



Tatiana Isabel Mendes Duarte

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Espectroscopia *in situ* no estudo cinético da adsorção de produtos farmacêuticos poluentes em carvões activados

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Francisco Manuel da Silva Lemos,
Professor Catedrático, IST-UTL

Co-orientador: Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da
Fonseca, Professora Doutora, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Doutor Mário Fernando José Eusébio, Professor Auxiliar, FCT-UNL

Arguente: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo, Investigadora Pós-Doc, FCT-UNL

Vogal: Doutor Francisco Manuel da Silva Lemos, Professor Catedrático, IST-UTL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2014

Tatiana Isabel Mendes Duarte

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Espectroscopia *in situ* no estudo cinético
da adsorção de produtos farmacêuticos
poluentes em carvões activados**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Francisco Manuel da Silva Lemos, Professor Catedrático,
IST-UTL

Co-orientador: Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca,
Professora Doutora, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Doutor Mário Fernando José Eusébio, Professor Auxiliar, FCT-UNL
Arguente: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo, Investigadora Pós-Doc, FCT-UNL

Vogal: Doutor Francisco Manuel da Silva Lemos, Professor Catedrático, IST-UTL

Espectroscopia *in situ* no estudo cinético da adsorção de produtos farmacêuticos poluentes em carvões activados

Copyright ®

Tatiana Isabel Mendes Duarte, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou na forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Para a realização desta dissertação e conclusão dos meus estudos académicos tive o apoio e orientação de muitos, aos quais dedico os meus mais sinceros agradecimentos.

Agradeço aos meus orientadores, Professor Doutor Francisco Lemos e Professora Amélia Lemos, pela partilha de conhecimentos, pela disponibilidade, apoio, paciência e simpatia demonstrados durante toda a execução deste trabalho.

À minha co-orientadora Professora Doutora Isabel Fonseca, sem a qual não teria oportunidade de encontrar este tema e poder trabalhar no Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, para além de todo o carinho, apoio e orientação que me deu durante o meu ensino superior.

À direcção do Instituto Superior Técnico, por me concederem a oportunidade de trabalhar neste instituto exemplar e me proporcionar novos desafios e amizades, fora do âmbito familiar da Universidade Nova.

Agradeço também aos meus amigos pelo apoio e paciência que me concederam, nomeadamente, à Nádia Carmo pela sua presença e preciosa amizade desde o 1º dia de faculdade, à Rita Tavares que tive a alegria de conhecer durante a dissertação, ao João Pêcego pela troca de ideias e pela sua inigualável boa disposição, à Gabriella Caldeira e Esmar Souza pela amizade e bons momentos que me proporcionaram.

Por último, mas não menos importante, à minha família e namorado dedico esta última fase do meu percurso académico. Ao meu namorado, David Sousa, pelo seu amor e carinho que me tem dado ao longo destes 4 anos e por me apresentar a sua maravilhosa família. Aos meus queridos pais, Armando e Maria Antónia Duarte, por todo o vosso eterno afecto e apoio, pela transmissão de valores, motivação e investimento que me proporcionaram. E à minha irmã, Tamára Duarte, que demonstrou sempre uma enorme responsabilidade e incansável dedicação por mim, ajudando e motivando-me sempre.

Abstract

The use of activated carbons in removing the pollutant effluents compounds has shown to be an increasingly more economical and efficient process, therefore it is widely used in the treatment and purification of municipal water supplies.

The main objective of this thesis was to apply UV-VIS *in situ* spectroscopic measurements on adsorption in liquid phase process of PPCP's, namely caffeine and paracetamol. In this new approach for measuring and experimental procedure we had to take into account several factors and study their effect during the adsorption process. One of such factors is the presence of activated carbon at the time of measuring the absorbance. Thus measurements were made over time in solutions of activated carbon to determine its interference in the measurement and the reasons for such behavior. It was also found that the shape, the amount and the agitation of activated carbon also influence the results in spectroscopy.

Applying this new method of measuring, it is necessary to adapt the Beer-Lambert law to calculate the concentration of the different species in solution, eliminating the measurement error caused by the presence of activated carbon. Thus, the spectral decomposition method is applied and it appears that only the calculated concentrations of activated carbon does not correspond to the actual concentrations values in solution, its variation only demonstrates the evolution of the interference of the adsorbent in the measurement of absorbance values.

In the kinetic study of the adsorption of the solutes, both a commercial granular and a powdered activated carbon are used. During the adsorption process, the granular carbon shows a lower adsorption rate, probably due to the increased difficulty in accessing the pores caused by the complexity of the structure. However, there was always a complete removal of the solute in this carbon, even with the small amount used in these assays (about 2,5mg).

On caffeine's adsorption study, in carbons from different sources, it was confirmed that the removal efficiency of the solute was proportional to the total pore volume and it was deduced that the speed of adsorption is related to the presence of mesoporosity.

Comparing the efficiency of removal and the adsorption rate of the two solutes by the commercial carbon experiments, it was determined that the adsorption of caffeine is faster. Although the solubility and molecular volume values don't supply a direct explanation for this result, caffeine has a higher affinity with the commercial carbon, suggesting that this adsorbent has textural and chemical features that provide these results.

Finally, a study was carried out to adsorb mixtures of caffeine and paracetamol to verify the hypothesis of competitive adsorption of these solutes. After the tests, it was found that there is no significant competition between caffeine and paracetamol.

Key-words: PPCP's, activated carbon, *in situ* Spectroscopy UV-Vis, Caffeine, Paracetamol, liquid phase adsorption, Decomposition spectral method

Resumo

A utilização dos carvões activados na remoção compostos poluentes dos efluentes urbanos tem demonstrado ser um processo cada vez mais económico e eficaz, sendo por isso muito utilizado no sector de tratamento e purificação de águas de abastecimento.

O principal objectivo desta dissertação foi aplicar espectroscopia UV-Vis *in situ* no processo de adsorção em fase líquida de PPCP's, nomeadamente cafeína e paracetamol. Nesta nova abordagem de medição e procedimento experimental, tiveram de se ter em conta vários factores e estudar o seu efeito durante o processo de adsorção. Um destes factores é a presença do carvão durante a medição da absorvância em espectroscopia. Deste modo, foram realizadas medições ao longo do tempo em soluções de carvão activado para determinar qual a sua interferência na medição e os motivos de tal comportamento. Verificou-se também que a forma, a quantidade e a agitação do carvão também influenciam os resultados de espectroscopia.

Aplicando este novo método de medição, foi necessário adaptar a lei de Lambert-Beer para calcular os valores de concentração das espécies em solução, eliminando o erro na medição, provocado pela presença do carvão. Deste modo, o método de decomposição espectral foi aplicado e verificou-se que apenas as concentrações de carvão calculadas não correspondem aos valores reais em solução, apenas a sua variação demonstra a evolução da interferência do adsorvente na medição dos valores de absorvância.

No estudo cinético de adsorção dos solutos foi usado um carvão comercial tanto em pó como em formato granular. Durante o processo de adsorção em carvão granular verificou-se que a velocidade de adsorção foi menor, provavelmente devido à maior dificuldade de acesso aos poros, provocada pela complexidade da estrutura. Contudo, registou-se sempre uma remoção completa do soluto neste carvão, uma vez que a quantidade mínima possível nestes ensaios de carvão NOG é de 2,5mg, sendo uma quantidade relativamente superior à necessária para remover o soluto completamente da solução.

Num pequeno estudo de adsorção de cafeína em carvões de diferentes origens confirmou-se que a eficiência de remoção do soluto é proporcional ao volume total de poros e deduz-se que a sua velocidade de adsorção está relacionada com a presença de mesoporosidade.

Comparando a eficiência de remoção e a velocidade de adsorção dos dois solutos pelo mesmo carvão, observou-se que a adsorção da cafeína é mais rápida. Apesar dos valores de solubilidade e de volume molecular não justificarem de imediato este resultado, a cafeína tem maior afinidade com o carvão comercial, sugerindo a existência de propriedades químicas e texturais do carvão que levam a estes resultados.

Por último, efectuou-se um estudo de adsorção de misturas para verificar a hipótese de adsorção competitiva entre os solutos. Após a realização dos ensaios verificou-se que não existe competição significativa entre a cafeína e o paracetamol.

Palavras-Chave: PPCP's, Carvão activado, Espectroscopia *in situ* UV-Vis, Cafeína, Paracetamol, Adsorção em fase líquida, Método de decomposição espectral

Índice

Abstract	i
Resumo	iii
Índice	v
Índice de figuras	ix
Índice de tabelas	xv
Abreviaturas	xxi
Capítulo I – Introdução	1
I.1 Objectivos	3
I.2 Revisão bibliográfica	4
I.2.1 Poluição das águas – PPCP's como marcadores de poluição	4
I.2.1.1 Cafeína	5
I.2.1.2 Paracetamol	6
I.2.2 Adsorção de contaminantes em fase líquida em carvões activados	7
I.2.2.1 Carvões activados	7
I.2.2.1.1 Conceito e estrutura do carvão activado	8
I.2.2.1.2 Preparação dos carvões	9
I.2.2.1.3 Técnicas de caracterização de carvões	10
I.2.2.2 Adsorção	13
I.2.2.2.1 Adsorção em fase líquida	13
I.2.2.2.2 Equilíbrio de adsorção	14
I.2.2.2.2.1 Isotérmicas de adsorção	14
I.2.2.2.2.3 Cinéticas de adsorção	16
I.2.3 Métodos analíticos de medição – Espectroscopia UV-Visível	20
I.2.3.1 Definição e conceitos	20
I.2.3.2 Instrumentação	26
I.2.3.2.1 Componentes	26
I.2.3.2.2 Tipos de espectrofotómetros	30
I.2.3.3 Espectroscopia UV-Vis <i>in situ</i>	34
I.2.4 Métodos e modelação	36
I.2.4.1 Método de decomposição espectral	36

I.2.4.2	Modelação com o Programa Spartan 10	37
Capítulo II – Materiais e Métodos		39
II.1	Materiais	41
II.1.1	Fármacos contaminantes	41
II.1.1.1	Cafeína	41
II.1.1.2	Paracetamol	42
II.1.2	Material Adsorvente – Carvão activado	43
II.2	Métodos	44
II.2.1	Quantificação das soluções e o método analítico	44
II.2.2	Efeito da presença do carvão na medição de espectroscopia <i>in situ</i>	45
II.2.3	Cinética de adsorção	46
II.2.3.1	Adsorção de cafeína	46
II.2.3.1.1	Processo de adsorção em carvão activado comercial em pó (NOP)	46
II.2.3.1.2	Processo de adsorção em carvão activado comercial granular (NOG)	47
II.2.3.1.3	Processo de adsorção de cafeína em diferentes tipos de carvão	47
II.2.3.2	Adsorção de paracetamol	47
II.2.3.2.1	Processo de adsorção em carvão activado comercial em pó (NOP)	47
II.2.3.2.2	Processo de adsorção em carvão activado comercial granular (NOG)	47
II.2.3.3	Adsorção de misturas de cafeína e paracetamol	48
II.2.4	Modelação e simulação molecular – SPARTAN	48
Capítulo III – Resultados e Discussão		49
III.1	Resultado para a cafeína	51
III.1.1	Absorção no UV-Vis da cafeína em água	51
III.1.1.1	Rectas de calibração	52
III.1.2	Ensaio de adsorção da cafeína em carvão activado comercial – Norit 1240	53
III.1.2.1	Método de decomposição espectral	56
III.1.2.2	Ensaio com carvão NOP	57
III.1.2.2.1	Estudo da adsorção de diferentes concentrações de cafeína para a mesma quantidade de carvão	59
III.1.2.2.1.1	Modelação da cinética de adsorção	60
III.1.2.2.2	Estudo da adsorção de cafeína a concentração constante para diferentes quantidades de carvão	63
III.1.2.2.2.1	Modelação da cinética de adsorção	65

III.1.2.3	Efeito do tamanho das partículas de carvão	68
III.1.2.4	Ensaio com o Carvão NOG	69
III.1.2.4.1	Modelação cinética de adsorção	72
III.1.3	Ensaio de adsorção da cafeína em tipos diferentes de carvão	75
III.2	Resultado para o Paracetamol	77
III.2.1	Absorção no UV-Vis do paracetamol em água	77
III.2.1.1	Rectas de calibração e espectro padrão	78
III.2.2	Ensaio de adsorção do paracetamol em carvão activado comercial – Norit 1240	79
III.2.2.1	Método de decomposição espectral	80
III.2.2.2	Ensaio com o carvão NOP	81
III.2.2.2.1	Modelação da cinética de adsorção	82
III.2.2.3	Ensaio com o carvão NOG	85
III.2.2.3.1	Modelação cinética de adsorção	87
III.2.3	Comparação dos dados de adsorção entre os dois PPCP's em estudo	89
III.3	Resultados para as misturas de cafeína e paracetamol	91
III.4	Modelação molecular – SPARTAN	94
Capítulo IV – Conclusões Gerais		97
IV.1	Considerações finais	99
IV.2	Perspectivas futuras	100
Bibliografia		101
A.	Anexos	105
	Tabelas dos ensaios de adsorção em fase líquida	107
	Adsorção de cafeína	107
	Adsorção de paracetamol	113
	Adsorção de misturas de cafeína e paracetamol	117

Índice de figuras

Capítulo I

Figura I.1 – Estrutura molecular da cafeína [4].	5
Figura I.2 – Estrutura molecular do paracetamol [10].	6
Figura I.3 – a) Representação esquemática da estrutura porosa de um carvão activado [14], [15]. b) Imagem MEV de um carvão activado [16]. c) Classificação do tamanho do poro segundo a IUPAC [17].	8
Figura I.4 – Efeito do pH na carga da superfície do CA [19].	11
Figura I.5 – Sistema de adsorção e dessorção [18].	13
Figura I.6 – Isotérmicas de adsorção mais comuns para soluções aquosas em CA [13].	14
Figura I.7 – Representação esquemática do processo de adsorção no CA [18].	18
Figura I.8 – Espectro electromagnético em função do seu comprimento de onda (λ) em metros ($1m = 10^9nm$) e da frequência (ν) em Hertz (Hz) [27].	20
Figura I.9 – Representação da onda electromagnética [30].	21
Figura I.10 – Representação das camadas electrónicas de um átomo em função da energia de absorção [31].	22
Figura I.11 – Representação espacial das orbitais ligantes, antiligantes e não ligantes num grupo carbonilo [29].	23
Figura I.12 – Transições electrónicas possíveis na absorção de luz UV-Vis [32].	23
Figura I.13 – Comparação das transições electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ num grupo carbonilo [27], [29].	23
Figura I.14 – Representação dos níveis de transição electrónica (E_0 = estado fundamental e E^* = estado excitado), vibracionais e rotacionais [32].	24
Figura I.15 – Emissão, absorção e transmissão de luz numa amostra em solução, contida numa célula com um determinado percurso óptico l [33].	25
Figura I.16 – Representação linear da equação de Beer [31].	25
Figura I.17 – Esquema geral das componentes principais de um espectrofotómetro de UV-Vis [31].	26
Figura I.18 – Intensidade das fontes de luz UV-Vis em função do λ da luz emitida [31].	27
Figura I.19 – Dispositivos de dispersão da luz num espectrofotómetro: Prisma (a) e uma rede de difracção (b) com o suporte de lentes e espelhos [27], [34].	27
Figura I.20 – Diagrama de um tubo fotomultiplicador [35].	29
Figura I.21 – Detector fotodíodo [27].	29
Figura I.22 – Diagrama esquemático de uma Matriz de Díodos [27].	30
Figura I.23 – Esquema de um espectrofotómetro convencional [27].	30
Figura I.24 – Esquema de um espectrofotómetro de matriz de díodos [27].	31
Figura I.25 – Espectrofotómetro de matriz de díodos (Ocean Optics USB4000). (1) Entrada de luz é conduzida por um cabo de fibra óptica proveniente da sonda ou do compartimento da amostra. (2) A quantidade de luz de entrada é controlada com uma fenda ajustável e por um filtro (3) que restringe o intervalo de λ . A luz filtrada é direccionada por um espelho colimador (4) que foca o feixe de luz para uma rede holográfica de difracção de luz (5). A luz difraccionada é direccionada por um espelho de foco (6) para as lentes colectoras (7) do detector matriz de díodos (8) que converte o sinal óptico em formato digital [36].	32

Figura I.26 – Esquema de um espectrofotómetro de matriz de díodos com configuração de feixe simples e com uma rede de dispersão no corpo do policromador [27].	33
Figura I.27 – Esquema de uma configuração óptica de feixe duplo [27].	33
Figura I.28 – Esquema de uma configuração óptica de feixe duplo usando uma matriz de díodos como detector [27].	34
Figura I.29 – Esquema de configuração óptica de feixe dividido[27]	34

Capítulo II

Figura II.1 – Arranjo atómico da Cafeína apresentando as distâncias interatómicas estimadas de acordo com a modelação realizada com o SPARTAN 10 usando o método semi-empírico PM3	41
Figura II.2 – Arranjo atómico do paracetamol apresentando as distâncias interatómicas estimadas de acordo com a modelação realizada com o SPARTAN 10 usando o método semi-empírico PM3.	42
Figura II.3 – 1) Espectrofotómetro Ocean Optic série USB; 2) TLC 50F - suporte de cuvette de fibra óptica com agitador incorporado da QUANTUM NORTH WEST; 3) computador com o programa Spectra Suite para tratamento e visualização dos dados 4) manta de aquecimento com agitação incorporada da Yellow line; 5) copo de 200ml com a solução; 6) sonda de fibra óptica; 7) Fonte de Luz Deutério- Halogénio da Micropack®; 8) Controlador de agitação e temperatura do suporte da cuvette de fibra óptica QUANTUM NORTHWEST [41].	44
Figura II.4 – 1) - Espectrofotómetro Jasco V-670; 2) controlador de agitação e temperatura; 3) computador com o programa Spectra Suite para tratamento e visualização dos dados	45

Capítulo III

Figura III.1 – a) Espectros de absorção de soluções de cafeína a diferentes concentrações medidas pelo espectrofotómetro JASCO. b) Espectros de absorção de soluções de cafeína a diferentes concentrações medidas pelo espectrofotómetro Ocean Optic.	51
Figura III.2 – Valores da $Abs_{m\acute{a}x}$ em função da concentração da solução de cafeína medidas em células de quartzo de 1cm pelos dois espectrofotómetros: JASCO e Ocean Optic.	52
Figura III.3 – Evolução do espectro de absorção da cafeína ao longo do seu processo de adsorção em fase líquida em carvão activado (C_0 de cafeína de 10ppm e 5 mg de carvão NOG) medido pelo espectrofotómetro Ocean Optic sob agitação e a temperatura ambiente.	53
Figura III.4 – Resultados de espectroscopia <i>in situ</i> na adsorção em fase líquida de cafeína ($C_0=10$ ppm) em 10 mg de CA NOG em solução.	54
Figura III.5 – a) Valores de absorvância em função do λ de uma solução de 25ppm de CA NOP medido numa célula de quartzo de 1cm com um volume de 1,4 ml. b) Valores de absorvância em função do λ de uma solução de 25 ppm de CA NOP medido num copo de vidro de 200ml por uma sonda de espectroscopia.	54
Figura III.6 – Ilustração da acumulação do carvão nas paredes da sonda, realçando a hipótese de acumulação das partículas de carvão dentro da sua cavidade do percurso óptico	55
Figura III.7 – Espectros padrão da Cafeína e do Carvão obtidos pelo método de decomposição espectral	56
Figura III.8 – Espectro de absorção obtido ao longo do processo de adsorção de cafeína ($C_0=10$ ppm) em CA NOP ($[Carvão]=25$ ppm) medido numa célula de quartzo de 1 cm de volume de 1,4 ml.	57

Figura III.9 – Ajuste do modelo de decomposição espectral aos valores experimentais de absorvância obtidos durante o processo de adsorção ($t=0$; $t=32$ e $t=104$ minutos) de cafeína ($C_0=10$ ppm) em CA NOP ($[Carvão]=25$ ppm) medido numa célula de quartzo de 1 cm de volume de 1,4 ml.	58
Figura III.10 – a) Valores de concentração de cafeína ao longo do processo de adsorção, obtidos pelo método de decomposição espectral, para o ensaio realizado com a célula de quartzo, ambos com uma concentração inicial de cafeína $C_0=10$ ppm e com uma concentração de adsorvente NOP em solução de 25ppm. b) Valores de concentração do carvão ao longo do processo de adsorção, obtidos pelo método de decomposição espectral, para o mesmo ensaio realizado.	58
Figura III.11 – a) Valores de concentração de cafeína em função do tempo, obtidos pelo método de decomposição espectral, para os ensaios de adsorção realizados em soluções de diferentes C_0 (5, 10 e 25 ppm), e com a mesma concentração de adsorvente NOP em solução (25 ppm). b) Valores de concentração de carvão, obtidos pelo método de decomposição espectral, para os mesmos ensaios de adsorção realizados.	59
Figura III.12 – a) Cinética de adsorção da cafeína nos ensaios realizados com diferentes C_0 (5, 10, 12,5 e 25ppm) e com a mesma quantidade de adsorvente NOP (25ppm). b) Quantidades de cafeína adsorvidas por g de carvão NOP em função do tempo.	60
Figura III.13 – Correlação entre as quantidades de cafeína, qe (valores experimentais) e qe_{calc} usando os modelos de pseudo primeira e pseudo-segunda ordem para os ensaios de adsorção de soluções de cafeína ($C_0= 5, 10$ e 25ppm) em 25ppm de carvão NOP.	61
Figura III.14 – Ajuste do modelo cinético de adsorção reversível para os ensaios de adsorção de cafeína de C_0 diferentes (5, 10 e 25ppm) em carvão NOP de concentração constante (25ppm).	62
Figura III.15 – a) Valores de concentração de cafeína em função do tempo para os ensaios de adsorção realizados em soluções de $C_0=12,5$ ppm, e com diferentes concentrações de adsorvente NOP em solução (5, 12,5, 25, 40, 80 e 160ppm). b) Valores calculados de concentração de carvão em função do tempo, para os mesmos ensaios de adsorção realizados.	63
Figura III.16 – a) Cinética de adsorção da cafeína nos ensaios realizados com concentração de cafeína idêntica, $C_0=12,5$ ppm, e com diferentes concentrações de adsorvente utilizado em solução, CA NOP (5, 12,5, 25, 40, 80 e 160ppm). b) Valores de quantidade de cafeína adsorvida por g de carvão NOP para cada ensaio realizado.	64
Figura III.17 – Correlação entre as quantidades de cafeína, qe (valores experimentais), e qe_{calc} usando os modelos de pseudo primeira e pseudo-segunda ordem para os ensaios de adsorção de 12,5ppm de cafeína em diferentes quantidades de carvão NOP em solução (5, 12,5, 25, 40, 80 e 160ppm).	65
Figura III.18 – Ajuste do modelo cinético de adsorção reversível para os ensaios de adsorção de cafeína de $C_0=12,5$ ppm em diferentes quantidades de carvão NOP em solução (5, 12,5, 25, 40, 80 e 160ppm).	66
Figura III.19 – Ajuste do modelo cinético de adsorção reversível para os dois conjuntos de ensaios de adsorção de cafeína realizados com o carvão NOP. a) Conjunto de ensaios de adsorção de cafeína de diferentes C_0 (5, 10 e 25ppm) em 25ppm de carvão NOP (0,035mg) b) Conjunto de ensaios de adsorção de cafeína de $C_0=12,5$ ppm em diferentes quantidades de carvão NOP em solução (5, 12,5, 25, 40, 80 e 160ppm).	67
Figura III.20 – Comparação entre os espectros de absorção de solução de cafeína, de C_0 igual a 10 ppm (momento $t=0$), e espectros de absorção de processos de adsorção da mesma solução em 2,5 mg de carvões com formas de agregação diferentes, NOP e NOG, após 6 minutos de contacto.	68

