinetic and equilibrium adsorption assays were performed using solutions of caffeine in different solvents (water, water + 10 % of methanol and water + 10 % of 2-propanol). The kinetic results (exemplified in Figure 1 for NSAES carbon) were adjusted to the pseudo-first and pseudo-second order kinetic models

and also to the interparticle model. In the more favourable case, removal efficiencies of around 90 % were achieved for solutions with an initial concentration of caffeine of 180 ppm. The decrease of the  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  of the carbon, promoted by the oxidation, had a negative effect in the removal efficiency.

Equilibrium isotherms obtained using water and 10 % methanol solution fitted to the Langmuir model while the ones obtained with 10% 2-propanol solution had a better adjust to the Freundlich equation (see the isotherms of sample NSAES presented as an example in Figure 2).

The results shown that the decrease of solvent polarity led to less efficient adsorption processes, namely slower initial adsorption rate, and smaller adsorption capacity. As expected, higher the solubility lower the caffeine affinity towards the activated carbons surface.

The correlation between the liquid phase results and the textural parameters of the carbons, obtained from  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  adsorption, pointed out the importance of a well developed mesopore structure that can, in some extent, reduce the effect of the high solubility of caffeine, particularly when solutions with 10 % of 2-propanol are used.

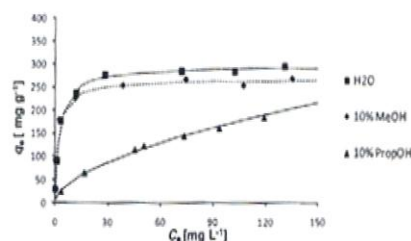


Fig. 2: Equilibrium adsorption results of caffeine adsorption onto NSAES. Symbols correspond to the experimental data, whereas lines represent the fitting to the most adequate theoretical equation (broken lines - Langmuir equation; solid lines - Freundlich equation).

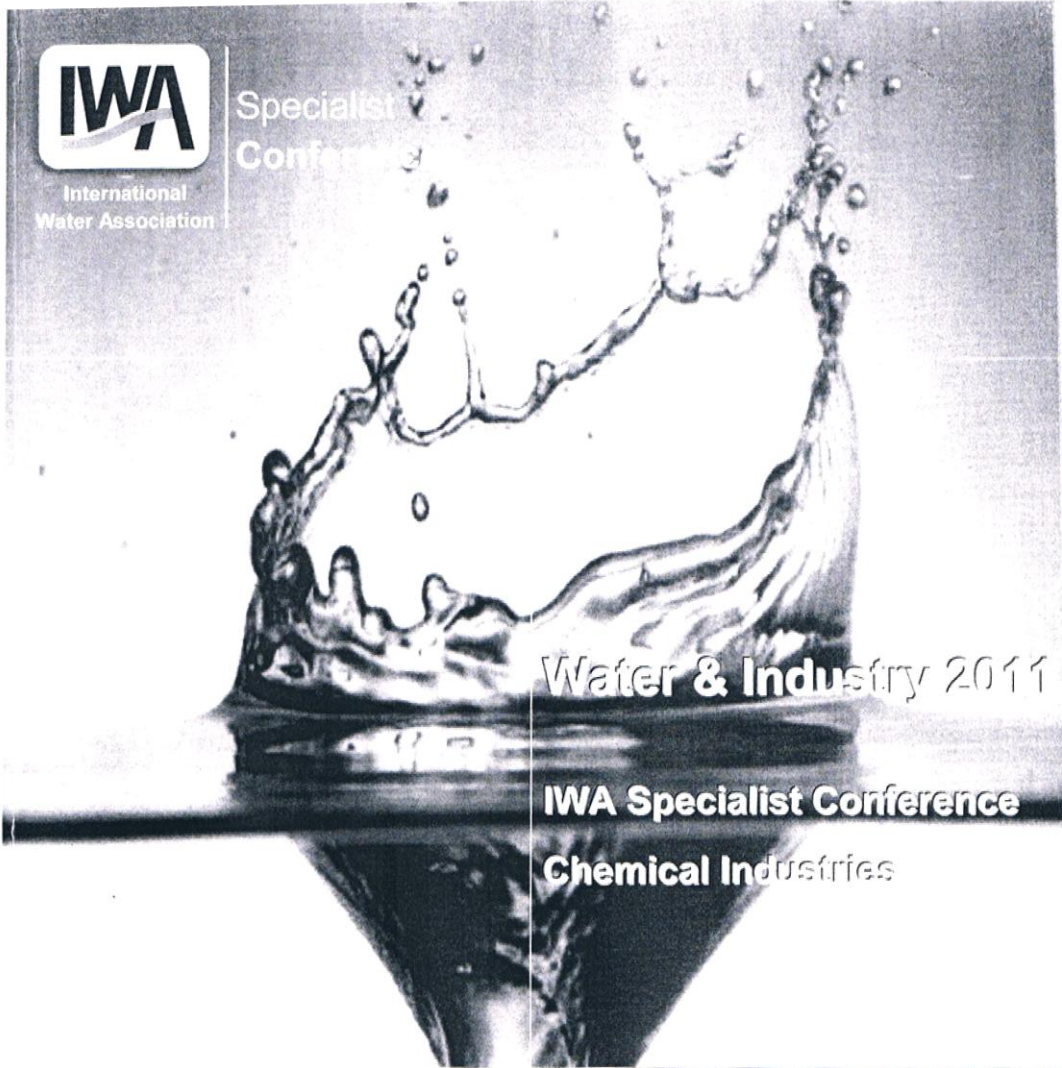
### References:

1. M. Huerta, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 6809-6816.
2. A.Nikolaou, Anal. Bioanal. Chem. 387 (2007) 1225-1234.