Figura III.21 – Espectro de absorção de um processo de adsorção de cafeína ($C_0=25$ ppm) em 5 mg de carvão NOG, ao longo de 128 minutos de contacto, e o resultado do ajuste do modelo de decomposição espectral (Composição) ao espectro medido.	69
Figura III.22 – a) Valores de concentração de cafeína em função do tempo para os ensaios realizados em soluções de cafeína com diferentes C_0 (10, 12,5 e 25ppm), utilizando 5 mg carvão. b) Valores de concentração de cafeína em função do tempo para os ensaios realizados em soluções de cafeína com diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm), utilizando 10 mg carvão.....	69
Figura III.23 – a) Evolução temporal dos valores de concentração de carvão NOG para os ensaios realizados em soluções de cafeína com diferentes C_0 (10, 12,5 e 25ppm), utilizando 5 mg carvão b) Valores de concentração do carvão NOG para os ensaios realizados em soluções de cafeína com diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm), utilizando 10 mg carvão.	70
Figura III.24 – a) Cinéticas de adsorção para os ensaios de adsorção de soluções de diferentes C_0 de cafeína (10, 12,5 e 25ppm) em 5 mg de carvão NOG. b) Cinéticas de adsorção dos ensaios de adsorção de cafeína de diferentes concentrações (5, 10, 12,5 e 25ppm) em 10 mg de carvão NOG.....	71
Figura III.25 – a) Valores de quantidade de cafeína adsorvida por 5 mg de carvão NOG em função do tempo, para cada ensaio realizado. b) Valores de quantidade de cafeína adsorvida por 10 mg de carvão NOG em função do tempo.	71
Figura III.26 – a) Ajuste do modelo cinético aos ensaios de adsorção de cafeína a diferentes C_0 (10, 12,5, 25ppm), utilizando 5 mg de adsorvente. b) Ajuste do modelo cinético aos ensaios de adsorção de cafeína a diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm), utilizando 10 mg de adsorvente.....	72
Figura III.27 – Resultados cinéticos da adsorção de 12,5ppm de cafeína em 25ppm de carvões NOP, NOG, AZE e SE6 em solução.	75
Figura III.28 – a) Espectros de absorção de soluções de paracetamol a diferentes concentrações medidas pelo espectrofotómetro JASCO. b) Espectros de absorção de soluções de paracetamol a diferentes concentrações medidas pelo espectrofotómetro Ocean Optic.	77
Figura III.29 – Valores de $Abs_{máx}$ em função da concentração da solução de paracetamol medidas em células de quartzo de 1cm pelos dois espectrofotómetros: JASCO e Ocean Optic.	78
Figura III.30 – Evolução do espectro de absorção do paracetamol ao longo do seu processo de adsorção em carvão activado (C_0 de paracetamol de 10ppm e 5 mg de carvão NOG) medido pelo espectrofotómetro Ocean Optic sob agitação e a temperatura ambiente.	79
Figura III.31 – Espectros padrão do paracetamol e do Carvão obtidos pelo método de decomposição espectral.....	80
Figura III.32 – a) Valores de concentração de paracetamol em função do tempo, obtidos pelo método de decomposição espectral, para os ensaios de adsorção realizados em soluções de diferentes C_0 (5 e 25 ppm), e com a mesma concentração de adsorvente NOP em solução (25 ppm). b) Valores de concentração de carvão, obtidos pelo método de decomposição espectral, para os mesmos ensaios de adsorção realizados.	81
Figura III.33 – a) Cinética de adsorção do paracetamol nos ensaios realizados com diferentes C_0 (5 e 25ppm) e com a mesma concentração de adsorvente NOP em solução (25 ppm). b) Quantidades de paracetamol adsorvidas por mg de carvão NOP em função do tempo.	82
Figura III.34 – Correlação entre as quantidades de paracetamol, qe (valores experimentais) e qe_{calc} usando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os ensaios de paracetamol em 25ppm de carvão NOP.	82
Figura III.35 – Ajuste do modelo cinético de adsorção reversível.	83

Figura III.36 – a) Valores de concentração de paracetamol em função do tempo para os ensaios realizados em soluções de paracetamol com diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm), utilizando 5 mg carvão. b) Valores de concentração de paracetamol em função do tempo para os ensaios realizados em soluções de paracetamol com diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm), utilizando 10 mg carvão.....	85
Figura III.37 – a) Evolução temporal dos valores de concentração de carvão NOG em solução (5 mg) para os ensaios de adsorção de diferentes C_0 de paracetamol (5, 10, 12,5 e 25ppm). b) Valores de concentração do carvão NOG em função do tempo (10 mg) para os ensaios de adsorção de diferentes C_0 de paracetamol (5, 10, 12,5 e 25ppm).	86
Figura III.38 – a) Cinéticas de adsorção para os ensaios de adsorção de soluções de diferentes C_0 de paracetamol (5, 10, 12,5, 25ppm) em 5 mg de carvão NOG. b) Cinéticas de adsorção dos ensaios de adsorção de paracetamol de diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm) em 10 mg de carvão NOG.....	86
Figura III.39 – a) Valores de quantidade de paracetamol adsorvida por 5 mg de carvão NOG em função do tempo, para cada ensaio realizado. b) Quantidade de paracetamol adsorvida por 10 mg de carvão NOG em função do tempo.	87
Figura III.40 – a) Ajuste do modelo cinético aos ensaios de adsorção de paracetamol a diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm), utilizando 5 mg de adsorvente. b) Ajuste do modelo cinético aos ensaios de adsorção de cafeína a diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm), utilizando 10 mg de adsorvente.....	87
Figura III.41 – Comparação das eficiências de remoção dos ensaios de adsorção de cafeína e paracetamol de C_0 igual a 5 e 25 ppm, para a mesma quantidade de carvão NOP.	89
Figura III.42 – Representação gráfica dos espectros de quatro misturas de cafeína e paracetamol. Cada mistura possui diferentes concentrações de solutos e os seus espectros são comparados com os espectros das soluções individuais de cafeína e de paracetamol.....	91
Figura III.43 – Espectros de absorção em função do tempo dos ensaios de adsorção da mesma mistura, contendo C_0 de 12,5ppm de cafeína e C_0 de 12,5ppm de paracetamol, em quantidades de adsorvente NOG diferentes, 10 mg (a), 5 mg (b) e 2,5 mg (c).....	92
Figura III.44 – Evolução do espectro de absorção da mistura de cafeína e paracetamol ao longo do seu processo de adsorção em carvão activado (C_0 de cafeína e paracetamol de 12,5ppm e 10 mg de carvão NOG), medido pelo espectrofotómetro Ocean Optic sob agitação e a temperatura ambiente.	93
Figura III.45 – Evolução das concentrações dos solutos presentes na mistura em função do tempo para cada ensaio realizado com 2,5, 5 e 10 mg de adsorvente.	93
Figura III.46 – Imagem dos parâmetros do cálculo do modelo utilizados pelo programa SPARTAN.....	94

Anexos

Figura A.1 – Espectros das soluções usadas para traçar a recta de calibração e o espectro padrão da cafeína em água destilada, usando uma célula de quartzo de percurso óptico de 1cm e medido pelo espectrofotómetro Ocean Optic.....	107
Figura A.2 – Espectros das soluções usadas para traçar o espectro padrão do carvão em água destilada, usando uma célula de quartzo de percurso óptico de 1cm e medido pelo espectrofotómetro Ocean Optic.	107

Figura A.3 – Espectros das soluções usadas para traçar a recta de calibração e o espectro padrão do paracetamol em água destilada, usando uma célula de quartzo de percurso óptico de 1cm e medido pelo espectrofotómetro Ocean Optic.113

Índice de tabelas

Capítulo I

Tabela I.1 – Quantidades representativas de PPCP's nos sistemas aquíferos [2]	4
Tabela I.2 – Tipos de materiais de células de espectrofotómetros UV-Vis [34]	28

Capítulo II

Tabela II.1 – Principais propriedades físico-químicas da cafeína [39].	41
Tabela II.2 – Principais propriedades físico-químicas do paracetamol[40].	42
Tabela II.3 – Dados obtidos de caracterização textural dos carvões em estudo, onde $A_{\text{específica}}$ é a área superficial específica determinada pelo método de BET; V_{total} é o volume poroso total; V_{micro} corresponde ao volume total de microporos e pH_{PZC} é o valor do ponto de carga zero dos seguintes carvões.	43

Capítulo III

Tabela III.1 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de cafeína, usadas no processo de adsorção em 25ppm de carvão NOP, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,\text{Modelo}}$), onde <i>Erro2</i> representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado.....	60
Tabela III.2 – Parâmetros da cinética de pseudo-segunda ordem da adsorção de soluções de cafeína de diferentes C_0 em 25ppm de carvão NOP. O parâmetro k_{p2} e a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, t_{12} é o tempo de meia vida do CA utilizado, qe_{calc} e Ce_{calc} são, respectivamente, a quantidade de cafeína adsorvida e a concentração que permanece em solução no equilíbrio. re é a eficiência de remoção do CA em estudo.	61
Tabela III.3 – Avaliação da aplicação do modelo cinético de adsorção reversível, comparando os valores de C_0 das soluções de cafeína, usadas no processo de adsorção em 25ppm de carvão NOP, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,\text{Modelo}}$), onde <i>Erro2</i> representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado e R^2 representa o coeficiente de correlação do ajuste.	62
Tabela III.4 – Parâmetros do modelo cinético de adsorção reversível relativos ao processo de adsorção de cafeína de diferentes C_0 (5, 10 e 25ppm) para a mesma quantidade de carvão NOP em solução (25ppm), onde k_1 – constante cinética de reacção directa (adsorção da cafeína no CA); k_{-1} – constante cinética da reacção inversa (dessorção da cafeína pelo CA), C_m é a quantidade de massa de soluto máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de CA utilizado.....	62
Tabela III.5 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de 12,5ppm de cafeína, usadas no processo de adsorção em diferentes quantidades de carvão NOP em solução (5, 12,5, 25, 40, 80,160), com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,\text{Modelo}}$), onde <i>Erro2</i> representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado.	64
Tabela III.6 – Parâmetros da cinética de pseudo-segunda ordem da adsorção de cafeína pelo carvão NOP, para as amostras de soluções de cafeína de diferentes C_0 . O parâmetro k_{p2} e a	

constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, t_{12} é o tempo de meia vida do CA utilizado, $q_{e,calc}$ e $C_{e,calc}$ são, respectivamente, a quantidade de cafeína adsorvida e a concentração que permanece em solução no equilíbrio. Re é a eficiência de remoção do CA em estudo.65

Tabela III.7 - Avaliação da aplicação do modelo cinético de adsorção reversível, comparando os valores de C_0 das soluções de 12,5ppm de cafeína, usadas no processo de adsorção em diferentes quantidades de carvão NOP (5, 12,5, 25, 40, 80, 160ppm) em solução, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $Erro2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado e R^2 representa o coeficiente de correlação do ajuste.....66

Tabela III.8 – Parâmetros do modelo cinético de adsorção reversível para a adsorção de 12,5ppm de cafeína em soluções de carvão NOP de diferentes quantidades (5, 12,5, 25, 40, 80, 160ppm) em solução, onde: k_1 – constante cinética de reacção directa (adsorção da cafeína no CA); k_{-1} – constante cinética da reacção inversa (dessorção da cafeína pelo CA), C_m é a quantidade de massa de soluto máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de CA utilizado.....66

Tabela III.9 – Avaliação da aplicação do modelo cinético de adsorção reversível nos dois conjuntos de ensaios em carvão NOP, comparando os valores de C_0 das soluções de cafeína, usadas no processo de adsorção em carvão NOP, com os valores de C_0 calculados pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $Erro2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado e R^2 representa o coeficiente de correlação do ajuste. Parâmetros do modelo cinético de adsorção reversível para o conjunto de ensaios de adsorção em carvão NOP, onde: k_1 – constante cinética de reacção directa (adsorção da cafeína no CA); k_{-1} – constante cinética da reacção inversa (dessorção da cafeína pelo CA), C_m é a quantidade de massa de soluto máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de CA utilizado.67

Tabela III.10 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de cafeína, usadas no processo de adsorção em carvão NOG, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $Erro2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado.70

Tabela III.11 – Avaliação da aplicação do modelo cinético de adsorção reversível, comparando os valores de C_0 das soluções de cafeína, usadas no processo de adsorção em carvão NOG em solução, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $Erro2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado e R^2 representa o coeficiente de correlação do ajuste.73

Tabela III.12 – Parâmetros do modelo cinético de adsorção reversível para os ensaios de adsorção de cafeína em carvão NOG, onde: k_1 – constante cinética de reacção directa (adsorção da cafeína no CA); k_{-1} – constante cinética da reacção inversa (dessorção da cafeína pelo CA), C_m é a quantidade de massa de soluto máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de CA utilizado.....73

Tabela III.13 – Coeficientes de correlação dos ajustes dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem aos ensaios de adsorção da cafeína para os diferentes carvões estudados75

Tabela III.14 – Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem da adsorção de cafeína para as amostras de carvão: NOP, NOG, SE6 e AZE. Onde k_{p2} é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida, $q_{e,cal}$ e $C_{e,cal}$ são a quantidade de cafeína adsorvida e a concentração que permanece na solução no equilíbrio e re é a eficiência de remoção.76

Tabela III.15 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de paracetamol, usadas no processo de adsorção em 25ppm de carvão NOP, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde <i>Erro2</i> representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado	81
Tabela III.16 – Parâmetros da cinética de pseudo-segunda ordem da adsorção de paracetamol pelo carvão NOP, para as soluções de paracetamol de diferentes C_0 . O parâmetro k_{p2} e a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, t_{12} é o tempo de meia vida do CA utilizado, $qe_{,calc}$ e $Ce_{,calc}$ são, respectivamente, a quantidade de paracetamol adsorvida e a concentração que permanece em solução no equilíbrio. re é a eficiência de remoção do CA em estudo.	82
Tabela III.17 – Avaliação da aplicação do modelo cinético de adsorção reversível, comparando os valores de C_0 das soluções de paracetamol, usadas no processo de adsorção em 25ppm de carvão NOP em solução, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde <i>Erro2</i> representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado e R^2 representa o coeficiente de correlação do modelo aplicado no ensaio.	83
Tabela III.18 – Parâmetros do modelo cinético de adsorção reversível do processo de adsorção de paracetamol em 25ppm de carvão NOP, onde: k_1 – constante cinética de reacção directa (adsorção da paracetamol no CA); k_{-1} – constante cinética da reacção inversa (dessorção da paracetamol pelo CA), C_m é a quantidade de massa de soluto máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de CA utilizado.	84
Tabela III.19 – Avaliação da aplicação do método de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de paracetamol, usadas no processo de adsorção em carvão NOG, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde <i>Erro2</i> representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado.....	85
Tabela III.20 – Avaliação da aplicação do modelo cinético de adsorção reversível, comparando os valores de C_0 das soluções de paracetamol, usadas no processo de adsorção em carvão NOG em solução, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde <i>Erro2</i> representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado e R^2 é o coeficiente de correlação do ajuste do modelo.	87
Tabela III.21 – Parâmetros do modelo cinético de adsorção reversível do processo de adsorção de paracetamol em carvão NOG, onde: k_1 – constante cinética de reacção directa (adsorção da cafeína no CA); k_{-1} – constante cinética da reacção inversa (dessorção da cafeína pelo CA), C_m é a quantidade de massa de soluto máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de CA utilizado.	88
Tabela III.22 – Parâmetros cinéticos do modelo reversível calculados para todos os ensaios efectuados de adsorção de cafeína e paracetamol, onde o ensaio que usa o carvão NOP* refere-se ao estudo de adsorção de cafeína de diferentes C_0 em 25ppm de carvão NOP enquanto o ensaio NOP** determina o estudo de adsorção de 12,5ppm de cafeína em diferentes quantidades de carvão.	89
Tabela III.23 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de cafeína e paracetamol, usadas na produção de soluções de misturas, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde <i>Erro2</i> representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado.....	91
Tabela III.24 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de misturas, usadas no processo de adsorção de misturas em carvão	

NOG, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde *Erro2* representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado.....92

Tabela III.25 – Propriedades da cafeína e do paracetamol calculados pelo programa SPARTAN94

Tabela III.26 – Representação das densidades electrónicas, das HOMO e LUMO das moléculas de cafeína e paracetamol calculadas pelo modelo SPARTAN95

Tabela III.27 – Representação dos espectros de absorção de UV-Vis e dos espectros de vibração IR de cafeína e paracetamol, ambos calculados pelo programa SPARTAN.96

Anexos

Tabela A.1 – Valores de concentração de cafeína, calculados pelo método de decomposição espectral, e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão (q_t) calculadas ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção de cafeína em 25ppm de CA NOP em solução107

Tabela A.2 – valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de cafeína em 25ppm de carvão NOP108

Tabela A.4 – Valores de concentração de cafeína calculados pelo método de decomposição espectral e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão (q_t) calculadas ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção de 12,5ppm de cafeína em soluções com diferentes quantidades de adsorvente NOP108

Tabela A.5 – valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de 12,5ppm de cafeína em soluções com diferentes quantidades de carvão NOP.....109

Tabela A.6 – Valores de concentração de cafeína calculados pelo método de decomposição espectral e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção de cafeína em 5 mg de carvão NOG109

Tabela A.7 – Valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de cafeína em 5mg de carvão NOG110

Tabela A.8 – Valores de concentração de cafeína calculados pelo método de decomposição espectral e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção de cafeína em 10 mg de carvão NOG110

Tabela A.9 – valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de cafeína em 10mg de carvão NOG.....111

Tabela A.10 – Valores de concentração de cafeína calculados pelo método de decomposição espectral e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão (q_t) calculadas ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção de 12,5ppm de cafeína em 25ppm de diferentes tipos de carvão.....111

Tabela A.11 – Valores de concentração de paracetamol calculados pelo método de decomposição espectral e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão (q_t) calculadas ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção de em 25ppm de carvão NOP.....113

Tabela A.12 – Valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de paracetamol em 25ppm de carvão NOP114

Tabela A.13 – Valores de concentração de paracetamol calculados pelo método de decomposição espectral e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão (q_t) calculadas ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção em 5mg de carvão NOG114

Tabela A.14 – Valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de paracetamol em 5mg de carvão NOG	115
Tabela A.15 – Valores de concentração de paracetamol calculados pelo método de decomposição espectral e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão (q_t) calculadas ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção em 10 mg de carvão NOG	115
Tabela A.16 – Valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de paracetamol em 10mg de carvão NOG	116
Tabela A.17 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de cafeína e paracetamol, usadas na produção de soluções de misturas, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde <i>Erro2</i> representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado.....	117
Tabela A.18 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de misturas, usadas no processo de adsorção de misturas em carvão NOG, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde <i>Erro2</i> representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado.....	117
Tabela A.19 – Valores de concentração de cafeína e paracetamol calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de misturas em carvão NOG.	118

Abreviaturas

ppm	- Partes por milhão (=mg.L ⁻¹)
ppb	- Partes por bilião
CA	- Carvão activado
PAC	-“Powder Activated Carbon” – carvão activado em pó
GAC	-“Granular Activated Carbon” – carvão activado granular
IUPAC	-“International Union of Pure and Applied Chemistry” – União Internacional de Química Pura e Aplicada
PPCPs	- Pharmaceuticals and Personal Care Products” – Produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs).
EPA	- Environmental Protection Agency
NOP	- Carvão activado comercial NORIT em pó
NOG	- Carvão activado comercial NORIT granular
AZE	- Carvão activado de caroços de azeitonas
SE6	- Carvão activado da Seleude 6
MEV	- Microscopia electrónica de varrimento
DSC	- Calorimetria diferencial de varrimento
BET	- Brunauer, Emmet e Teller
DR	- Dubinin-Radushkevich
TG	- Termogravimetria
TPD	- Dessorção térmica programada
q_t	- Quantidade adsorvida de soluto no tempo t
C_0	- Concentração inicial de soluto em solução
C_t	- Concentração de soluto no tempo t
C_e	- Concentração de soluto em solução no equilíbrio
V	- Volume de solução
W	- Massa de CA utilizada
k_{p1}	- Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
q_e	- Quantidade adsorvida de soluto no equilíbrio
k_{p2}	- Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
h	- Velocidade de adsorção inicial do modelo de pseudo-segunda ordem
$t_{\frac{1}{2}}$	- Tempo de meia vida do CA
t	- Tempo
T	- Temperatura
ΔH	- Variação de entalpia
ΔG	- Variação da energia livre de Gibbs
ΔS	- Variação de entropia
Re	- Eficiência de remoção
R^2	- Coeficiente de correlação
pH_{pzc}	- pH no ponto de carga zero
$C_{e,cacl}$	- Concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio calculada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem
$q_{e,cacl}$	- Quantidade de soluto adsorvida por mg de adsorvente no equilíbrio calculada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem
V_{total}	- Volume poroso total
$A_{especifica}$	- Area superficial especifica determinada pelo método de BET, área superficial aparente ou área de BET
V_{micro}	- Volume total de microporos
λ	- Comprimento de onda
ε	- Coeficiente de extinção

Espectroscopia *in situ* no estudo cinético da adsorção de produtos farmacêuticos poluentes em carvões activados

ν	- Frequência
A	- Absorvância (Abs)
l	- Espessura do percurso óptico
c	- Velocidade da luz no vácuo
E	- Energia
h	- Constante de Plank
I_0	- Intensidade da luz incidente
I	- Intensidade da luz transmitida
K_{p2}	- Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
h	- Velocidade de adsorção inicial do modelo de pseudo-segunda ordem
K_F	- Coeficiente de adsorção de Freundlich
K_L	- Constante de Langmuir
n_F	- Expoente de Freundlich
q_m	- Capacidade de adsorção na monocamada por massa de adsorvente
k_1	- Constante cinética da reacção directa (adsorção) do modelo cinético da adsorção reversível
k_{-1}	- Constante cinética da reacção inversão (dessorção) do modelo cinético da adsorção reversível
$[A]$	- Concentração de soluto
C_m	- Capacidade máxima de adsorção do soluto

Capítulo I — *Introdução*

I.1 Objectivos

A temática deste trabalho focou-se no problema ambiental relativo à contaminação das águas por compostos farmacêuticos poluentes, nomeadamente os PPCP's. Da vasta gama destes componentes químicos contaminantes, escolheu-se a cafeína e o paracetamol devido à sua presença em inúmeras fontes de água potável, tendo por isso um forte impacto na saúde pública. Tanto a cafeína como o paracetamol são compostos antropogénicos considerados como marcadores de poluição aquática devido à contaminação dos aquíferos com os efluentes urbanos. Deste modo é aplicado o uso de CA (carvão activado) na remoção destes compostos em água.

O objectivo principal do trabalho realizado consistiu na avaliação da implementação do método de espectroscopia UV-Vis *in situ* num processo de adsorção em fase líquida em carvão activado. Nesta avaliação é observada também o efeito da presença e do tamanho de grão do adsorvente durante o processo de adsorção, medido por espectroscopia UV-vis. Para tal, são utilizados carvões activados comerciais idênticos excepto na sua granulometria (NOP e NOG) no estudo cinético de adsorção da cafeína e do paracetamol.

Uma pequena abordagem sobre a forma como a caracterização química e textural do carvão afecta o processo de adsorção é realizada neste trabalho, incluindo um pequeno ensaio de adsorção de misturas para verificar se existe uma adsorção competitiva entre os dois solutos em estudo.

I.2 Revisão bibliográfica

I.2.1 Poluição das águas – PPCP's como marcadores de poluição

A evolução e desenvolvimento tecnológico da Humanidade têm contribuído de forma exagerada no aumento do tamanho da sua pegada ecológica. No entanto, a sua consciencialização da importância da sustentabilidade ecológica leva ao desenvolvimento de soluções que diminuem o impacto dos poluentes de origem da actividade humana (industrial, agrícola, etc.). Estes compostos poluentes são conhecidos por poluentes emergentes e incluem compostos provenientes de produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs).

Segundo a EPA, os PPCPs englobam qualquer produto usado para fins de saúde, cosmético ou agronómico (medicamentos, fragrâncias, cosméticos, medicamentos veterinários, etc.) A maior parte dos PPCPs usados eventualmente acabam por introduzir-se nos sistemas aquíferos por desperdício ou excreção, uma vez que grande parte destes compostos não são totalmente absorvidos pelo organismo [1].

Na Tabela I.1, encontram-se exemplos de PPCPs encontrados com frequência em correntes aquíferas:

Tabela I.1 – Quantidades representativas de PPCP's nos sistemas aquíferos [2]

% de Nascentes contaminadas no qual o contaminante foi encontrado	Concentração das Substâncias representativas encontradas (ppb)
89% Esteróides	Colestrol (0.83), Coprostanol (esteróide fecal) (0.88)
81% Medicamentos sem prescrição	Paracetamol (0.11), Cafeína (0.081) , ibuprofeno (0.2), cotinina (metabólito da nicotina) (0.05)
74% Repelente de insectos	DEET (0.06)
66% Desinfectantes	Fenol (0.04), triclosano (0.14)
48% Antibióticos	Metabolito de Eritromicina (0.1), ciprofloxacina (0.02), sulfametoxazole (0.15)
37% Hormonas reprodutivas	17-alfa-etinil estradiol (0.073) (pílula), estrona (0.027)
32% Medicamentos de prescrição médica	Codeína (0.012), dehidronifedipina (0.012), diltiazem (0.021) fluoxetina (0.012)
27% Fragrâncias	Acetofenona (0.15)

I.2.1.1 Cafeína

A cafeína, $C_8H_{10}N_4O_2$, cujo nome IUPAC é 1,3,7-trimetil-1H-purino-2,6(3H,7H)-diona, é um composto orgânico pertencente à família química dos pseudoalcalóides, nomeadamente, ao grupo das metil-xantinas. O seu peso molecular é de 194,19 g/mol com as seguintes proporções: 49,48% de carbono, 28,85% de azoto, 16,48% de oxigénio e 5,19% de hidrogénio [3]. A sua densidade é de 1,23, tendo uma estrutura molecular representada na Figura I.1:

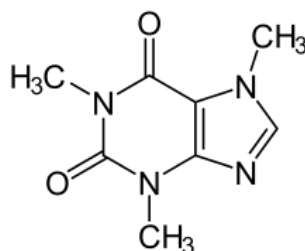


Figura I.1 – Estrutura molecular da cafeína [4].

O ponto de fusão da cafeína é de 238°C (460°F) e tem um ponto de ebulição de 178°C (352°F), o que faz com que este composto sublime. A sua auto-ignição ocorre a uma temperatura de 925°C (1697°F) [3] e a sua solubilidade em água à temperatura ambiente (25°C) é de 18,7 g.L⁻¹.

Este composto caracteriza-se fisicamente como um pó branco cristalino, com sabor amargo e inodoro. Quanto à compatibilidade, a cafeína é incompatível com ácidos e bases fortes, água com cloro e com fortes oxidantes.

Em relação à reactividade, considera-se que a cafeína é estável em condições normais de temperatura e pressão.

A cafeína é classificada como um composto farmacêutico que actua como estimulante cardíaco, cerebral, respiratório e ainda como diurético, aumentando também o efeito analgésico de diversos medicamentos [3].

Devido à sua presença numa grande variedade de alimentos e bebidas, a cafeína é considerada, a nível mundial, o estimulante mais consumido [5]. Como consequência, a cafeína é habitualmente detectada em influentes e efluentes de ETARs, tendo sido considerada um possível marcador de poluição de águas superficiais por águas residuais domésticas [6], [7].

I.2.1.2 Paracetamol

O paracetamol é um medicamento largamente usado hoje em dia, com propriedades analgésicas, anti-inflamatórias e antipiréticas. Apesar de ser uma droga relativamente segura, possui um certo grau de risco para o fígado e a sua dose letal é de 10 a 15 gramas para um ser adulto [8].

Em termos de propriedades físicas, o paracetamol apresenta uma estrutura molecular (Figura I.2) com a seguinte fórmula: $C_8H_9NO_2$ e com o respectivo peso molecular de 151,16 g/mol[9].

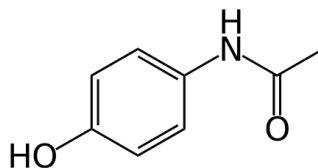


Figura I.2 – Estrutura molecular do paracetamol [10].

A sua aparência macroscópica caracteriza-se como um pó branco cristalino. O nome definido pela IUPAC é N-(4-hidroxifenil)etanamida, no entanto este composto também é conhecido pelo nome comum de acetaminofeno.[9]. A sua solubilidade em água a temperatura ambiente (25°C) é de 14 g. L⁻¹.

I.2.2 Adsorção de contaminantes em fase líquida em carvões activados

I.2.2.1 Carvões activados

Em termos cronológicos, o uso do carvão como adsorvente teve o seu primeiro registo no mundo antigo, sendo usado pelos egípcios na remoção de odores, doenças intestinais e até mesmo para preservar os mortos (3750 A.C) [11].

Em 400 A.C., os hindus antigos e os Fenícios usavam o carvão para purificar a sua água devido às suas propriedades anti-sépticas. Os Fenícios eram conhecidos pela carbonização de barris para armazenar água nas suas longas travessias marítimas, prática muito utilizada por inúmeros outros marinheiros, incluindo Cristóvão Colombo até ao fim do século XVII [11].

Duas figuras mais importantes na história da medicina, Hipócrates (50 D.C) e Claudius Galeno (2 D.C) utilizaram o carvão para vários propósitos medicinais.

No início do século XVIII, o carvão era bastante utilizado pela comunidade científica da altura para fins industriais e medicinais. Em 1773, o químico Carl Wilhelm Scheele quantificou, pela primeira vez, o poder de adsorção do carvão, medindo o volume de gases adsorvido pelo material. Em 1776, Lowitz realizou as primeiras experiências que comprovaram que o carvão poderia ser usado na descoloração de soluções, observando, assim, as suas propriedades na adsorção em fase líquida. Contudo, uma das maiores descobertas neste período, que revolucionou a indústria do açúcar, ocorreu em 1794, quando uma empresa de refinação de açúcar inglesa descobriu que poderia utilizar o carvão como agente de descoloração no processo, tornando o seu produto mais atractivo. Passada uma década, toda a Europa utilizava o carvão para descolorar o açúcar. Este desenvolvimento gerou uma grande evolução na experimentação do carvão activado.

No século XIX, o carvão continuou a ter grande importância, especialmente na medicina. Depois do desenvolvimento do primeiro processo de activação do carvão, em 1820, o carvão tornou-se reconhecido como um antídoto para venenos e problemas intestinais. Em 1883, Gabriel Bertrand, um químico francês, comprovou o valor do carvão no tratamento de venenos, ingerindo arsénico misturado em carvão.

Em 1862, Frederick Lipscombe, incitou a comercialização do carvão activado, usando-o como material de purificação de água potável. Após 19 anos, o Físico alemão Heinrich Kayser, estabeleceu o conceito de adsorção para descrever a capacidade do carvão na absorção de gases.

No início do século XX, o carvão activado foi produzido à escala industrial pela primeira vez e durante a 1ª Guerra Mundial o carvão activado foi usado em máscaras de gás, levando à produção de carvão granulado em grande escala.

Hoje em dia, as aplicações do carvão activado são inúmeras e em contínuo crescimento. Pode ser encontrado na área da saúde e sector industrial, particularmente na refinação do milho e do açúcar, adsorção de gases, limpezas a seco, produtos farmacêuticos, remoção de óleos e gorduras, produção de bebidas alcoólicas, etc. No entanto, o sector de mercado com maior peso na utilização do carvão activado encontra-se o processo de tratamento e purificação de águas de abastecimento [11], [12].

I.2.2.1.1 Conceito e estrutura do carvão activado

O carvão activado (CA), no seu sentido amplo, é um termo que inclui uma vasta gama de materiais à base de carbono amorfos que apresentam um elevado grau de porosidade e uma extensa área superficial intraparticular [12]. Os CAs apresentam uma estrutura microcristalina não grafítica que contribui para a capacidade de possuir uma estrutura interna de poros acessível ao exterior e bem desenvolvida [13]. Para além disso, os CAs contêm, por vezes, outros elementos atómicos tais como o hidrogénio, azoto enxofre e oxigénio, na forma de grupos funcionais na superfície do CA. Estes heteroátomos, são provenientes da matéria-prima do carvão ou agregam-se à superfície do carvão durante a sua activação e/ou durante outros procedimentos de preparação. A área superficial, as dimensões dos poros e a sua distribuição dependem da matéria-prima e das condições de preparação do CA [13].

Devido à sua versatilidade nas aplicações, o CA tem obtido diversas formas e composições, tais como a forma granular (GAC), em pó (PAC) e fibras. A forma granular está associada a aplicações que necessitem de uma área superficial intra-particular grande e de poros estreitos; a forma em pó é utilizada pelos seus tamanhos de poro elevados e pequena área superficial intra-particular. As fibras têm uma grande área de superfície e contêm comparativamente uma maior percentagem de poros mais largos [12].

Em termos estruturais, o CA apresenta uma porosidade interna comparável a uma distribuição de túneis com bifurcações de canais de proporções cada vez menores (Figura I.3).

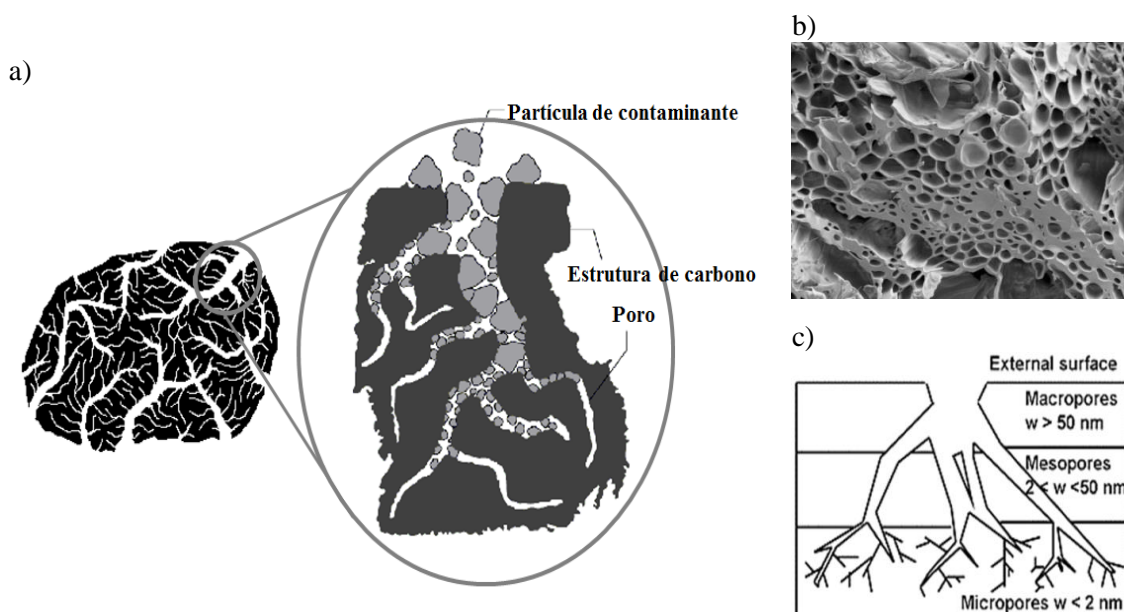


Figura I.3 – a) Representação esquemática da estrutura porosa de um carvão activado [14], [15]. b) Imagem MEV de um carvão activado [16]. c) Classificação do tamanho do poro segundo a IUPAC [17].

Segundo a IUPAC, os poros são classificados de acordo com o seu tamanho, existindo assim 3 grupos de acordo com a sua largura, w (diâmetro de um poro cilíndrico ou largura de uma fenda), ilustrado na Figura I.3-c [12], [18]:

- Microporos: possuem dimensões moleculares de larguras menores de 2nm. Estes poros podem ser divididos ainda por supermicroporos, com w entre 0,7 - 2 nm, e ultramicroporos com w inferior a 0,7 nm. Esta categoria de poros constitui a maior parte

da área interna dos CAs, contribuindo maioritariamente na capacidade de adsorção dos CAs.

- Mesoporos: as suas dimensões estão compreendidas entre 2 a 50 nm. São também designados por poros de transição pois permitem que o adsorvato seja conduzido até aos microporos, através da condensação capilar do adsorvato.
- Macroporos: com w superior a 50 nm não são considerados importantes no processo de adsorção devido à sua reduzida existência na área superficial do CA. Apenas actuam como túneis de transporte para as partículas de adsorvato serem conduzidas até aos meso e microporos.

I.2.2.1.2 Preparação dos carvões

Qualquer tipo de material com elevado conteúdo de carbono e pobre em componentes inorgânicos pode ser usado para a formação de carvões activados. Materiais como a madeira, cascas de coco, carvão vegetal, etc., podem ser usados na sua produção, sendo por isso que os carvões tenham a vantagem de possuírem uma vasta disponibilidade de matérias-primas. Os principais critérios de escolha destes materiais precursores é segundo os seguintes factores [19]:

- Quantidade de matéria inorgânica (conteúdo de cinzas)
- Elevado conteúdo em carbono
- Disponibilidade e de baixo custo
- Baixa degradação
- A aplicação final do CA

As propriedades finais do CA dependem essencialmente da matéria-prima usada e do procedimento de activação [20], [21]. E dependendo destas características desejadas, pode ser necessário efectuar um pré-tratamento do material precursor, para remover quaisquer impurezas ou reduzir o teor de matéria inorgânica, lavando o material com água ou ácido. A pré-oxidação do material precursor é um outro pré-tratamento que cria ligações intercruzadas na estrutura do material, prevenindo a liquefacção do material durante a 1ª etapa de preparação do CA, a carbonização [18]. A preparação do CA é usualmente efectuada pela conjugação de processos de carbonização e activação.

A carbonização ou a pirólise da matéria consiste na decomposição térmica do material precursor a temperaturas entre os 500 a 900°C, eliminando as espécies voláteis e produzindo uma estrutura de carbono porosa primária. Nesta fase ocorre a formação predominante de macroporos, tendo o CA uma porosidade pouco desenvolvida e uma área superficial reduzida. Deste modo, o carbonizado é processado numa segunda etapa, a activação, para que haja a formação dos microporos [21]. A activação é efectuada normalmente com temperaturas acima dos 700°C e pode ser de dois tipos:

- Activação física: O precursor carbonizado desenvolve uma estrutura porosa com uma maior área superficial durante um tratamento térmico (700-1000°C) sob uma atmosfera gasosa oxidante, como CO₂, ar atmosférico, Vapor de água, etc.
- Activação química: O precursor é impregnado por um agente químico activante (ácido nítrico, ácido fosfórico, hidróxido de sódio, etc.) durante um tratamento térmico (400-1000°C). Contudo, este processo necessita de uma lavagem cuidadosa para remover todo o agente activante e os resíduos de reacção.

Em termos comparativos, a activação química possui vantagens em relação à activação física, nomeadamente nas suas temperaturas de activação mais baixas, maiores rendimentos de processo e áreas superficiais e maior controlo e manutenção da distribuição das dimensões dos poros, conseguindo-se obter amostras fundamentalmente microporosas. No entanto a sua desvantagem encontra-se no passo adicional de lavagem e remoção do agente activador no processo de preparação dos CAs [21].

Ao longo da utilização do CA, a sua capacidade de adsorção vai diminuindo até chegar ao ponto de saturação completa. Como o processo de adsorção é essencialmente um mecanismo físico, é possível reverter o processo e proceder à dessorção dos compostos da superfície do carvão e reutilizá-lo em novas aplicações. Este processo de regeneração pode ser por via térmica, química ou biológica com recurso de vapor de água, solventes e fluidos supercríticos. Para além de economizar a utilização do carvão é também possível recuperar o composto adsorvido que tenha algum valor económico. Esta regeneração nem sempre é viável, pois o custo de produção do carvão é relativamente baixo, podendo ser inferior ao custo do processo de regeneração em causa. Para além desta desvantagem, o processo ainda possui perdas de massa e não é totalmente eficaz na remoção do soluto adsorvido, no entanto continua a ser utilizada essencialmente em CAs granulares [18].

I.2.2.1.3 Técnicas de caracterização de carvões

O comportamento do CA durante o processo de adsorção é moldado, essencialmente, pela sua estrutura física e química. Os parâmetros que definem a estrutura física são principalmente a área superficial, volume poroso e distribuição do tamanho de poros. A natureza química da estrutura é determinada pela composição química da superfície exposta, ou seja, a presença de heteroátomos que levam à formação de complexos activos responsáveis pela interacção entre as moléculas de soluto e de adsorvente.

- Caracterização da estrutura porosa dos CAs:

A estrutura porosa dos CAs pode ser muito versátil, podendo apresentar diferentes acessibilidades, tamanhos, formas, e distribuições de tamanho de poros. Deste modo, as suas técnicas de caracterização devem ser escolhidas tendo em conta estes parâmetros. As técnicas que podem ser usadas são: a adsorção de gases, porosimetria de mercúrio, entalpias de adsorção, calorimetria diferencial de varrimento (DSC), dispersão de raios X de baixo ângulo e de neutrões, microscopia electrónica de transmissão de resolução elevada, entre outras [18].

O método mais comum de caracterização é a adsorção de gases, geralmente azoto, à sua temperatura de ebulição (-196°C), onde são obtidas isotérmicas de adsorção que, por sua vez, são interpretados por diferentes modelos matemáticos (BET, DR, Langmuir, Freundlich, DRS) para a determinação dos parâmetros texturais [18].

- Caracterização da química da superfície dos CAs:

Os CAs apresentam à sua superfície heteroátomos que podem ter origem na sua matéria-prima (precursor), no procedimento de activação ou num pós-tratamento. Apesar de estarem em quantidade reduzida, comparativamente aos átomos de carbono, estes grupos superficiais podem

afectar as propriedades dos CAs e, conseqüentemente, o seu desempenho no processo de adsorção [18].

O oxigénio é o heteroátomo que mais influência a aplicação do CA, pois forma grupos funcionais com o hidrogénio. Assim, estes grupos carbono-oxigénio podem tornar o CA de carácter ácido, neutro ou alcalino [20].

A formação destes grupos funcionais carbono-oxigénio do CA não são exclusivamente por reacção com o oxigénio, podendo ser o produto resultante de combinações reaccionais com gases (ex: O_3 , N_2O , NO , CO_2) ou soluções oxidantes (ex: HNO_3 , H_2O_2). A temperatura à qual o carvão é exposto ao oxigénio determina o carácter anfotérico dos grupos funcionais. A temperaturas entre os 200 e os 700°C os grupos funcionais apresentam características ácidas, enquanto que a temperaturas fora deste intervalo (<200°C e >700°C) apresentam carácter alcalino [20], [21].

A superfície dos CAs pode ser caracterizada por inúmeras técnicas, no entanto as mais comuns encontradas na bibliografia são o ponto de carga zero (pHpzc) e análise térmica.

○ Ponto de carga zero – pHpzc:

Em aplicações em fase líquida, as propriedades da superfície do carvão são influenciadas pelo valor de pH da solução, caso o carvão possua um carácter anfotérico [20]. Em termos de adsorção do soluto, esta pode influenciada pela repulsão ou atracção electrostática quando ambos, soluto e superfície do carvão, possuem uma carga electrostática [19].

Na superfície do CA, os grupos funcionais de carácter ácido, tais como ácidos carboxílicos (-COOH), fenóis (-OH), podem ser desprotonados a pH de solução elevados, libertando prótons (H^+) e obtendo uma carga total negativa. Estes centros comportam-se assim como ácidos tipos de Bronsted. Uma carga superficial positiva pode ser atribuída aos grupos funcionais alcalinos, como as aminas (-NH₂), que sofrem protonação a pH baixos, comportando-se como centros básicos de Lewis. (Figura I.4) Este carácter anfotérico da superfície do CA é determinado através da medição de uma solução de CA em suspensão aquosa.

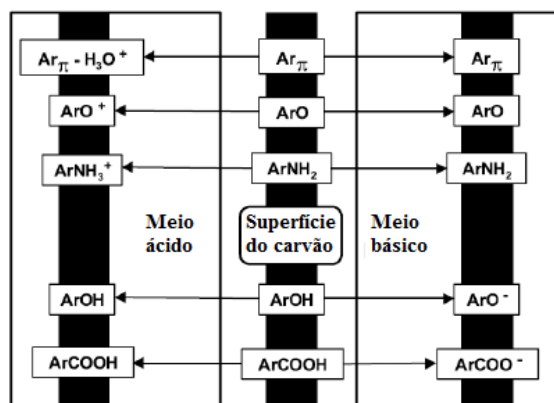


Figura I.4 – Efeito do pH na carga da superfície do CA [19].

O valor de pH ao qual a carga superficial do CA é nula, denomina-se por ponto de carga zero (pHpzc). Este valor corresponde ao momento em que a concentração de centros activos protonados é igual à concentração de centros activos desprotonados. Deste modo, conclui-se que

a superfície está carregada positivamente quando o pH da solução é inferior a pH_{pzc} e negativamente quando $pH > pH_{pzc}$. Relacionando a acidez do soluto no processo de adsorção, é possível assumir que para valores de pH superiores ao do pK_a do soluto, este encontra-se dissociado e a sua adsorção na forma ionizada depende da carga superficial do CA. Caso o $pH < pK_a$ do soluto, este é adsorvido na sua forma não ionizada, e a sua adsorção não depende da carga superficial do CA.