International Water Association

Specialist Conference



Water & Industry 2011

IWA Specialist Conference  
Chemical Industries



1 – 4 May 2011

Valladolid, Spain



Universidad de Valladolid



SPECIALIST CONFERENCES

## Poster Session (Rooms Luis de Mercado - Calixto Valverde)

Tuesday May 3<sup>rd</sup> 2011 (14:00 – 15:00)

### PHYSICAL/CHEMICAL TREATMENT

- "Chlorination of some pharmaceuticals and their elimination from water matrices" Benitez FJ, Acero JL, Real FJ and Roldan G
- "The influence of textural and surface properties of carbon adsorbents on the adsorption of amitriptyline from aqueous solution" Ledesma B, Zamora F, Román S, González JF, Kassir AA
- "Combined electrochemical and biological treatment for tetracycline removal" Belkheiri D, Fourcade F, Geneste F, Floner D, Ait- Amar H, Amrane A
- "Adsorption of Rhodamine B on coal fly ash and kaolin from aqueous solution: feasibility of utilizing coal fly ash coupled and kaolin as adsorbent" Wang YR, Chu W, Shen Y
- "Usage of poly(AlCl<sub>3</sub>) for treatment of the model solution imitated the wastewater of plywood plant" Brovkina J, Shulga G, Ozolins J
- "Treatability studies of textile wastewaters by chemical coagulation/flocculation using ferrous sulphate as coagulant" Rodrigues\_CSD, Madeira LMP, Boaventura RAR
- "Simultaneous adsorption of acid blue 25 and Zn<sup>2+</sup> using Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> modified activated carbon" Tovar-Gómez R, Hernández-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A
- "Removal of Ni<sup>2+</sup> ions from water using bone char" Mendoza-Castillo DI, Bonilla-Petriciolet A, Jáuregui-Rincón J, Hernández-Montoya V
- "Effect of organic solvents in the removal of caffeine by commercial activated carbons" Marques SCR, Mestre AS, Carvalho AP
- "Spent catalyst utilization: influence of ultrasonic agitation in the recovery of valuable metals from spent hydroprocessing catalyst by acid leaching" Marafi M, Stanislaus A
- "Application of adsorption/ultrafiltration processes in secondary municipal wastewater for reuse" Teva E, Acero JL, Benitez FJ, Real FJ, Leal AI
- "Biosorption of Cu<sup>2+</sup> and As<sup>3+</sup> from Gold Mine Wastewater using Agricultural Materials: Biosorbents Screening and Isotherm Studies" Acheampong MA, Pereira JPC, Meulepas RJW, Lens PNL
- "Carbonaceous sorbents synthesized from nut shells modified with a calcium solution extracted from egg shell for fluoride removal" Ramírez-Montoya LA, Hernández-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A, Montes-Morán MA
- "Comparative studies on the removal of orthophosphate and pyrophosphate from aqueous solutions using red mud granular adsorbents (RMGA)" Zhao Y, Yue Q, Li Q, Gao B, Yu H
- "Electrocoagulation of drinking water, an alternative to conventional coagulation process" Rey MC, García F, Jiménez J, Rodríguez E, Pérez R, Assiego de Larriva C
- "Adsorption of aqueous organic mercury on thiol-functionalized mesostructured silica" Arsuaga JM, Aguado J, Arencibia A, López MS
- "Study on the residual aluminum speciations in surface water from reservoirs by polyaluminum chloride (PAC) coagulation" Yang Z, Gao B, Yue Q
- "Evaluation of pure iron hydroxide structures on arsenic uptake efficiency" Simeonidis K, Tresintsi S, Mitras M
- "Use of olive stones-based activated carbon as adsorbent for textile wastewater" Berrios M, Siles JA, Martín MA, Martín A
- "Modelling biological Cr(VI) reduction in aquifer microcosm column systems" Molokwane PE, Chirwa EMN
- "Removal of hexavalent chromium from aqueous phase by adsorption using peanut skin in fixed bed: experimental study" Chabani M, Kebir M, Montillet A, Amrane A, Bensmaili A
- "Removal of commercial dyes from aqueous solution by nanofiltration" Escalona J, Bernat X, Stüber F, Fortuny A, Bengoa C, Fabregat A, Font J
- "Improvement of flocculation process in water treatment by using *Moringa oleifera* seeds extract" Beltrán-Heredia J, Sánchez-Martín J
- "*Moringa oleifera* and its implications for water treatment" Beltrán-Heredia J, Sánchez-Martín J, Barrado M, Muñoz A
- "Extending the transport analogy to thickeners design" Rodríguez-López P, Muñoz-Álvarez M, Mahamud-López M, Gutiérrez-Lavin A, Bueno de las Heras JL
- "Use of Boyd model for the study of amitriptyline adsorption kinetics onto chemically modified activated carbons" Román S, Zamora F, Ledesma B, González JF
- "Behavior study of geomaterial barriers in the removed of heavy metals resulting from leaching of solid wastes discharge" Hamoudi S, Hamdi B, Houari M, Chernal S, Kessaissia Z
- "Dissolved air flotation as a secondary treatment of urban wastewater" Falletti L, Milan M, Collareda L
- "Cracking tars in biomass gasification process" Román S, González JF, Engo G, Rayo MC
- "Use of diatomite for the removal of heavy metal from wastewaters" Khelifa N, Chernal S, Hamdi B
- Garrido MA, Sanz O, Echave FJ, Latorre N, Montes M, Monzón A. Optimization of nitrate catalytic reduction in water using Pd-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in a semi-batch reactor