O valor de pH_{pzc} é também um indicador do estado de oxidação da superfície, pois permite observar um aumento da acidez da superfície após tratamentos de modificação. O processo de oxidação gera um aumento da quantidade de grupos funcionais ácidos à superfície do CA, provocando um aumento da carga superficial negativa quando o CA é submerso numa solução aquosa. Como tal, o seu pH_{pzc} será menor comparativamente ao do CA antes do processo de oxidação [18].

- Análise térmica:

Os grupos funcionais contendo oxigénio no CA acima de temperaturas de $200^{\circ}C$ deixam de ser estáveis e decompõem-se em dióxido e monóxido de carbono, em atmosfera inerte. É por este motivo que a análise térmica por termogravimetria é usada para estudar o tipo de complexos de oxigénio presentes na superfície do CA. Esta técnica tem como base a determinação da variação de massa da amostra de CA em função da temperatura.

As curvas termogravimétricas (TG) (massa da amostra em função da temperatura) fornecem informação relativamente à estabilidade térmica e composição da amostra inicial, dos seus compostos intermediários e do resíduo, caso houver (cinzas). Estas curvas representam, tipicamente, um processo de perda de massa, de onde se consegue determinar a temperatura inicial de decomposição, T_i , a qual a termobalança começa a detectar variações de massa, e a temperatura final de decomposição, T_f , à qual a variação de massa é máxima. O intervalo de reacção deste processo é determinado pelo intervalo entre estas duas temperaturas de decomposição [20].

A dessorção térmica programada (TPD) é uma técnica apropriada para a caracterização de superfícies. O termograma ou espectro de dessorção é a representação da dessorção em função da temperatura, sendo esta a primeira derivada de uma curva de TG.

É possível caracterizar os grupos funcionais de CAs considerando que um tratamento térmico em atmosfera inerte dá lugar a diferentes reacções de decomposição dos grupos funcionais. Conhecendo previamente o comportamento de grupos funcionais conhecidos em reacções de decomposição térmica (ex: reacções de descarboxilação), é possível comparar os gases e os intervalos de temperaturas aos quais ocorreram reacções de decomposição em amostras de CA em TG, cuja superfície possui grupos funcionais desconhecidos. Desta forma, é possível quantificar e identificar a natureza dos grupos funcionais, podendo relacionar os diferentes intervalos de temperatura e a amplitude dos mesmos com a natureza do grupo funcional e a sua interacção com outros grupos funcionais [20].

I.2.2.2 Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico onde uma espécie química (adsorvato), em fase líquida ou gasosa, é vinculado à superfície do material adsorvente, ou seja, ocorre a acumulação da substância na interface do material adsorvente [13]. O processo de adsorção pode ser reversível e o processo de remoção do adsorvato da superfície do material denomina-se por dessorção.

A adsorção é um processo espontâneo, logo há uma diminuição de energia livre superficial do sistema, $\Delta G < 0$. No entanto $\Delta S < 0$, pois as moléculas de adsorvato só podem deslocar-se sobre a superfície. Deste modo, com $\Delta G < 0$ e $\Delta S < 0$, sendo que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, então $\Delta H < 0$, isto é o processo de adsorção é exotérmico. Como consequência, a quantidade de gás ou líquido adsorvido no equilíbrio diminui com o aumento de temperatura [21].

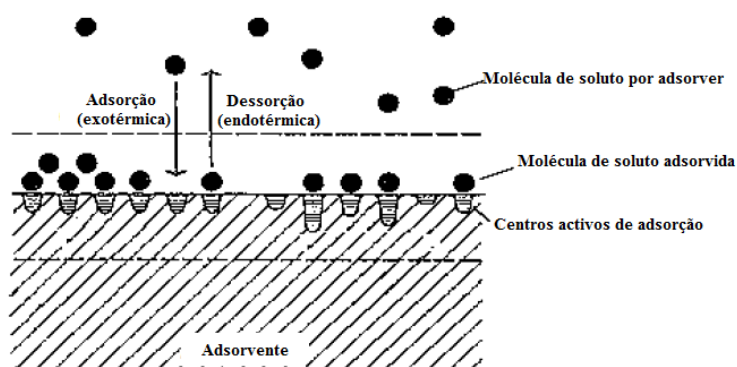


Figura I.5 – Sistema de adsorção e dessorção [18].

A força motriz responsável pelo deslocamento do soluto, entre as fases, é a diferença de concentrações entre a solução e a superfície do adsorvente. Deste modo, com o soluto a depositar-se na superfície do adsorvente, a eficiência de adsorção é maior quanto maior for esta superfície, ou seja, o poder de adsorção do CA reflecte-se na sua estrutura porosa altamente desenvolvida [13]. Contudo, a sua capacidade de adsorção em fase líquida é também influenciada por outros factores, tais como: a natureza da estrutura porosa, conteúdo de cinzas, a presença e o tipo de grupos funcionais na superfície, a natureza do soluto e do seu solvente [20].

O processo de adsorção pode ser classificado como adsorção física ou adsorção química, consoante o tipo de interacções existentes entre as moléculas de soluto e o material adsorvente.

A adsorção física é caracterizada por ser rápida, não-específica e reversível. Ocorre a nível superficial, onde as moléculas de adsorvato ficam retidas na superfície do adsorvente por forças fracas de van der Waals. Por outro lado, a adsorção química é específica, limitada a uma monocamada e envolve forças de ligação químicas, mais fortes, caracterizadas pela partilha de um electrão entre o adsorvato e adsorvente [13]. Em particular, a adsorção em CA é quase sempre física.

I.2.2.2.1 Adsorção em fase líquida

A adsorção na fase líquida procede-se da mesma forma que na fase gasosa, com a única diferença de possuir uma maior simplicidade no seu método experimental, pois não existem

variações de volume. No entanto, existe a hipótese de ocorrer uma adsorção competitiva entre o solvente e o soluto [21]

A capacidade de adsorção dos CAs em fase líquida pode ser influenciada por diversos factores: natureza física e química do adsorvente, a sua estrutura porosa, conteúdo de cinzas, grupos funcionais, da natureza do soluto, o seu pka, a presença e o tipo de grupos funcionais, polaridade, peso molecular e dimensões, das propriedades da solução, tais como pH e força iónica [20].

I.2.2.2.2 Equilíbrio de adsorção

A adsorção é um processo dinâmico onde o soluto é, continuamente, adsorvido e desorvido do CA. Quando a velocidade de adsorção é igual à velocidade de desorção, o sistema encontra-se em equilíbrio. Mantendo a temperatura constante durante este processo, a representação deste equilíbrio em função da concentração em fase fluida é denominada por isotérmica de adsorção [18].

I.2.2.2.1 Isotérmicas de adsorção

No caso da interface sólido-líquido, durante a adsorção ocorre o enriquecimento do soluto na superfície do adsorvente sólido à custa do empobrecimento do soluto em solução. À medida que o soluto é adsorvido, a sua velocidade de adsorção vai diminuindo até atingir um equilíbrio. Este equilíbrio é dinâmico e característico para cada sistema de adsorção, sendo afectado pelos factores já descritos anteriormente (estrutura molecular, tamanho da partícula de soluto, o tipo de material adsorvente, pH da solução, força iónica, tempo de contacto, a temperatura, etc.).

A isotérmica de adsorção em fase líquida corresponde à quantidade de soluto adsorvido em equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (q_e) em função da concentração de soluto em equilíbrio na solução (C_e), quando realizado a temperatura constante. As isotérmicas são normalmente realizadas para determinar a capacidade dos carvões na adsorção de determinadas moléculas, verificando qual o CA mais apropriado para a aplicação em causa [13].

Nos processos de adsorção com o CA, os tipos de isotérmicas que normalmente são encontrados encontram-se exemplificados na Figura I.6.

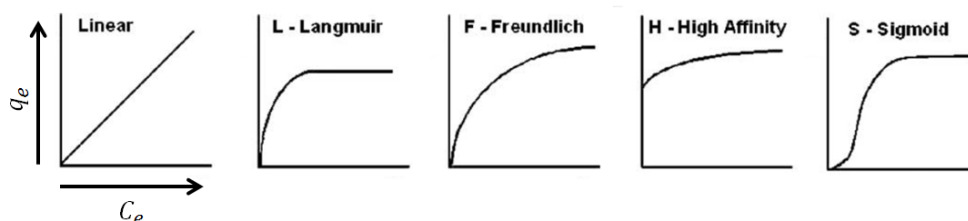


Figura I.6 – Isotérmicas de adsorção mais comuns para soluções aquosas em CA [13].

As isotérmicas lineares são pouco comuns na adsorção com carvões mas são encontradas na parte inicial de todas as isotérmicas em superfícies homogéneas. A isotérmica de Langmuir (L) ocorre mais frequentemente, mesmo quando as premissas teóricas de Langmuir não são

satisfeitas. A isotérmica de Freundlich (F) é característica de superfícies heterogéneas e é o tipo de isotérmica de adsorção mais frequente entre processos de adsorção em CAs. A isotérmica de elevada afinidade (H) é caracterizada pela sua inclinação inicial acentuada seguida por um pseudo patamar. Finalmente, a isotérmica tipo sigmóide (S) é obtida quando existe uma atracção moderada entre o soluto e o solvente, existindo uma forte competição pelos centros activos [13].

Existem muitos modelos matemáticos para descrever e interpretar as isotérmicas de adsorção. No entanto, neste trabalho apenas os modelos matemáticos de Langmuir e de Freundlich são abordados.

Isotérmica de Langmuir:

As premissas teóricas que regem este modelo são essencialmente as seguintes: a adsorção ocorre em centros activos específicos no adsorvente e a sua energia de adsorção é igual para todos os centros específicos. Cada centro activo é ocupado por uma só molécula de soluto e não existem interacções entre as moléculas adsorvidas em locais adjacentes. A representação matemática deste modelo, descreve-se na seguinte Equação 1.

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$$

Equação 1

Onde K_L e q_m são, respectivamente, a constante de Langmuir e a capacidade de adsorção na momocamada por massa de adsorvente, C_e é a concentração de equilíbrio da solução e q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente. A constante de langmuir pode ser entendida como uma medida de afinidade entre o adsorvente e o soluto, estando relacionada com a variação de energia livre do processo de adsorção. Efectuando a linearização da Equação 1, obtendo-se a seguinte expressão:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{1}{q_m} \times C_e$$

Equação 2

Desta forma, a partir do declive e da ordenada na origem da representação gráfica desta equação linear, obtém-se os valores de K_L e q_m . A aplicação deste modelo em dados experimentais apresenta bons ajustes em soluções de concentrações relativamente elevadas [13], [21], [22].

Isotérmica de Freundlich:

Este modelo empírico é proposto para adsorventes com superfícies heterogéneas, resumindo-se a um expressão matemática (Equação 3) que considera o aumento da concentração do soluto adsorvido é proporcional à concentração inicial de soluto na solução.

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n_F}}$$

Equação 3

Onde de K_F é o coeficiente de adsorção de Freundlinch, relacionado com a capacidade do adsorvente, q_e é a quantidade de soluto no equilíbrio adsorvido por unidade de massa, C_e é a concentração de soluto na solução em equilíbrio, enquanto que de n_F é uma constante do equilíbrio de adsorção. Efectuando também a linearização da Equação 3, obtém-se a Equação 4 e calculam-se os valores de de K_L e n_F [13], [21], [22].

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \times \ln(C_e)$$

Equação 4

I.2.2.2.3 Cinéticas de adsorção

Para ser possível expressar a capacidade de adsorção do CA em fase líquida, em termos quantitativos, é efectuado um estudo cinético. Neste estudo é necessário distinguir as etapas existentes durante o processo global de adsorção deste material sólido com elevada área superficial. As etapas deste mecanismo são realizadas da seguinte ordem:

- Transferência de massa – deslocamento das moléculas do soluto existente em solução até à superfície externa do adsorvente;
- Difusão intra-partícula – difusão das moléculas de soluto pelos poros do adsorvente até aos centros activos de adsorção;
- Adsorção – ocorre finalmente a adsorção das moléculas de soluto na superfície dos poros internos do adsorvente.

O passo de transferência de massa pode ser avaliado pelo cálculo da constante de velocidade de transferência de massa externa (k_s). Este valor é obtido através da linearização dos instantes iniciais do gráfico C/C_0 vs tempo [22].

Em termos cinéticos, a etapa mais rápida no processo global é a adsorção, chegando de forma quase instantânea ao equilíbrio. Deste modo, os únicos factores limitantes na velocidade do processo global de adsorção são o transporte de massa externo e a difusão intra-partícula, caso os factores anteriormente descritos não influenciem a adsorção.

A análise das cinéticas de adsorção em fase líquida dos CAs pode ser efectuada com base em diversos modelos cinéticos referidos na bibliografia [23] – [26]. Neste estudo foram considerados três: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem, modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo cinético de adsorção reversível.

Para ajustar qualquer um dos modelos, foi calculada primeiramente a quantidade de soluto adsorvida no tempo t , através da seguinte equação:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} \times V$$

Equação 5

Onde q_t é a quantidade de soluto adsorvido no tempo t , C_0 é a concentração inicial de soluto existente em solução, C_t é a concentração de soluto no tempo t , V é o volume de solução de soluto e W a massa de CA utilizado [13], [18], [21], [22].

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Este modelo cinético foi proposto por Lagergren (1898) e tem por base a adsorção de um soluto em fase líquida num adsorvente sólido, em particular na adsorção de ácido oxálico e malónico em carvão. Este modelo é aplicado em muitos sistemas de adsorção sólido-líquido.

A equação deste modelo considera que a força motriz é a diferença entre a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvido num determinado tempo t , de modo que a velocidade de adsorção é determinada pela seguinte Equação 6.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1} \times (q_e - q_t)$$

Equação 6

Onde k_{p1} é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, q_t é a quantidade de soluto adsorvido no tempo t e q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio. Integrando a Equação 2 para as condições fronteira: $q_t = 0$ quando $t = 0$ e $q_t = q_t$ quando $t = t$, obtém-se a Equação 7.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_{p1} \times t$$

Equação 7

Efectuada a linearização e representando $\ln(q_e - q_t)$ em função de t , obtém-se os valores do declive e da ordenada na origem que, por sua vez, são utilizados para determinar os valores da constante de velocidade deste modelo k_{p1} e a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio q_e [13], [21], [22].

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Este modelo foi proposto por Ho e McKay (1999) e considera que a força motriz do processo é o quadrado da diferença de concentrações proposta por Lagergren. A sua equação é a seguinte:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2} \times (q_e - q_t)^2$$

Equação 8

Onde k_{p2} é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, q_t e q_e são, respectivamente, a quantidade de soluto adsorvido no tempo t e no equilíbrio. Integrando a Equação 8 para as condições fronteira $q_t = 0$ quando $t = 0$ e $q_t = q_t$ quando $t = t$, obtém-se a seguinte Equação 9.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2} \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t$$

Equação 9

Representando graficamente esta equação linear de $\frac{t}{q_t}$ em função de t , os seus valores do declive e da ordenada na origem são usados para calcular os valores da constante de velocidade deste modelo e o valor de q_e . O produto $k_{p2} \times q_e^2$ pode ser representado pela letra h que simboliza a velocidade de adsorção inicial no CA [13], [21], [22], [24].

O tempo de meia vida do CA, $t_{\frac{1}{2}}$, corresponde ao tempo de adsorção de metade da quantidade de adsorvato total que é adsorvido até chegar ao equilíbrio. Este valor também pode ser considerado como uma medida de velocidade de adsorção do CA. O tempo de meia vida é calculado a partir da seguinte Equação 10.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_{p2} \times q_e}$$

Equação 10

Esta equação é obtida pelo rearranjo da Equação 9, considerando $t = t_{\frac{1}{2}}$ quando $q_t = \frac{q_e}{2}$.

Modelo cinético de adsorção reversível

Para este modelo a adsorção em CA é considerada como uma reacção de 1ª ordem reversível baseada no esquema representado na Figura I.7 e pelos balanços de massa resultantes, representados nas Equação 11.

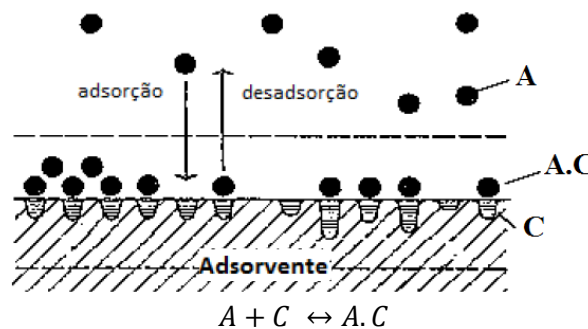


Figura I.7 – Representação esquemática do processo de adsorção no CA [18].

$$-M \times \frac{dq_{AC}}{dt} = V \times \frac{d[A]}{dt} = -[k_1 \times [A] \times (C_m - q_{AC}) - k_{-1} \times q_{AC}] \times M$$

Equação 11

Onde A corresponde ao soluto em solução, C define-se como o centro activo do carvão ao qual o soluto se adsorve, criando um complexo $A.C$ (soluto adsorvido). Nos balanços de massa definem-se, respectivamente, as variações de concentração de soluto em solução ($[A]$) e de quantidade de soluto adsorvida no carvão q_{AC} . Os parâmetros k_1 e k_{-1} são respectivamente as

constantes cinéticas da reacção directa (adsorção) e inversa (dessorção) e C_m é a capacidade total de adsorção do carvão.

Usando o método de Euler para resolver os balanços de massa das espécies relevantes (A e A.C), o modelo é ajustado aos resultados experimentais usando o método do erro quadrado. A concentração inicial do soluto adsorvido (A.C) foi considerado 0 e k_1 , k_{-1} , C_m e C_0 do soluto presente na solução foram usados como parâmetros de ajuste do modelo.

I.2.3 Métodos analíticos de medição – Espectroscopia UV-Visível

I.2.3.1 Definição e conceitos

A espectroscopia faz parte de uma classe de métodos analíticos que se baseiam na interação da matéria com a energia radiante. Existe uma vasta diversidade de tipos de espectroscopia, consoante a grandeza física medida e pelo tipo de processo pelo qual a radiação interage com a amostra analisada. Quando ocorre interação entre a radiação e matéria pode provocar processos de reflexão, dispersão, absorção, fosforescência/fluorescência (absorção e remissão) e reacção fotoquímica (absorção e quebra de ligações). Particularmente, neste trabalho é utilizado o método de espectroscopia UV-Vis, técnica de absorção que correlaciona a quantidade de radiação electromagnética absorvida pela matéria, em função de um comprimento de onda (λ) da radiação incidente [27], [28].

Entre a vasta diversidade de técnicas analíticas, a espectroscopia UV-Vis é vista hoje em dia como uma das técnicas mais simples, económicas e mais comuns.

Espectro electromagnético

As radiações ultravioletas (UV) e visíveis estão compreendidas numa pequena parte do espectro electromagnético, o qual inclui também outras formas de radiação, tais como: as ondas rádio, os infravermelhos, raios gama, etc. (Figura I.8).

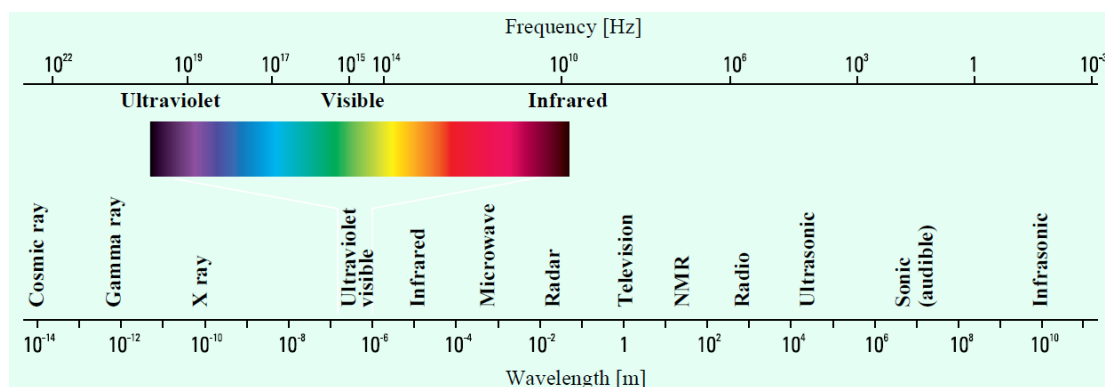


Figura I.8 – Espectro electromagnético em função do seu comprimento de onda (λ) em metros ($1m = 10^9nm$) e da frequência (ν) em Hertz (Hz) [27].

A radiação do espectro electromagnético é uma forma natural de energia em que o seu grau energético é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda (λ). O intervalo de λ que define o espectro do UV-Vis geralmente entre os 190 nm e os 750 nm, onde a zona de λ do visível corresponde apenas ao intervalo entre 400 a 750 nm [29].

A radiação do espectro electromagnético tem comportamentos ondulatórios, sendo uma onda resultante da associação de um campo magnético alternado com um campo magnético que viaja no espaço (Figura I.9).

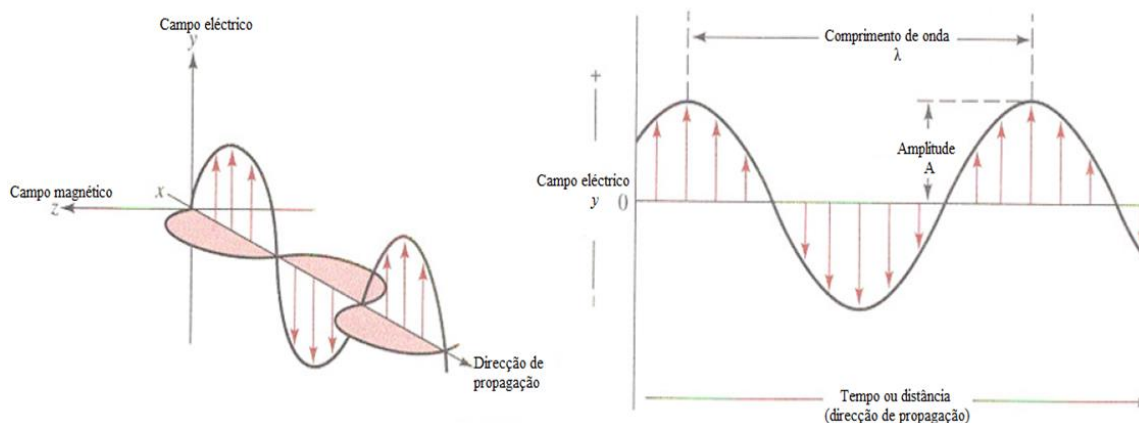


Figura I.9 – Representação da onda electromagnética [30].

Toda a radiação possui uma velocidade de deslocamento no espaço de $3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$, idêntica à velocidade da luz, c , no vácuo. A distância entre dois picos adjacentes da onda electromagnética a propagar-se é chamado de comprimento de onda, λ , sendo expresso em unidades de comprimento (nm). O nº de picos a passar num determinado ponto fixo por unidade de tempo é chamado de frequência, ν , normalmente expressa em ciclos por segundo (Hertz) [31]. A relação aritmética entre estas três unidades é definida pela seguinte Equação 12.

$$c = \lambda \times \nu$$

Equação 12

A energia associada à radiação electromagnética é expressa pela Equação 13.

$$E = h \times \nu$$

Equação 13

Onde E é a energia em Joules (J), h é a constante de Plank ($6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$) e a frequência, ν , em segundos (s).

Deste modo é possível verificar que a radiação com comprimentos de onda mais pequenos possui maior grau energético e uma maior frequência. Na espectroscopia UV-Vis, é a luz UV que possui uma maior energia, comparativamente com a luz visível [31].

Interacção entre luz e matéria

Apesar de a radiação electromagnética ter um comportamento de onda, na absorção da mesma pela matéria (átomo ou molécula) é aceitável descrever o comportamento desta radiação equivalente a pacotes discretos de energia ou quanta. O quantum de luz (radiação) é conhecido como fóton.

A nível atómico, o processo de absorção depende da estrutura atómica na qual cada electrão do átomo tem um nível de energia associado com a sua posição no átomo. Os níveis de energia permitidos são finitos e bem definidos mas um electrão pode ser forçado a mudar para outro nível de energia, caso o quantum de energia (fóton) introduzido seja idêntica à diferença

de energia entre os dois níveis em causa. O nível de energia original é chamado de estado fundamental enquanto o nível induzido é chamado de estado excitado. Estes estados excitados são geralmente instáveis e os electrões tendem a reverter rapidamente para os estados mais baixos de energia (estado fundamental), libertando a energia adquirida no processo [31].

O modelo da estrutura atómica e molecular conveniente para explicar o fenómeno electrónico na espectroscopia é o modelo de Bohr. Este modelo define um átomo como uma estrutura detentora de um determinado número de camadas electrónicas (n_1, n_2, n_3, \dots), nas quais o crescente valor de n corresponde a níveis de energia cada vez mais elevados e mais afastados do núcleo. Os electrões transcrevem uma orbital à volta do núcleo que pode ser designada por s,p,d, etc., de acordo com a sua geometria. Um átomo pode conter vários electrões em múltiplas orbitais em cada camada electrónica, nível n , mas nenhuma orbital possui mais que dois electrões [31].

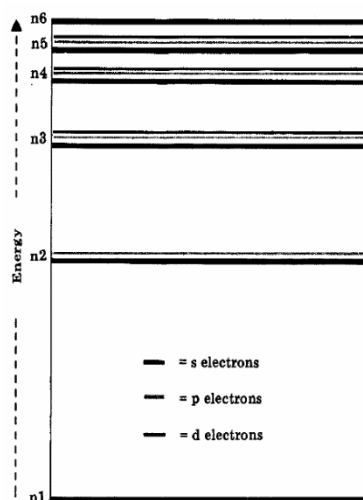


Figura I.10 – Representação das camadas electrónicas de um átomo em função da energia de absorção [31].

A nível molecular, existem electrões associados a mais do que um núcleo, criando uma ligação electrónica entre dois átomos. Estes electrões de ligação são particularmente susceptíveis a transições electrónicas, estimuladas pela quantidade de radiação incidente adquirida.

As ligações químicas são formadas por sobreposições de orbitais atómicas que resultam numa orbital molecular que pode ser de 3 tipos: ligante (de baixa energia), antiligante (de alta energia) e não ligante (ver Figura I.11). A energia de absorção é tipicamente associada a transições induzidas em electrões envolvidos em orbitais ligantes e em átomos que possuam electrões com orbitais tipo s-p. Existem dois tipos de ligação: ligação sigma σ com a orbital antiligante σ^* , e a ligação π com a orbital antiligante π^* correspondente. Os electrões que não estão envolvidos nas ligações (orbitais n não ligantes) não possuem orbitais antiligantes correspondentes [31].

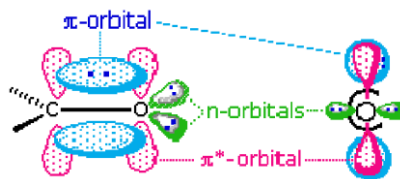


Figura I.11 – Representação espacial das orbitais ligantes, antiligantes e não ligantes num grupo carbonilo [29].

As transições electrónicas proporcionadas pela absorção da luz UV-Vis estão ilustradas na Figura I.12.

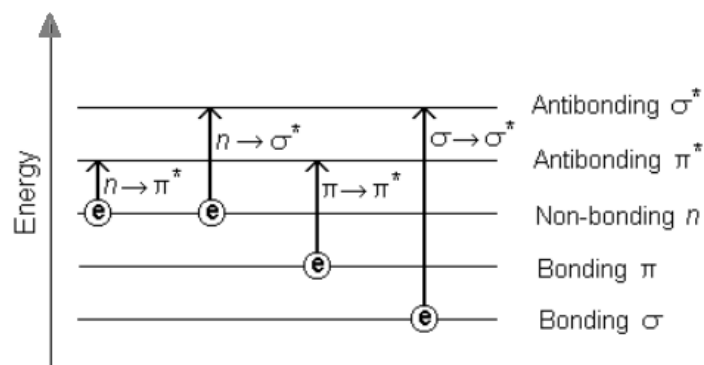


Figura I.12 – Transições electrónicas possíveis na absorção de luz UV-Vis [32].

À partida, é possível verificar que as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$ requerem elevados níveis de energia e portanto estão associadas a radiação de λ curtos que, neste caso, é apenas a radiação UV. As transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ necessitam de uma menor quantidade de energia, podendo ser deste modo induzidas quer por radiação UV quer por radiação na zona do visível [31].

A discussão detalhada sobre as probabilidades de transição muito além do contexto deste trabalho, no entanto esta probabilidade relaciona-se com a sobreposição das orbitais envolvidas na excitação electrónica, dependendo da natureza das orbitais do estado fundamental e do estado excitado [29]. Isto é bem ilustrado no exemplo dado na Figura I.13.

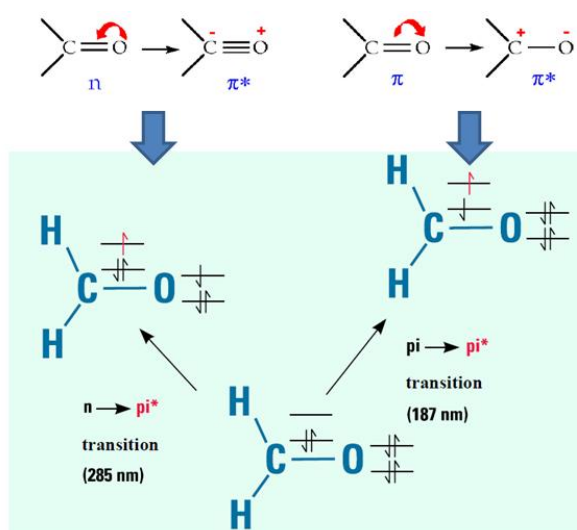


Figura I.13 – Comparação das transições electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ num grupo carbonilo [27], [29].

A transição de $n \rightarrow \pi^*$ é de mais baixa energia ($\lambda_{\text{máx}}=285$ nm) que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{\text{máx}}=187$ nm), mas a probabilidade de transição da primeira é muito menor que a segunda, pois a sua distribuição espacial assim o sugere. Na Figura I.11 é possível verificar que as orbitais n não se sobrepõem de forma alguma com as orbitais π^* , deste modo, a probabilidade desta transição ocorrer é pequena. Por outro lado, a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ envolve orbitais com uma sobreposição significativa, demonstrando assim uma grande probabilidade de transição [29].

A interacção da molécula com a radiação pode provocar outras alterações na sua estrutura interna, para além de transições electrónicas.

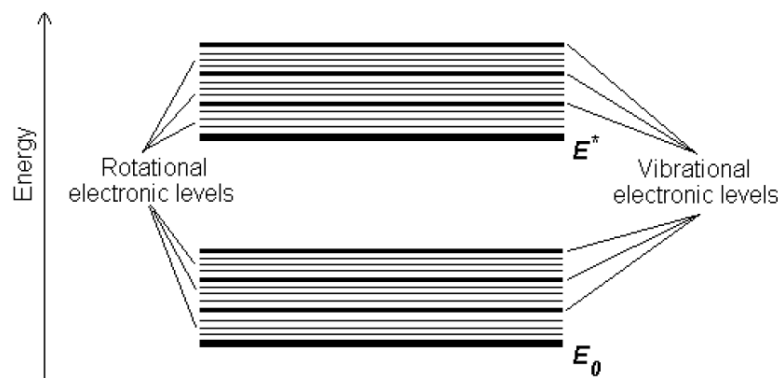


Figura I.14 – Representação dos níveis de transição electrónica (E_0 = estado fundamental e E^* = estado excitado), vibracionais e rotacionais [32].

A nível molecular, existem electrões ligantes que possuem uma frequência de ressonância natural que provocam vibrações moleculares enquanto outros exibem o fenómeno de rotação. Os estados de energia vibracional de várias partes da molécula estão muito mais próximos que os níveis de transição electrónica e portanto os fotões de energia mais baixo (maior λ) são suficientes para modificar o estado vibracional da molécula. A energia de absorção apenas para provocar a mudança de estado vibracional, encontra-se na zona do infravermelho (IV) [31]. Os estados rotacionais são tão próximos que a luz para além da zona do IV e das microondas tem energia suficiente para provocar estas pequenas alterações rotacionais na molécula (Figura I.14).

Relação entre absorção e concentração

Num processo de espectroscopia de absorção as variáveis mais importantes são a absorção e a transmissão. Normalmente as condições de trabalho, nas quais a amostra é examinada, têm como objectivo de minimizar a reflexão, dispersão e fluorescência. Particularmente a espectroscopia UV-Vis é inteiramente uma análise quantitativa, onde se estima a quantidade de composto presente na amostra, normalmente em solução [31].

Em termos teóricos, as leis que relacionam a absorção da luz com a concentração do meio são as seguintes:

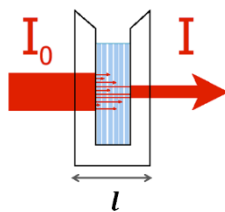


Figura I.15 – Emissão, absorção e transmissão de luz numa amostra em solução, contida numa célula com um determinado percurso óptico l [33].

A quantidade de luz absorvida pode ser expressa em valores de transmitância (T) ou em absorvância (A) [31]. A transmitância é expressa pela lei de Lambert, definida na seguinte Equação 14.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Equação 14

Onde I é a intensidade de luz transmitida pela amostra (não absorvida) e I_0 é a intensidade de luz incidente na amostra (Figura I.15). Os valores de transmitância podem também ser expressos em valores de percentagem.

Segundo Beer, a absorção de luz é directamente proporcional à concentração do meio de absorção e à espessura do percurso óptico da amostra, l . (Equação 15).

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \times C \times l$$

Equação 15

Onde A é o valor de absorvância, ε é o coeficiente de extinção, sendo uma medida da probabilidade de uma transição electrónica ocorrer quando a molécula interage com a luz de um determinado λ . A espessura do percurso óptico, l , normalmente é dada em cm e a concentração de solução, C , em mol/L ou mg/L [27], [31]. Esta relação linear pode ser representada graficamente (Figura I.16).

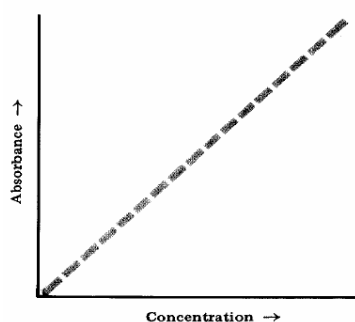


Figura I.16 – Representação linear da equação de Beer [31].

A relação entre a transmitância e a absorvância é traduzida pela Lei de Lambert-Beer (Equação 16):

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon(\lambda) \times C \times l$$

Equação 16

Quando a A for nulo, o valor da transmitância é igual a 1, ou seja, há 100% de transmissão da luz na amostra e não ocorre o fenómeno de absorção. Contudo, caso A=1, então T=0,1, ou seja, só 10% da luz incidente foi transmitida e 90% foi absorvida [31].

Quando mais do que uma espécie se encontra presente na solução, a absorvância é a soma das diferentes contribuições das espécies envolvidas (Equação 17):

$$A(\lambda) = [\varepsilon_1(\lambda) \times C_1 + \varepsilon_2(\lambda) \times C_2 + \varepsilon_3(\lambda) \times C_3 + \dots] \times l$$

Equação 17

Esta equação é depois adaptada pelo método de decomposição espectral para determinação das concentrações os compostos presentes em solução na espectroscopia *in situ* UV-Vis [27], [29].

I.2.3.2 Instrumentação

I.2.3.2.1 Componentes

O espectrofotómetro é um instrumento de medição da transmitância ou absorvância em função do λ da radiação electromagnética. As principais componentes de um espectrofotómetro são as seguintes:

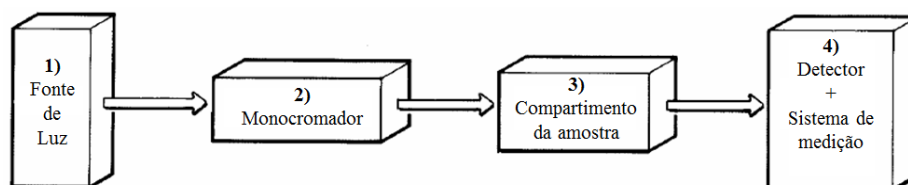


Figura I.17 – Esquema geral das componentes principais de um espectrofotómetro de UV-Vis [31].

1) Fonte de luz

Nos espectrofotómetros de UV-Vis são usadas duas fontes de luz: uma lâmpada de deutério, que emite luz UV de forma contínua e de alta intensidade, num intervalo de λ entre 190 e 380 nm; e uma lâmpada de tungsténio-halogénio que emite radiação de intensidade considerável correspondente a parte da zona do espectro UV e a zona completa do espectro visível. Deste modo, a junção destas duas fontes emite uma radiação cujo λ cobre o espectro completo do UV-Vis (Figura I.18).

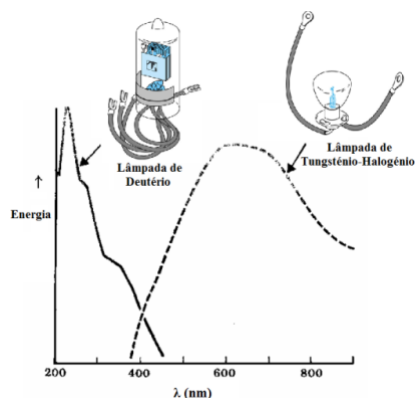


Figura I.18 – Intensidade das fontes de luz UV-Vis em função do λ da luz emitida [31].

O principal requisito para a sua utilização no espectrofotómetro é manter uma intensidade de emissão de luz estável durante o período de medição [27], [31].

2) Monocromador

A função desta unidade é produzir um feixe de luz monocromático, de λ único, no qual, radiação de qualquer λ pode ser seleccionada. As componentes desta unidade são essencialmente: uma fenda de entrada, lentes e vidros de retransmissão da luz, um sistema de dispersão de luz e uma fenda de saída.

Os dispositivos de dispersão provocam a dispersão da luz, de diferentes λ , em diferentes ângulos. Quando combinados com uma fenda de saída apropriada, o conjunto pode ser usado para seleccionar a emissão particular de luz de λ específico. Existem vários dispositivos de dispersão, mas apenas dois, prismas e grades holográficas, são mais usados nos espectrofotómetros UV-Vis.

Os prismas são simples e económicos, muito usados na geração de arco-íris a partir da incidência de luz, sendo o mesmo princípio do seu uso no espectrofotómetro (Figura I.19-a). Contudo, a sua dispersão de luz não é angularmente linear, sendo sensível a variações de temperatura. Por este motivo, os espectrofotómetros mais recentes possuem redes holográficas de difracção em vez de prismas (Figura I.19-b). Estes dispositivos são feitos de moldes de vidro nos quais são gravadas ranhuras muito estreitas. As dimensões destas ranhuras são da mesma ordem de grandeza que o λ da luz de modo a provocar a sua dispersão.

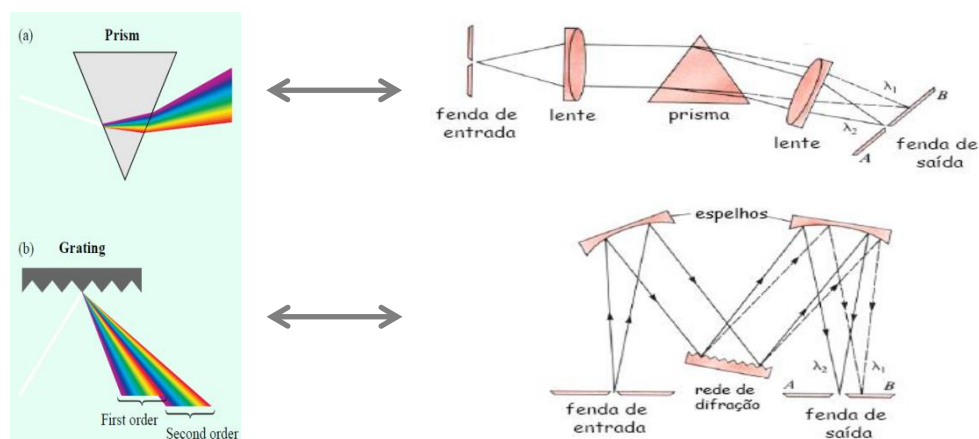


Figura I.19 – Dispositivos de dispersão da luz num espectrofotómetro: Prisma (a) e uma rede de difracção (b) com o suporte de lentes e espelhos [27], [34].

Um revestimento de alumínio é aplicado nestas redes para criar uma fonte de reflexão de luz. Deste modo, a luz incide sobre a rede é reflectida a diferentes ângulos, consoante o seu λ . Estas redes holográficas produzem uma boa dispersão angularmente linear e são termicamente estáveis. Estas redes possuem uma concavidade para não existir a reflexão da luz em diferentes ordens (ver Figura I.19-b) [27], [31].

3) Compartimento da amostra

O compartimento onde é introduzida a amostra a analisar por espectroscopia denomina-se por célula ou cuvete. Para que este componente não interfira na medição da absorção da luz pela amostra, deve ser feito de um material totalmente transparente que permita a passagem da luz emitida e que seja inerte na presença da solução. Assim, estas células podem ser de diversas matérias dependendo da sua aplicação. Os mais usados na espectroscopia UV-Vis encontram-se na Tabela I.2 [31], [34].

Tabela I.2 – Tipos de materiais de células de espectrofotómetros UV-Vis [34]

Material	Transparência	Aplicabilidade
Quartzo	150-3000 nm	UV-Vis
Vidro	375-2000 nm	Visível
Plástico	380-800 nm	Visível

4) Detector e sistemas de medição

Um detector é um dispositivo fotossensível que converte a luz recebida num sinal eléctrico. Idealmente, transmite uma resposta linear para um intervalo de λ com o mínimo de ruído associado. Os tipos de detectores, tipicamente usados em espectrofotómetros, são fotomultiplicadores e os fotodíodos.

- Fotomultiplicadores:

Os fotomultiplicadores, apresentam-se na forma de um tubo e combinam o sinal de conversão com múltiplos estados de amplificação ao longo do corpo do tubo., proporcionando assim uma elevada sensibilidade para um maior alcance no espectro.

A luz transmitida pela amostra atinge o fotocátodo do detector e provoca a libertação de um electrão. O electrão ao incidir sobre o primeiro díodo provoca a libertação de outro electrão. Deste modo, a série de díodos dispostos ao longo do tubo intensificam a emissão electrónica, amplificando assim o sinal. A densidade electrónica emitida pelo último díodo é transmitida para um ânodo e, apesar de ser de uma maior magnitude que a densidade emitida pelo cátodo, possui uma intensidade proporcional à intensidade da radiação incidente (Figura I.20).

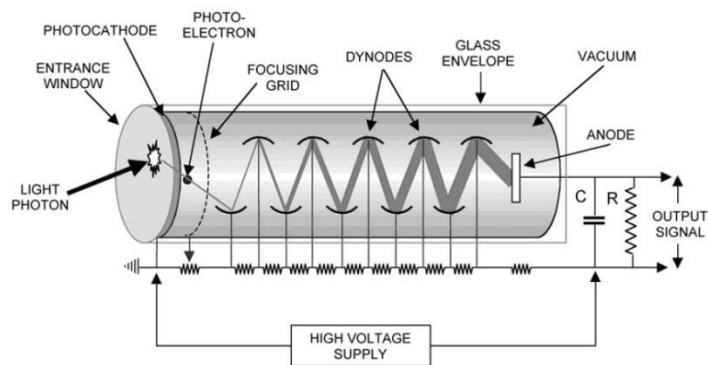


Figura I.20 – Diagrama de um tubo fotomultiplicador [35].

Um único fotomultiplicador proporciona sensibilidade adequada para todo o espectro da região UV-Vis, no entanto este detector é dispendioso em termos económicos por ser necessário uma fonte de energia e um circuito de controlo [27], [31].

- Fotodíodos:

Os detectores fotodíodos possuem um maior intervalo de λ , contudo possuem uma menor sensibilidade. São dispositivos mecanicamente mais compactos e robustos que os fotomultiplicadores, para além de possuírem benefícios como o baixo consumo energético e a inexistência de um circuito de controlo adicional.

Num fotodíodo, quando a luz incide sobre um material semiconductor ocorre a passagem de electrões através da mesma, provocando uma descarga do capacitador conectado ao material. A quantidade de carga necessária para recarregar o capacitador até ao seu estado inicial é proporcional à intensidade de luz emitida sobre o detector. Estes aparelhos possuem uma menor sensibilidade para λ no espectro do UV (maior ruído), contudo é possível usar fotodíodos de silicone, tendo um limite de detecção de 170-1100 nm (Figura I.21) [27], [31].

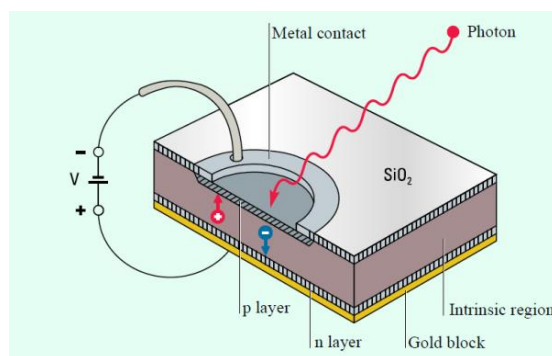


Figura I.21 – Detector fotodíodo [27]

- Matriz de díodos:

A matriz de díodos é a montagem de fotodíodos individuais numa matriz linear, a qual é construída de modo que o espectro completo seja adquirido pela matriz de dimensão adequada, ou seja, nenhum mecanismo de mudança de λ é necessário e a apresentação de resultados é praticamente instantânea. Contudo a resolução é limitada pelo tamanho físico dos elementos dos fotodíodos (>2 nm).

Em termos estruturais, a disposição paralela dos fotodíodos na matriz possui um conjunto de capacitadores, cada um adjacente a um fotodíodo. Existe também um interruptor de transição para cada detector, que por sua vez, está conectado a uma linha de saída comum [27]. Os interruptores são controlados por registadores de deslocamento (Figura I.22).

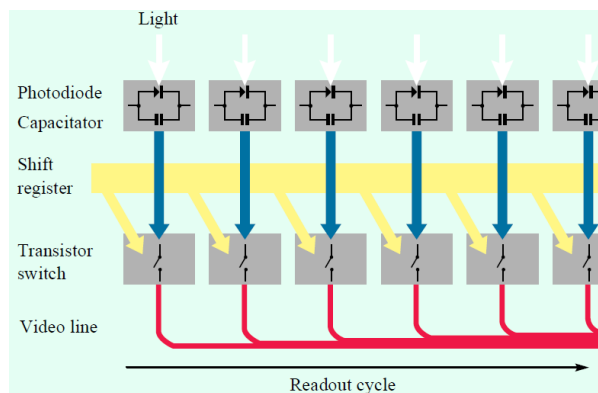


Figura I.22 – Diagrama esquemático de uma Matriz de Díodos [27].

Inicialmente, os capacitadores encontram-se carregados e quando os fotões penetram a camada de silicone, ocorre uma transição electrónica por entre os interruptores, permitindo assim o descarregamento dos capacitadores. A recarga dos capacitadores é efectuada em intervalos de tempo regulares que representam o período de medição de cada ciclo de varrimento do espectro. A quantidade de carga necessária para recarregar os capacitadores é proporcional ao nº de fotões detectados em cada díodo, que por sua vez, é proporcional à intensidade da luz incidente [27], [31].

I.2.3.2.2 Tipos de espectrofotómetros

Existem essencialmente dois géneros de espectrofotómetros, no entanto podem existir variações na sua configuração óptica

Espectrofotómetro convencional

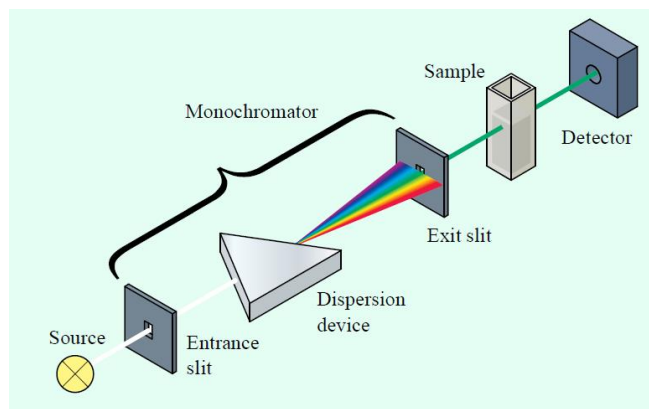


Figura I.23 – Esquema de um espectrofotómetro convencional [27].

A Figura I.23 representa de forma esquemática um espectrofotômetro convencional de feixe simples. A luz UV-Vis é emitida pela fonte e atravessa a fenda de abertura do monocromador. No exemplo ilustrado, o mecanismo de dispersão usado no monocromador é um prisma de dispersão e, com o auxílio de lentes e espelhos, apenas uma banda estreita do espectro de luz atravessa a fenda de saída do monocromador, entrando no compartimento da amostra. Ao longo do tempo, partes do monocromador mobilizam-se de forma que todo o λ do espectro de luz atravesse a amostra e seja analisado pelo detector.

A absorção da amostra é determinada pela medição e comparação da intensidade da luz recebida pelo detector entre um ensaio com a solução sem soluto (o branco) e um ensaio com soluto presente em solução [27].

Espectrofotômetro de matriz de díodos

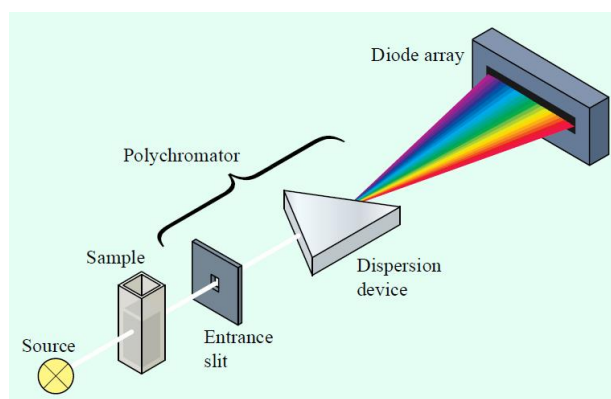


Figura I.24 – Esquema de um espectrofotômetro de matriz de díodos [27]

A luz policromática da fonte de luz atravessa a área da amostra e é focada para o policromador (junção da fenda de entrada e o dispositivo de dispersão). Esta unidade dispersa a luz para um detector de matriz de díodos, no qual cada díodo mede uma determinada banda estreita do espectro de luz. A largura da banda detectada pelo díodo está relacionada com o tamanho da fenda de entrada do policromador e com o tamanho do díodo. Cada díodo, por consequência, realiza a mesma função que a fenda de saída de um monocromador de um espectrofotômetro convencional (Figura I.24) [27].

Particularmente o espectrofotômetro de matriz de díodos utilizado neste trabalho apresenta uma estrutura compacta, representada na Figura I.25.

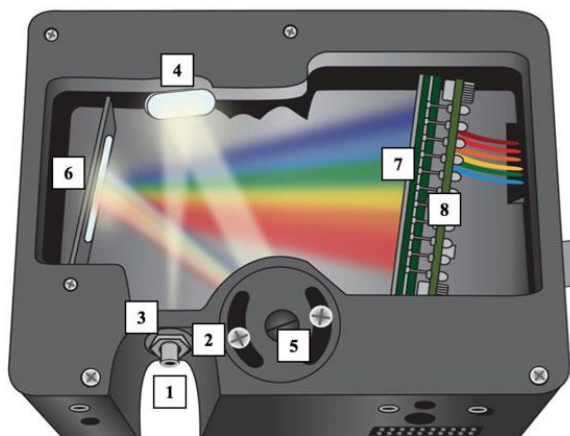


Figura I.25 – Espectrofotômetro de matriz de díodos (Ocean Optics USB4000). (1) Entrada de luz é conduzida por um cabo de fibra óptica proveniente da sonda ou do compartimento da amostra. (2) A quantidade de luz de entrada é controlada com uma fenda ajustável e por um filtro (3) que restringe o intervalo de λ . A luz filtrada é direcionada por um espelho colimador (4) que foca o feixe de luz para uma rede holográfica de difração de luz (5). A luz difracionada é direcionada por um espelho de foco (6) para as lentes coletoras (7) do detector matriz de díodos (8) que converte o sinal óptico em formato digital [36].

Comparando os dois tipos de espectrofotômetros abordados, pode-se verificar que as unidades da amostra e de dispersão de luz estão dispostas de forma inversa. Deste modo, esta configuração do espectrofotômetro de matriz de díodos é referida como óptica inversa. Em suma, é um método de medição bastante rápido devido à sua aquisição paralela de dados, possui um excelente reprodutibilidade e um elevado grau de confiança.

Configurações ópticas dos espectrofotômetros

Vários tipos de configurações são comercializados actualmente e cada um possui as suas características vantajosas.

- Configuração óptica de feixe simples:

Ambos os exemplos de espectrofotômetro convencional e de matriz de díodos são de feixe simples. Esta configuração tem a vantagem de ser mais económica e simples. Particularmente, a rápida aquisição de dados na matriz de díodos minimiza o intervalo de tempo entre a edição do branco e da amostra (Figura I.26).

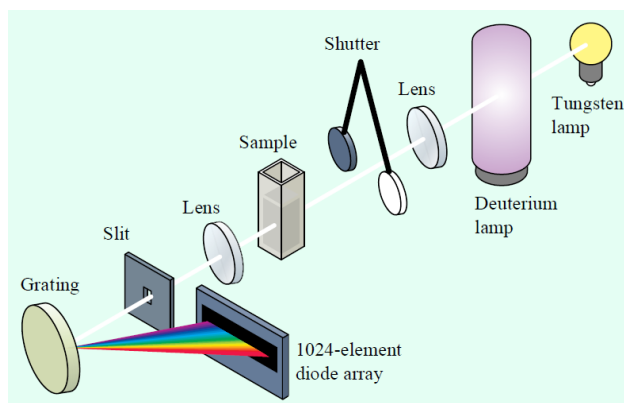


Figura I.26 – Esquema de um espectrofotômetro de matriz de díodos com configuração de feixe simples e com uma rede de dispersão no corpo do policromador [27].

- Configuração óptica de feixe duplo:

No caso do espectrofotômetro convencional de feixe simples, a medição consecutiva do branco e da amostra pode levar um intervalo de tempo de segundos para a medição de um único λ ou vários minutos para percorrer do espectro completo. Com esta discrepância de tempo a fonte de luz pode produzir variações na sua intensidade de emissão, propagando-se como erros de medição da absorção. Deste modo, os espectrofotômetros de feixe duplo foram desenvolvidos para compensar esta variação. Nesta configuração, a peça em forma de hélice de helicóptero (“chopper”) é colocada no caminho da luz na sequência entre o monocromador e o compartimento das amostras (Figura I.27).

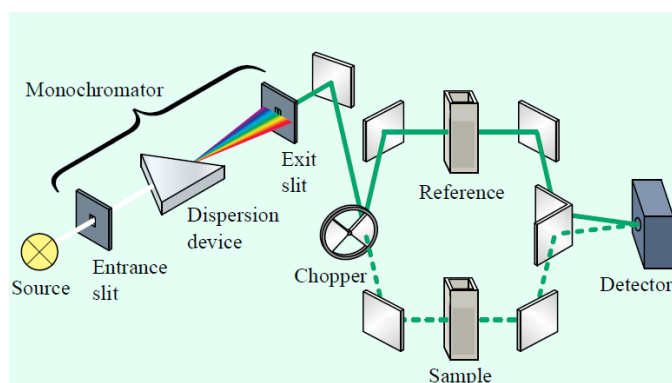


Figura I.27 – Esquema de uma configuração óptica de feixe duplo [27].

Esta lente em forma de hélice gira provocando a projecção alternada da luz para o branco de referência e para a amostra experimental. Como consequência, o detector mede, alternadamente, a luz transmitida pelo branco e pela amostra. Esta alteração de medição tem um intervalo muito curto, ocorrendo várias vezes por segundo devido à velocidade de rotação da hélice, sendo por isso corrigido como um erro de derivação da luz.

A desvantagem desta configuração é a sua perda de sensibilidade associada ao maior nº de componentes utilizadas, indicando assim um menor grau de confiança.

Esta configuração também pode ser utilizada com matriz de díodos, tal como a Figura I.28 demonstra.

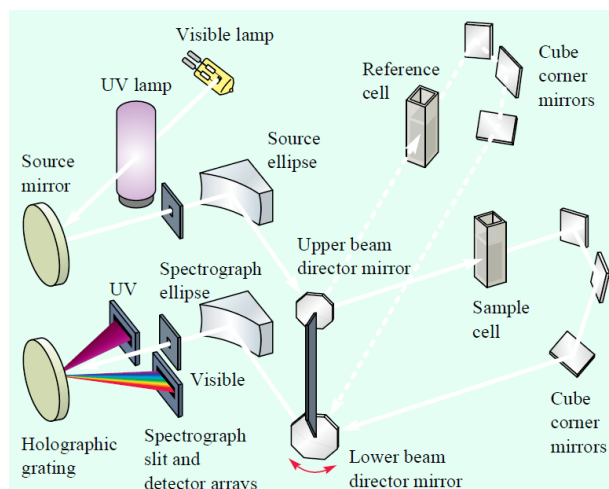


Figura I.28 – Esquema de uma configuração óptica de feixe duplo usando uma matriz de díodos como detector [27].

- Configuração de feixe dividido:

Esta configuração é semelhante à de feixe duplo com a exceção do uso de um divisor de luz em vez de uma hélice giratória que desvia o percurso da luz de forma alternada. Este divisor transmite simultaneamente luz para ambas as amostras (Figura I.29).

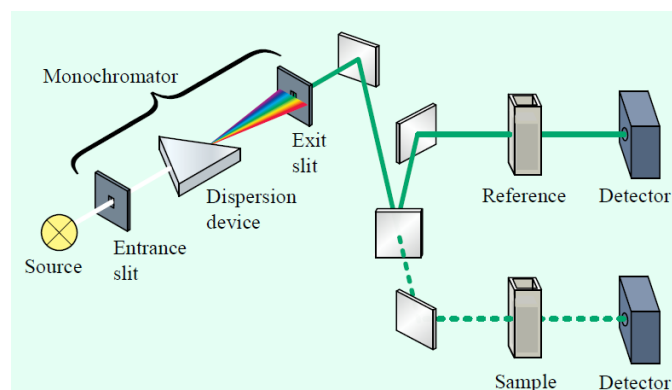


Figura I.29 – Esquema de configuração óptica de feixe dividido[27]

Esta configuração dispõe de grande estabilidade, embora seja inferior ao de feixe duplo por possuir dois detectores que podem provocar um maior ruído na medição independente da luz [27].

I.2.3.3 Espectroscopia UV-Vis *in situ*

Para avaliar o processo de adsorção é utilizada a espectroscopia UV-Vis como processo analítico para a determinação das concentrações dos solutos ao longo do processo de adsorção. O procedimento experimental tradicional, normalmente utilizado no estudo cinético de processos de adsorção, inicia-se com a preparação das soluções de soluto. Após esta primeira etapa, é adicionado o carvão às soluções, iniciando o processo de adsorção. Este processo normalmente é realizado num copo de vidro com agitação constante e com controlo de temperatura, caso desejado. O tempo de contacto, entre as soluções e o carvão, varia de acordo

com um intervalo de tempo estipulado e a sua separação é feita por filtração com um filtro seringa. A solução é depois analisada por espectroscopia, obtendo-se os dados de absorvância que, por sua vez, são convertidos em dados de concentração com a ajuda da recta de calibração. Realizando a repetição dos passos de filtração e de espectroscopia, para os restantes ensaios com diferentes tempos de contacto, são obtidos os pontos experimentais da cinética de adsorção.

A vantagem deste procedimento é a ausência da interferência do carvão na medição do espectro UV-Vis do soluto, proporcionando o uso directo da recta de calibração no cálculo das concentrações. No entanto, este processo de adsorção é descontínuo, onde os pontos experimentais correspondem a ensaios independentes, sendo cada ponto experimental a média de pelo menos dois ensaios independentes, tornando-o um processo lento e repetitivo.

Esta nova abordagem de espectroscopia *in situ* realizada neste trabalho consiste em utilizar um espectrofotómetro de matriz de díodos ligado a um suporte de célula de quartzo por fibra óptica. Após a preparação das soluções do soluto e de carvão, são ambas introduzidas na célula de quartzo, onde começa o processo de adsorção. A obtenção dos resultados de espectroscopia é imediata, podendo monitorizar a sua evolução temporal. Deste modo, o processo experimental é rápido e fácil, obtendo-se resultados de um único processo contínuo de adsorção. Por outro lado, as desvantagens deste processo são a presença do carvão na medição do espectro e a sua limitação no uso de volumes pequenos para ensaios de adsorção na célula de quartzo. A interferência do carvão durante a medição do espectro leva a que seja necessário o uso de um método de cálculo de concentrações diferente ao do método analítico tradicional.

I.2.4 Métodos e modelação

I.2.4.1 Método de decomposição espectral

Este método consiste simplesmente em aplicar um modelo de ajuste ao espectro experimental. Considerando que o percurso óptico da célula em estudo é de 1cm, o espectro modelo, para cada momento t , é composto valores de absorvância calculados a partir da seguinte equação:

$$Abs_{composição}(\lambda, t) = \epsilon_{soluto}(\lambda) \times C_{soluto}(t) + \epsilon_{CA}(\lambda) \times C_{CA}(t)$$

Equação 18

Esta equação é uma adaptação da Equação 17 na qual é considerada a existência de mais do que uma espécie em solução, nomeadamente o adsorvente (CA) e o soluto poluente.

O $\epsilon_{soluto}(\lambda)$ é o coeficiente de extinção do soluto para um determinado λ ; $C_{soluto}(t)$ é a concentração do soluto calculado (ppm) no momento t ; $\epsilon_{CA}(\lambda)$ é o coeficiente de extinção do adsorvente para um dado λ e $C_{CA}(t)$ é a concentração do CA (ppm) no momento t .

Ambos os valores de extinção das espécies em causa são obtidos após o cálculo do espectro padrão de cada espécie. Deste modo, é necessário adquirir, por espectroscopia UV-vis, os espectros de várias soluções de concentrações conhecidas, de soluto e de adsorvente. Obtidos os valores de absorvância e rearranjando a Equação 15 em ordem $\epsilon_i(\lambda)$, é calculado o valor de coeficiente de extinção para cada λ do espectro, para cada solução medida. A representação gráfica dos valores de $\epsilon_i(\lambda)$ em função de todos os λ do espectro UV-Vis, é denominada como espectro padrão do composto i .

Para calcular os valores de absorvância do espectro modelo de uma solução é necessário aplicar a Equação 18, substituindo $\epsilon_{soluto}(\lambda)$ e $\epsilon_{CA}(\lambda)$ pelos valores de coeficientes de extinção obtidos no espectro padrão do soluto e do CA, respectivamente.

Para igualar o espectro modelo ao espectro experimental é necessário calcular o erro associado ao modelo e minimizá-lo ajuntando os valores de concentração da cafeína e carvão da Equação 18.

O erro do ajuste do modelo é efectuado através do cálculo do erro quadrado com a seguinte expressão:

$$\sum \text{erro total} = \sum_{\lambda=220 \text{ nm}}^{\lambda=400 \text{ nm}} \left([Abs_{Experimental}(\lambda) - Abs_{composição}(\lambda)]_t^2 \right)$$

Equação 19

Neste caso, os picos de absorção da cafeína e do paracetamol usados encontram-se na região dos 220 e os 320 nm do espectro do UV-vis, basta calcular o erro associado ao ajuste nesta zona entre os 220 e 400nm, contando com o efeito do carvão. Este ajuste foi efectuado pela ferramenta solver do Excel [37].

No caso da utilização da sonda óptica, que possui um espectro absorção com maior ruído associado, o erro é calculado num intervalo de λ mais curto, mantendo-se entre os 260 e os 400 nm para a cafeína, para um melhor ajuste do modelo.

I.2.4.2 Modelação com o Programa Spartan 10

A habilidade de previsão de resultados, num sentido quantitativo, de uma reacção química ou visualização das moléculas orgânicas em 3D, foi até recentemente uma oportunidade rara efectuada por uma pequena secção da comunidade científica. Esta inovação computacional é agora extensamente utilizada no design de drogas, mutagénese proteicas, catálises, estudos de interacções DNA/proteína, determinação de estruturas de moléculas usando espectroscopia NMR, etc.

As propriedades físicas e a reactividade química das moléculas é uma consequência directa da sua estrutura molecular. Os modelos quânticos utilizados neste programa permitem a estimativa da geometria atómica e da distribuição electrónica das moléculas.

A complexidade do modelo usado não é necessariamente uma medida de aproximação à realidade, mas a utilização de modelos mais elaborados permite uma estimativa, em princípio, mais precisa dos parâmetros calculados, quer em termos geométricos quer de energia.

Os modelos matemáticos destes programas calculam a geometria de equilíbrio de uma molécula, a respectiva energia molecular bem como a informação sobre as orbitais. Este programa permite a visualização da molécula, podendo ser rodadas em qualquer direcção no painel de visualização [38].

Os modelos matemáticos em que este programa se baseia na produção de dados são os seguintes:

- Modelo de mecânica molecular:

Este modelo considera que as moléculas são criadas a partir de ligações de átomos e usa equações de mecânica clássica. As posições dos átomos são melhores ajustadas de acordo com parâmetros empíricos, tais como os comprimentos e ângulos de ligações derivados de dados experimentais.

- Modelo semi-empírico:

Estes são os modelos mais simples dos quânticos, sendo alguns dos cálculos necessários aproximados, sendo parametrizados de forma a descrever adequadamente certo tipo de resultados experimentais. A vantagem deste modelo é a velocidade de cálculo, obtendo-se, no entanto, resultados de menor qualidade. Contudo são adequados para moléculas dentro do âmbito em que foi desenvolvida a sua parametrização e para o estudo de moléculas de grandes dimensões, para os quais os modelos mais elaborados são excessivamente lentos.

- Modelo de química quântica ab initio:

Considera que as moléculas possuem um núcleo atómico positivamente carregado envolvido por uma nuvem electrostática negativa. Este modelo baseia-se na teoria quântica

física e em equações matemáticas (Equação de Schrödinger) que descrevem as interações de atrações e repulsão entre as cargas que mantêm a molécula unida. O programa permite efectuar cálculos do tipo Hartree-Fock (HF) ou de Funcional de Densidade (DFT).

A limitação do uso destes modelos computacionais é a sua admissão de não ocorrer interações entre as moléculas. Deste modo, o programa é normalmente utilizado para estudar as moléculas isoladas em profundidade, podendo apenas prever o tipo de interacção que pode ter com outras moléculas.

O maior desafio na química computacional encontra-se na compreensão das capacidades e limitações de cada modelo, para que depois seja possível escolher qual o método que proporciona informação útil e o mínimo tempo de cálculo [38].

Capítulo II — *Materiais e Métodos*

II.1 Materiais

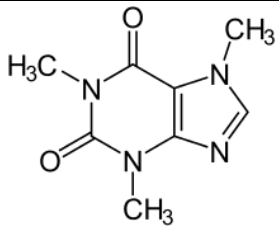
II.1.1 Fármacos contaminantes

Os dois compostos poluentes em estudo foram a cafeína e o paracetamol.

II.1.1.1 Cafeína

A Cafeína usada neste estudo é proveniente da Sigma-Aldrich, contendo uma pureza de 98%, aproximadamente. As suas propriedades físico-químicas estão apresentadas na seguinte Tabela II.1.

Tabela II.1 – Principais propriedades físico-químicas da cafeína [39].

Cafeína	
Estrutura	
Formula Molecular	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Nº CAS	58-08-02
Massa Molecular (g.mol⁻¹)	194,19
pKa	10,4
Solubilidade em Água (25°C) (mg.mL⁻¹)	18,7
pH em solução aquosa	5,8

As dimensões da molécula de cafeína foram estimadas por modelação molecular no programa Spartan 10 (Wavefunction, Inc), usando para a optimização o método semi-empírico PM3. As dimensões da molécula para a configuração de menor energia foram estimadas em Åº (Figura II.1).

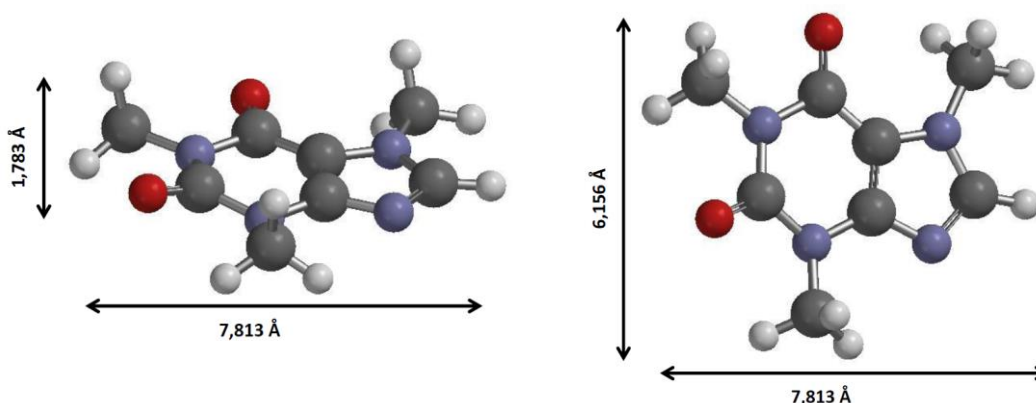
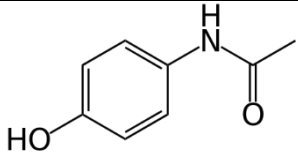


Figura II.1 – Arranjo atómico da Cafeína apresentando as distâncias interatómicas estimadas de acordo com a modelação realizada com o SPARTAN 10 usando o método semi-empírico PM3

II.1.1.2 Paracetamol

O Paracetamol foi adquirido também da empresa Sigma-Aldrich e tem uma pureza de 98%, aproximadamente. As suas principais propriedades estão dispostas na Tabela II.2.

Tabela II.2 – Principais propriedades físico-químicas do paracetamol[40].

Paracetamol	
Estrutura	
Formula Molecular	$C_8H_9NO_2$
Nº CAS	103-90-2
Massa Molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	151,16
pKa	9,51
Solubilidade em Água ($25^\circ C$) ($mg \cdot mL^{-1}$)	14
pH em solução aquosa	5,8

As dimensões da molécula de paracetamol foram estimadas por modelação molecular no programa Spartan 10 (Wavefunction, Inc), usando para a optimização o método semi-empírico PM3. As dimensões da molécula para a configuração de menor energia foram estimadas em Å^o (Figura II.2).

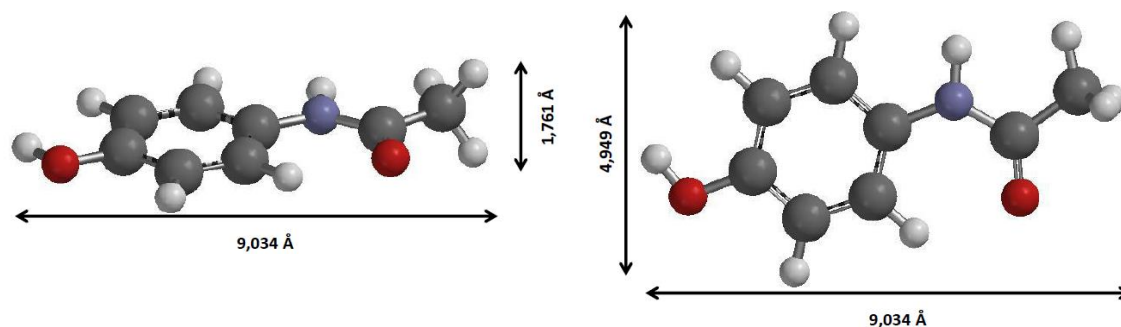


Figura II.2 – Arranjo atómico do paracetamol apresentando as distâncias interatómicas estimadas de acordo com a modelação realizada com o SPARTAN 10 usando o método semi-empírico PM3.

II.1.2 Material Adsorvente – Carvão activado

Neste trabalho foram utilizados 4 carvões activados: 2 carvões comerciais Norit® GAC 1240 plus (Norit Américas Ind., Geórgia, EUA) na forma em pó e granular; um carvão activado em pó da Seleude 6 e um carvão granular proveniente de cascas de azeitonas. Os carvões da Norit na forma em pó e granular são denominados por NOP e NOG, respectivamente, enquanto os carvões da Seleude 6 e o proveniente de caroços de azeitonas são denominados por SEL6 e AZE.

Tabela II.3 – Dados obtidos de caracterização textural dos carvões em estudo, onde $A_{\text{especifica}}$ é a área superficial específica determinada pelo método de BET; V_{total} é o volume poroso total; V_{micro} corresponde ao volume total de microporos e pH_{PZC} é o valor do ponto de carga zero dos seguintes carvões.

Amostra	$A_{\text{especifica}} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$V_{\text{total}} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$V_{\text{micro}} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	pH_{PZC}
NOP	1501	0,62	0,43	6,9
NOG	1607	0,98	0,65	6,7
SE6	1385	0,90	0,64	6,6

II.2 Métodos

II.2.1 Quantificação das soluções e o método analítico

Para analisar a adsorção dos compostos em fase líquida foi necessário uma avaliação prévia dos compostos em solução aquosa. Deste modo, foram preparadas soluções de concentrações entre 5 a 100ppm de cada composto em água destilada.

Os espectros de absorção dos solutos foram obtidos por espectroscopia de UV-Vis, usando 2 espectrofotómetros: um mini espectrofotómetro Ocean Optics série USB2000® (Figura II.3) e um espectrofotómetro JASCO V-670 (Figura II.4).

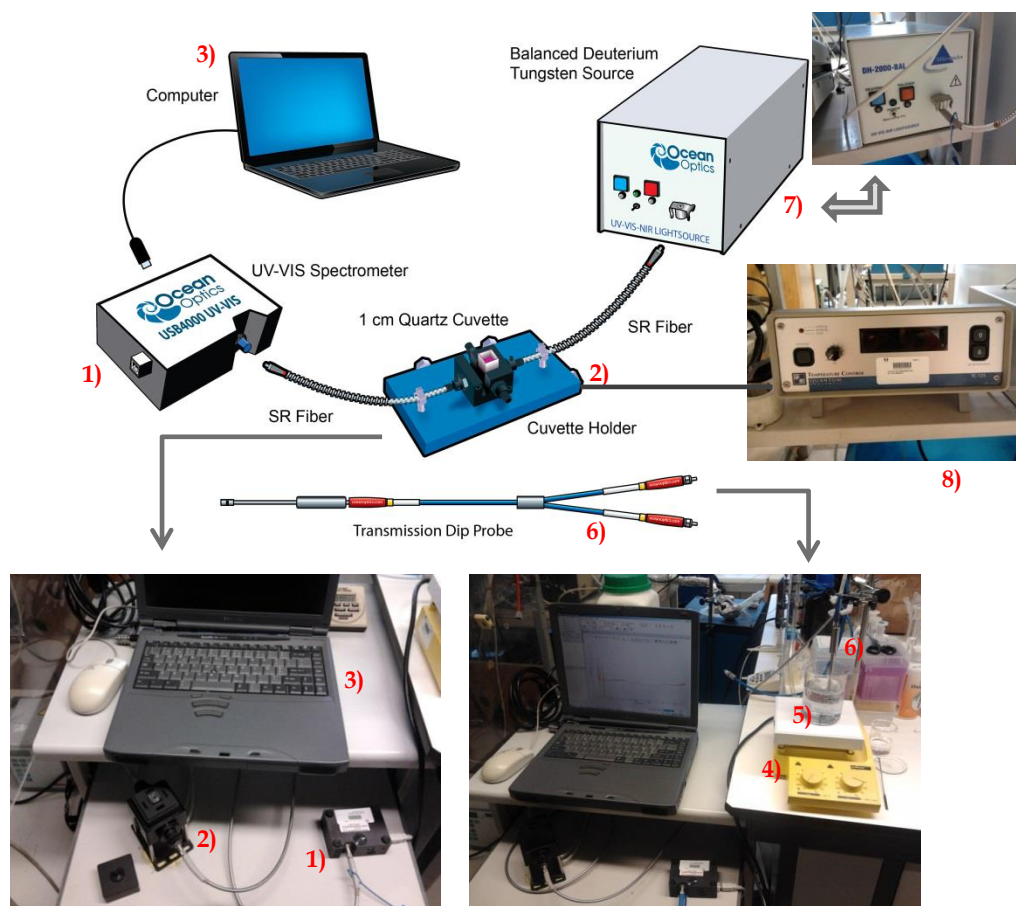


Figura II.3 – 1) Espectrofotómetro Ocean Optics série USB; 2) TLC 50F - suporte de cubete de fibra óptica com agitador incorporado da QUANTUM NORTH WEST; 3) computador com o programa Spectra Suite para tratamento e visualização dos dados 4) manta de aquecimento com agitação incorporada da Yellow line; 5) copo de 200ml com a solução; 6) sonda de fibra óptica; 7) Fonte de Luz Deutério- Halogénio da Micropack®; 8) Controlador de agitação e temperatura do suporte da cubete de fibra óptica QUANTUM NORTHWES [41].

No caso do espectrofotómetro Ocean optic, a sua fonte de luz e o controlador de agitação e temperatura são exteriores (Figura II.3- 8) e tem a capacidade de obtenção de espectros de soluções com volumes superiores à capacidade da célula de quartzo (>1,5ml), através da utilização de uma sonda de fibra óptica. (Figura II.3 lado direito).

O espectrofotómetro Jasco apenas tem o controlador de agitação e temperatura exterior mas a aquisição de dados é forma idêntica ao do Ocean (Figura II.4). A agitação em ambos os

espectrofotómetros é proporcionada pelo suporte de célula e pela utilização de uma pulga magnética introduzida no seio da solução.

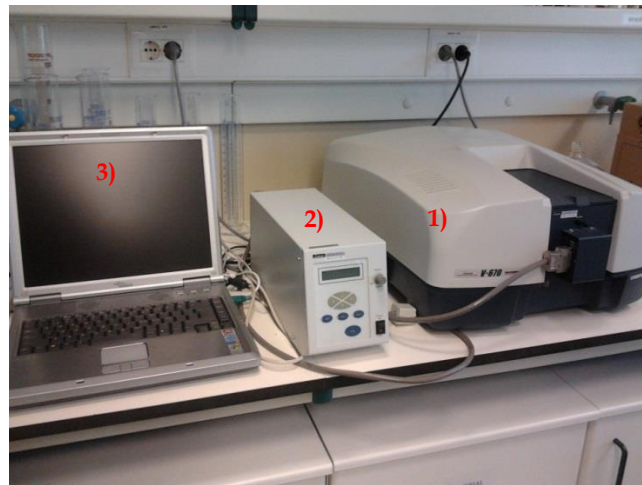


Figura II.4 – 1) - Espectrofotómetro Jasco V-670; 2) controlador de agitação e temperatura; 3) computador com o programa Spectra Suite para tratamento e visualização dos dados

Os espectros foram medidos num intervalo de comprimento de onda entre os 215 nm e os 400 nm no Ocean Optic e no caso do Jasco foram medidos entre 190 e 1300nm. O percurso óptico usado em ambos os espectrofotómetros é de 1cm (célula de quartzo) e o espectro branco é composto apenas por água destilada, sendo este o solvente de todas as soluções feitas. Após a obtenção dos espectros de cada composto, a diferentes concentrações, foram elaborados os espectros padrão da cafeína, paracetamol e carvão activado.

Pela lei de Lambert-Beer, traçou-se uma recta de calibração para cada composto em solução aquosa. Para tal foram medidos os valores de absorvância máxima ($Abs_{m\acute{a}x}$) de cada espectro composto, correspondente a um comprimento de onda ($\lambda_{m\acute{a}x}$) de 273nm para a cafeína e 243nm para o paracetamol.

Todas as soluções realizadas foram a temperatura ambiente (23°C) e submetidas a agitação constante de 700 rpm, excepto as que foram medidas no espectrofotómetro Jasco devido à falha na ligação do controlador ao aparelho.

II.2.2 Efeito da presença do carvão na medição de espectroscopia *in situ*

Foram realizados 4 ensaios para a observação do comportamento do carvão em função do tempo, utilizando a espectroscopia *in situ* como método analítico. A concentração do carvão presente na solução é de 25ppm (0,035 mg) e encontram-se todas nas mesmas condições de temperatura e agitação.

Dois dos ensaios foram realizados para observar apenas o comportamento do carvão sozinho em soluções de diferentes volumes. O volume do 1º ensaio foi de 1,4 ml de solução de carvão NOP, enquanto o 2º foi realizado com um volume de 200 ml. Para o 1º ensaio a solução foi preparada pelo método de diluição de uma solução mãe de 100ppm, enquanto no 2º ensaio introduziram-se 5 mg de carvão em 200 ml de água destilada. O método de aquisição dos dados

para o de menor volume foi feito no suporte de cuvete (célula de quartzo), ao contrário do ensaio de volume de 200 ml, que foi efectuado pela sonda de fibra óptica.

Os restantes dois ensaios foram medidos da mesma forma que os ensaios anteriores, com exactamente as mesmas condições de volume, temperatura e agitação. Estes ensaios serviram para observar a interferência do carvão num processo de adsorção de 10ppm de soluto em solução, neste caso a cafeína, verificando qual a diferença de resultados entre os ensaios medidos na célula e na sonda.

Neste estudo também foi verificado qual o efeito da presença de carvão granular NOG num processo de adsorção de cafeína. A quantidade de carvão utilizada para este ensaio foi de 10 mg e a concentração inicial de cafeína foi de 10ppm. O espectro de absorção foi medido de 2 em 2 minutos no espectrofotómetro Ocean Optic numa célula de quartzo de 1,4 ml de volume.

O cálculo das concentrações de todos os ensaios realizados foi efectuado pelo método de decomposição espectral.

II.2.3 Cinética de adsorção

Para a realização dos ensaios cinéticos usou-se apenas o espectrofotómetro Ocean Optic com um volume de solução de 1,4 ml (volume da célula), agitação constante (700rpm) e a temperatura ambiente (23°C).

II.2.3.1 Adsorção de cafeína

II.2.3.1.1 Processo de adsorção em carvão activado comercial em pó (NOP)

- Estudo da adsorção de diferentes concentrações de cafeína para a mesma quantidade de adsorvente:

Neste caso foram realizados três ensaios de adsorção de cafeína em 0,035 mg de carvão (25ppm de carvão em solução). As concentrações iniciais de soluto usadas nos ensaios foram de 5, 10 e 25ppm. Para preparar as respectivas soluções, foram utilizadas soluções mãe de 10, 20 e 50ppm de cafeína em água destilada e uma solução de carvão em suspensão com a concentração de 50ppm (5 mg em 100 ml de solução). Em cada ensaio de adsorção realizado, foram introduzidos na célula 0,7 ml da solução de adsorvente e outros 0,7 ml da solução contendo o soluto poluente, diluindo para metade a concentração das espécies presentes na solução utilizada no ensaio de adsorção.

Ao longo do ensaio de adsorção foram registados os espectros de 2 em 2 minutos desde a introdução da solução de carvão, tendo um tempo de contacto de 140 minutos.

- Estudo da adsorção de cafeína de 12,5ppm de concentração para diferentes quantidades de carvão:

Neste estudo efectuaram-se seis ensaios de adsorção de cafeína com diferentes quantidades de adsorvente. O procedimento experimental neste caso foi idêntico ao estudo

anterior, utilizando soluções mãe de cafeína de 25ppm e de adsorvente com as seguintes concentrações: 10, 25, 50, 80, 160 e 320ppm.

A aquisição dos espectros foi efectuada numa sequência cronológica idêntica à utilizada no estudo anterior (2 em 2 minutos com um tempo de contacto de 140 minutos).

- Efeito do tamanho das partículas de carvão na espectroscopia *in situ*:

Para avaliar este efeito foram preparadas duas soluções de 10 ppm de cafeína. Após a sua introdução na célula, foi adicionada 2,5 mg de carvão NOP no 1º ensaio de adsorção e 2,5 mg de carvão NOG no 2º ensaio. Apenas para distinguir as diferenças nos valores de absorção, foi apenas medido um espectro após 6 minutos de contacto.

II.2.3.1.2 Processo de adsorção em carvão activado comercial granular (NOG)

Foram elaboradas soluções de cafeína com concentrações de 5, 10, 12,5 e 25ppm de cafeína. Após a introdução da solução na célula de quartzo, mediu-se o 1º espectro de absorção ($t=0$), o qual corresponde à solução de cafeína sem a presença do carvão. Depois desta medição foi introduzido o carvão granular com uma certa quantidade, 5 ou 10 mg, criando dois conjuntos de ensaios de adsorção. Os espectros foram obtidos de 2 em 2 minutos e o tempo de contacto entre soluto e adsorvente foi de variado, de 20 a 120 minutos, dependendo da quantidade de carvão utilizada no ensaio.

II.2.3.1.3 Processo de adsorção de cafeína em diferentes tipos de carvão

Neste caso foi usada uma solução de cafeína de 12,5ppm de concentração nos 4 ensaios de adsorção em carvões de diferentes origens. A concentração dos carvões em solução foi idêntica (25ppm) e com o mesmo estado de agregação (em pó). Os carvões utilizados foram os seguintes: carvão comercial Norit (NOP e NOG), carvão da SELEUDE 6 e carvão produzido a partir de caroços de azeitonas (AZE).

II.2.3.2 Adsorção de paracetamol

II.2.3.2.1 Processo de adsorção em carvão activado comercial em pó (NOP)

O procedimento experimental neste caso é semelhante ao procedimento efectuado no estudo de adsorção da cafeína para a mesma quantidade de carvão NOP. As soluções resultantes de paracetamol obtidas tinham uma concentração de 5 e 25ppm.

II.2.3.2.2 Processo de adsorção em carvão activado comercial granular (NOG)

Na adsorção de paracetamol em carvão NOG, o procedimento experimental e a aquisição dos espectros foram idênticos ao dos ensaios de adsorção da cafeína em carvão NOG.

II.2.3.3 Adsorção de misturas de cafeína e paracetamol

Efectuou-se a preparação de soluções individuais de paracetamol e de cafeína com concentrações variadas, entre 2,5ppm e 25ppm. Para preparar uma solução de mistura foram introduzidos, na célula, 0,7ml de uma solução individual de cafeína com o dobro da concentração pretendida na solução final da mistura, diluindo com 0,7ml de uma solução individual de paracetamol também com o dobro da concentração final pretendida. As soluções que foram utilizadas nos ensaios de adsorção de misturas tinham uma concentração inicial de 12,5ppm de cafeína e de paracetamol. Apenas as quantidades de carvão NOG introduzidas na célula foram alterando de 2,5, 5 e 10mg. O tempo de contacto da solução com o carvão foi variado, entre 60 a 170 minutos e os espectros foram medidos de 2 em 2 minutos.

II.2.4 Modelação e simulação molecular – SPARTAN

Nesta secção do trabalho apenas foi utilizado o programa SPARTAN 10 na obtenção dos resultados recorrendo a modelos quânticos moleculares dispostos na discussão de resultados.

Capítulo III — *Resultados e Discussão*

III.1 Resultado para a cafeína

III.1.1 Absorção no UV-Vis da cafeína em água

Todos os espectros de absorção no UV-Vis da cafeína em água encontra-se na região dos 220nm e 320 nm de comprimento de onda, λ , com o seu pico máximo de absorção ($Abs_{m\acute{a}x}$) no 273 nm de comprimento de onda ($\lambda_{m\acute{a}x}$). No gráfico seguinte (Figura III.1) estão representados os espectros de cafeína a diferentes concentrações medidos nos dois espectrofotómetros.

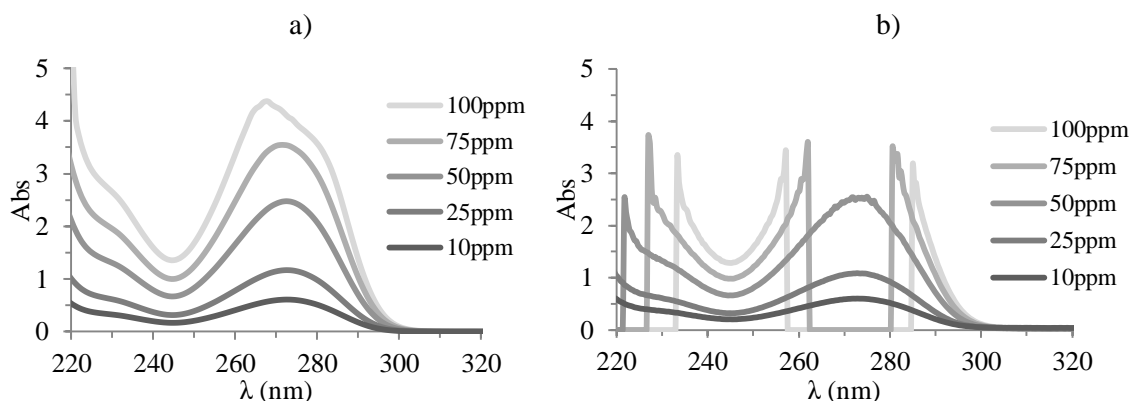


Figura III.1 – a) Espectros de absorção de soluções de cafeína a diferentes concentrações medidas pelo espectrofotómetro JASCO. b) Espectros de absorção de soluções de cafeína a diferentes concentrações medidas pelo espectrofotómetro Ocean Optic.

Analisando os dois gráficos anteriores, pode-se concluir que não existem diferenças nos espectros medidos pelos dois espectrofotómetros utilizados, excepto nos espectros de concentrações elevadas, superiores a 50ppm ($mg.L^{-1}$). O Ocean Optic não é capaz de efectuar medições em soluções muito concentradas, encontrando-se saturado. Isto deve-se por o Ocean Optic possuir uma matriz de díodos como detector, o qual possui uma menor sensibilidade comparativamente ao espectrofotómetro de feixe duplo, JASCO, que utiliza um monocromador como detector. Nesta perspectiva, o espectrofotómetro Jasco possui vantagem na medição de soluções mais concentradas, no entanto, a medição de cada espectro por este aparelho demora cerca de 4 minutos, ao contrário do Ocean Optic que reproduz o espectro de forma quase imediata. E em termos práticos, as concentrações existentes destes compostos poluentes nas águas residuais não são superiores a ppb, logo não é necessário controlar o processo de adsorção deste trabalho a concentrações muito elevadas.

Em todos os ensaios de adsorção efectuados foi utilizada a espectroscopia *in situ*, ou seja, o carvão não é removido da solução utilizada nas medições dos espectros. Deste modo, o soluto é continuamente adsorvido ao longo do tempo, provocando uma diminuição contínua dos valores de absorvância no pico de absorção do composto em causa. Por este motivo, é preferível uma medição mais rápida possível para que os valores de absorvância, de todo o λ do espectro, correspondam, mais aproximadamente, ao momento t em que se iniciou o registo do espectro.

No fim deste estudo preliminar, foi escolhido o espectrofotómetro Ocean Optic como aparelho de medição neste estudo de adsorção. Como consequência, as concentrações de solução de cafeína para o estudo de adsorção foram determinadas, não ultrapassando valores superiores a 50ppm ($mg.L^{-1}$).

III.1.1.1 Rectas de calibração

No seguinte gráfico estão representadas as rectas de calibração da cafeína, determinadas pela análise dos espectros medidos nos dois espectrofotómetros utilizados no λ correspondente ao máximo de absorvância ($\lambda_{\text{máx}}$).

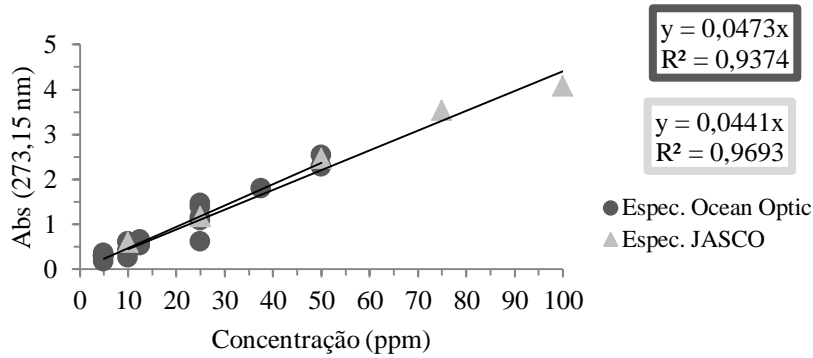


Figura III.2 – Valores da $Abs_{\text{máx}}$ em função da concentração da solução de cafeína medidas em células de quartzo de 1cm pelos dois espectrofotómetros: JASCO e Ocean Optic.

Verifica-se que as duas rectas são praticamente coincidentes, apesar da recta do Jasco se prolongar a concentrações mais elevadas. Isto comprova que para as mesmas condições de medição, os valores de absorção obtidos não são divergentes, comprovando assim a credibilidade dos resultados do espectrofotómetro usado para o estudo de adsorção. Contudo, devido à interferência do carvão no processo, esta recta não é facilmente para o cálculo das concentrações de soluto nos ensaios de adsorção tendo, neste caso, sido utilizada a técnica da decomposição espectral.

III.1.2 Ensaios de adsorção da cafeína em carvão activado comercial – Norit 1240

Num processo de adsorção de cafeína, é de esperar que os valores de $Abs_{m\acute{a}x}$ no seu espectro de absorção diminuam ao longo do tempo, uma vez que a quantidade de cafeína na solução diminui durante a adsorção.

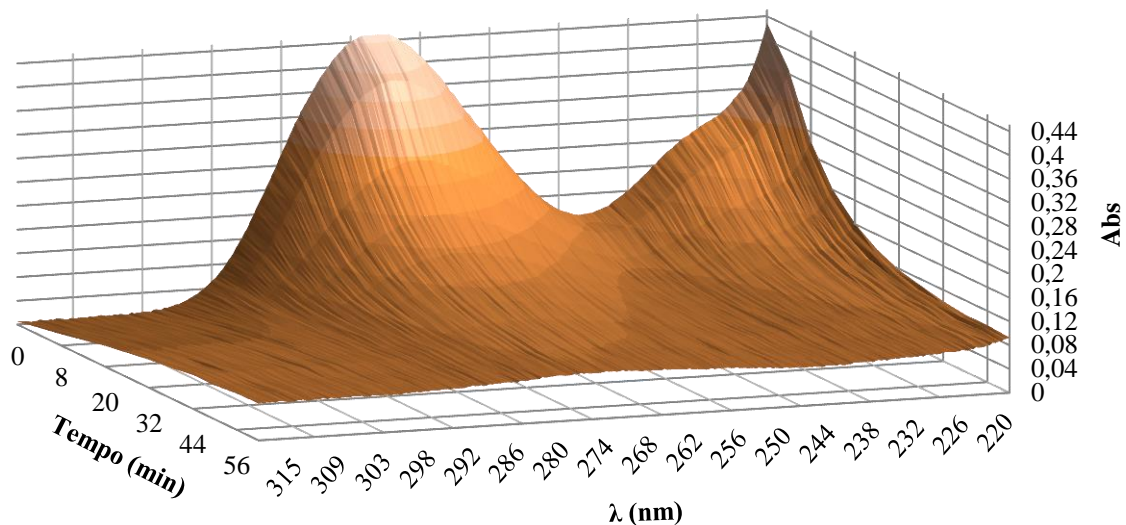


Figura III.3 – Evolução do espectro de absorção da cafeína ao longo do seu processo de adsorção em fase líquida em carvão activado (C_0 de cafeína de 10ppm e 5 mg de carvão NOG) medido pelo espectrofotómetro Ocean Optic sob agitação e a temperatura ambiente.

Na Figura III.3 é possível visualizar a diminuição dos valores de absorvância do pico de absorção da cafeína em função do tempo devido ao processo de adsorção provocado pelo CA existente em solução. Também neste gráfico é possível verificar que a linha de base do espectro de absorção vai aumentando gradualmente. Este efeito é uma consequência directa a presença do carvão durante o processo de medição de espectroscopia.

Efeito da presença do carvão na medição de espectroscopia *in situ*

Na utilização *in situ* da espectroscopia na adsorção com carvão activado, a presença do adsorvente em solução pode aumentar os valores de absorvância ao longo do tempo para todos os comprimentos de onda tal como se verifica na Figura III.4. Neste caso foi utilizada a célula de quartzo no Ocean Optic num ensaio de adsorção em carvão granular.

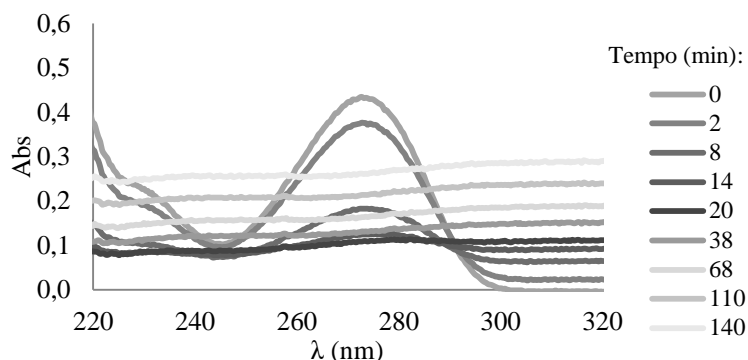


Figura III.4 – Resultados de espectroscopia *in situ* na adsorção em fase líquida de cafeína ($C_0= 10$ ppm) em 10 mg de CA NOG em solução.

No gráfico representado na Figura III.4, verifica-se um efeito de dispersão da luz pela presença do adsorvente em solução, efeito que vai aumentando ao longo do tempo. Neste caso, o CA encontra-se na forma granular e, devido à força de agitação do meio, este sólido vai-se fragmentando em partículas de menores dimensões que, por sua vez, provoca uma maior dispersão de luz na medição do espectro. Este efeito provoca assim uma diminuição da transmitância da luz que atravessa a amostra ao longo do tempo, reflectindo-se no aumento dos valores de absorvância.

Este comportamento do carvão ao longo do processo de adsorção não é previsível e dificilmente controlado, uma vez que a mudança do estado de agregação do carvão depende de vários factores (quantidade de carvão, estado inicial de agregação, velocidade de agitação, etc) [37]. Por este motivo, não é apropriado aplicar simplesmente a recta de calibração da cafeína no cálculo da sua concentração no sistema de adsorção.

Outro aspecto que tem de ser considerado neste estudo é o volume da solução na dispersão do carvão. No 1º caso foi usado um pequeno volume de 1,4 ml, medido no suporte de célula de 1 cm, enquanto no 2º caso foi utilizado um volume de 200 ml, medido pela sonda (Figura III.5).

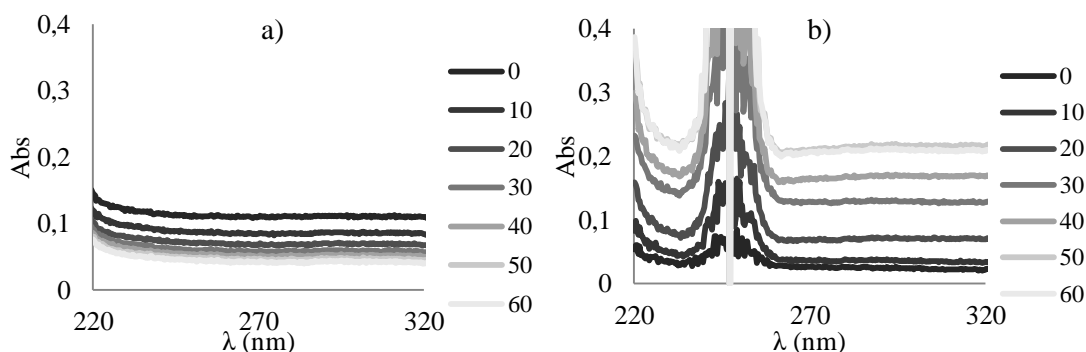


Figura III.5 – **a)** Valores de absorvância em função do λ de uma solução de 25ppm de CA NOP medido numa célula de quartzo de 1cm com um volume de 1,4 ml. **b)** Valores de absorvância em função do λ de uma solução de 25 ppm de CA NOP medido num copo de vidro de 200ml por uma sonda de espectroscopia.

Na análise do ensaio da célula (Figura III.5-a) não se verifica nenhum pico de absorção pelo carvão. Deste modo, pode-se concluir que não houve nenhuma transição electrónica nesta

estrutura de carbono, apenas uma dispersão da luz pelas partículas de carvão em solução. Esta dispersão reflecte-se num aumento da linha de base do espectro [37].

Seguindo a evolução temporal deste espectro, verifica-se uma diminuição dos valores de absorvância, sendo eventualmente uma consequência de uma deficiente agitação do meio. Neste volume de pequenas dimensões, a agitação deixa de proporcionar a suspensão do soluto em solução e provoca a separação do carvão por centrifugação, depositando as partículas de carvão nas paredes da célula.

Ao contrário do 1º ensaio, na Figura III.5-b verifica-se que, num volume de 200 ml de solução e numa medição com uma sonda de espectroscopia, os níveis de absorvância ao longo do tempo aumentam. Este efeito pode ser explicado pela simples acumulação do carvão na lente de projecção da luz dentro da cavidade da sonda, correspondente ao percurso óptico do aparelho (Figura III.6). Esta acumulação de carvão e impedimento de passagem de luz, por sua vez, é consequência da agitação do meio, que, devido às dimensões de volume superiores, deixa de possuir um efeito de separação por centrifugação, mas sim m efeito eficaz de dispersão do carvão.



Figura III.6 – Ilustração da acumulação do carvão nas paredes da sonda, realçando a hipótese de acumulação das partículas de carvão dentro da sua cavidade do percurso óptico

Analisando ainda a Figura III.5-b, na zona do espectro de UV, existe um pico de absorção na zona dos 230 e 250 nm de λ . Como o tipo de carvão utilizado em ambos os ensaios é idêntico, é de esperar que não exista nenhuma absorção de luz pelo CA.

Apesar dos ensaios representados na Figura III.5 possuírem a mesma quantidade de carvão, o seu comportamento dentro da suspensão é diferente, influenciando assim a evolução do espectro da solução ao longo do tempo. Por falta de credibilidade nos resultados obtidos pela sonda, desistiu-se da hipótese de trabalhar em volumes de maiores dimensões, passando a medir os resultados sempre na célula com um volume constante de 1,4 ml.

Como a presença e o efeito do carvão na medição das concentrações em solução, é uma consequência inerente à espectroscopia *in situ*, deve-se utilizar o método de decomposição espectral no cálculo das concentrações dos solutos (caféina e paracetamol).

III.1.2.1 Método de decomposição espectral

De acordo com o método apresentado no capítulo I, os espectros padrão utilizados no cálculo dos coeficientes de extinção de cafeína e do adsorvente.

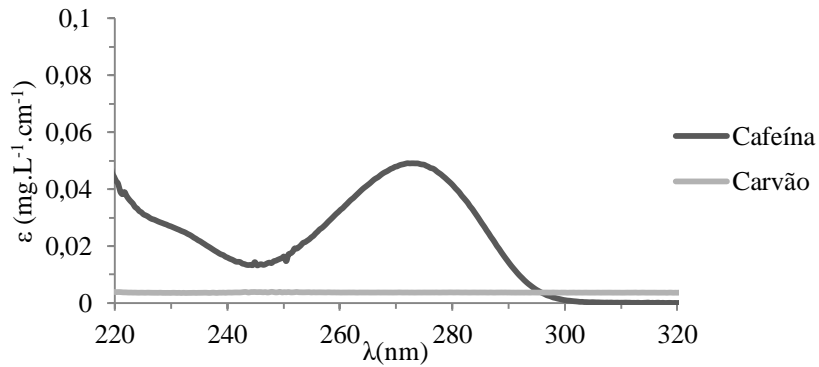


Figura III.7 – Espectros padrão da Cafeína e do Carvão obtidos pelo método de decomposição espectral

Na avaliação do gráfico (Figura III.7), conclui-se que para qualquer concentração de cafeína em solução, o pico de absorção do composto encontra-se nos 273 nm do espectro electromagnético. No caso do carvão, como já foi referido anteriormente, não possui nenhum pico de absorção, interferindo apenas na transmissão da luz, por efeito de dispersão.

III.1.2.2 Ensaios com carvão NOP

Efeito da presença do carvão no processo de adsorção na medição de espectroscopia *in situ*

Tal como foi dito anteriormente, foram feitas as análises de espectroscopia apenas na célula de quartzo com volume de 1,4 ml. Deste modo, foi realizado um ensaio de adsorção em carvão activado para avaliar a evolução do espectro ao longo do tempo, verificando a interferência do carvão na sua medição. A Figura III.8 representa o ensaio de adsorção de cafeína com uma concentração inicial de 10ppm em 0,035 mg de carvão NOP (25ppm em solução).

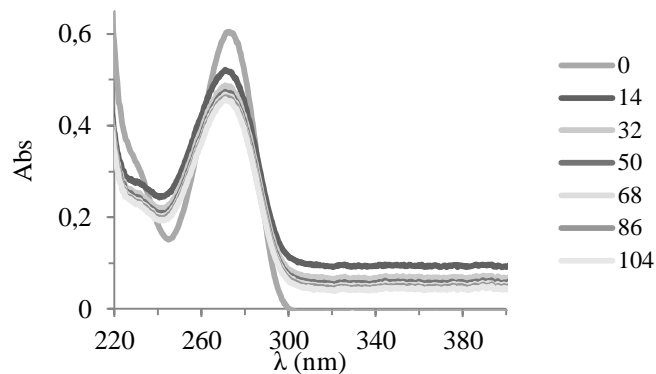
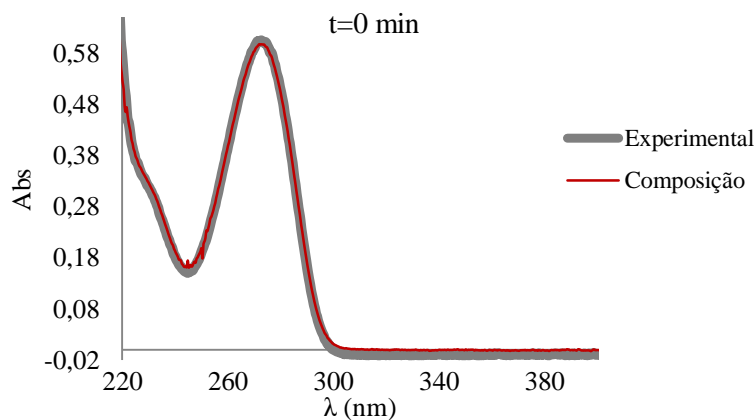


Figura III.8 – Espectro de absorção obtido ao longo do processo de adsorção de cafeína ($C_0=10\text{ppm}$) em CA NOP ($[\text{Carvão}]=25\text{ppm}$) medido numa célula de quartzo de 1 cm de volume de 1,4 ml.

Ao analisar a Figura III.8, verifica-se um comportamento da linha de base idêntica ao ensaio anterior da Figura III.5-a, concluindo que o carvão NOP nas mesmas condições de agitação e volume produz a mesma interferência na medição do espectro ao longo do tempo, mesmo em ensaios de adsorção.

Aplicando a técnica de decomposição espectral ao ensaio exemplificado na Figura III.8, no tempo $t=0$, $t=32$ e $t=104$ minutos, representa-se na Figura III.9.



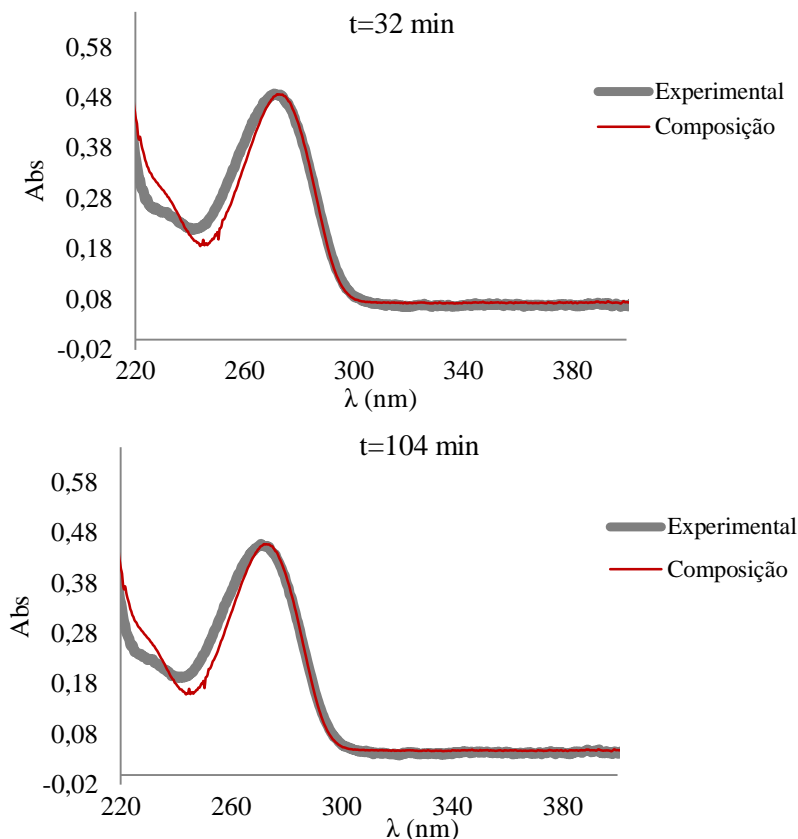


Figura III.9 – Ajuste do modelo de decomposição espectral aos valores experimentais de absorvância obtidos durante o processo de adsorção ($t=0$; $t=32$ e $t=104$ minutos) de cafeína ($C_0=10$ ppm) em CA NOP ($[Carvão]=25$ ppm) medido numa célula de quartzo de 1 cm de volume de 1,4 ml.

Em termos qualitativos, é possível verificar que os espectros obtidos pela técnica de decomposição espectral encontram-se bem ajustados aos valores experimentais, proporcionando assim valores de concentração reais da cafeína em solução ao longo do processo de adsorção.

Os valores calculados de concentração para cada composto presente em solução para ambos os ensaios estão representados na Figura III.10:

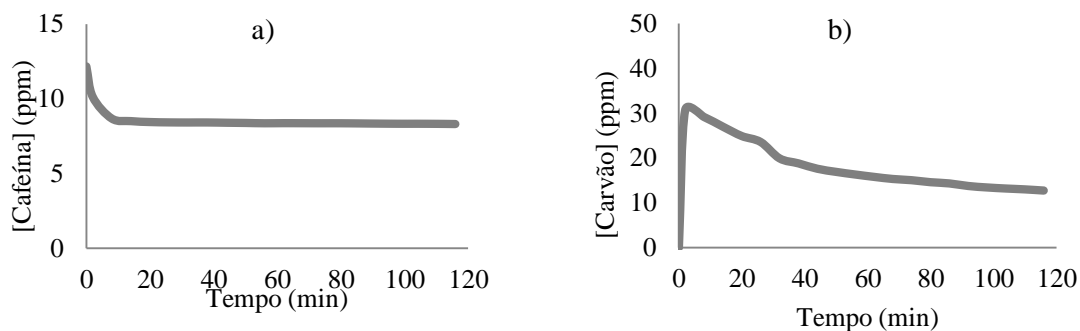


Figura III.10 – **a)** Valores de concentração de cafeína ao longo do processo de adsorção, obtidos pelo método de decomposição espectral, para o ensaio realizado com a célula de quartzo, ambos com uma concentração inicial de cafeína $C_0=10$ ppm e com uma concentração de adsorvente NOP em solução de 25 ppm. **b)** Valores de concentração do carvão ao longo do processo de adsorção, obtidos pelo método de decomposição espectral, para o mesmo ensaio realizado.

Analisando o gráfico da Figura III.10-a, verifica-se a remoção gradual da cafeína ao longo de 2 horas de contacto. No entanto, o ponto de equilíbrio de adsorção ocorre ao fim de 15 minutos.

A Figura III.10-b, verifica-se que os valores de concentração do carvão diminuem ao longo do tempo. Na realidade, o carvão contido na solução é constante, no entanto ao existir agitação do meio, a quantidade de carvão que se sobrepõe no feixe de luz é alterado ao longo do tempo. Como foi verificado na análise dos gráficos anteriores, existe um efeito da dispersão do carvão sobre os valores da absorvância ao longo do tempo, propagando-se no cálculo das respectivas concentrações ao longo do tempo.

Em suma, os valores de concentração de soluto obtidos na decomposição espectral, correspondem a valores reais ao longo do tempo, no entanto para o caso do adsorvente, as concentrações calculadas em função do tempo apenas representam uma previsão geral do comportamento do carvão sob agitação e não da sua verdadeira concentração na solução.

III.1.2.2.1 Estudo da adsorção de diferentes concentrações de cafeína para a mesma quantidade de carvão

Nesta secção do trabalho foram efectuadas ensaios de adsorção de cafeína de diferentes concentrações mas com a mesma quantidade de adsorvente NOP (25ppm em solução), na forma em pó. Todos os ensaios realizados foram efectuados na célula com um volume constante de 1,4 ml e o tempo de contacto foi de 140 minutos. Após a medição dos espectros de absorção, foram calculados os valores de concentração de cafeína e de carvão para cada ensaio, apresentados no seguinte gráfico:

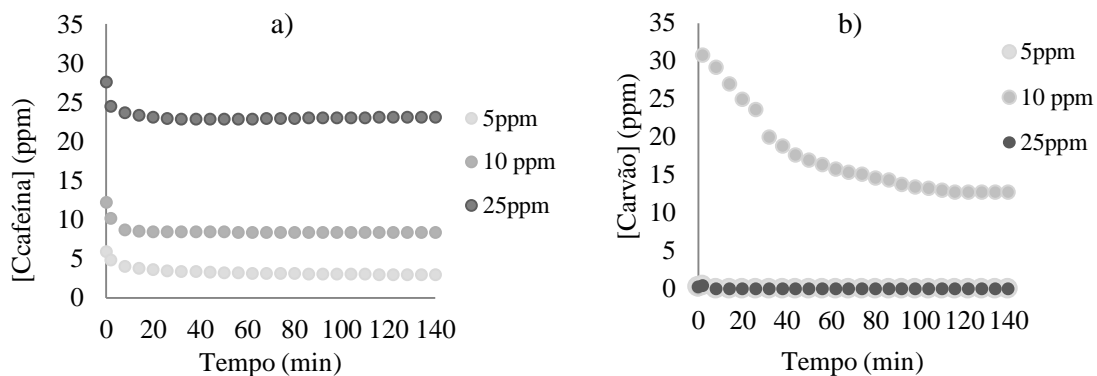


Figura III.11 – a) Valores de concentração de cafeína em função do tempo, obtidos pelo método de decomposição espectral, para os ensaios de adsorção realizados em soluções de diferentes C_0 (5, 10 e 25 ppm), e com a mesma concentração de adsorvente NOP em solução (25 ppm). b) Valores de concentração de carvão, obtidos pelo método de decomposição espectral, para os mesmos ensaios de adsorção realizados.

Relativamente aos valores de concentração de cafeína em solução ao longo do tempo (Figura III.11-a), pode-se verificar que ao fim de 30 minutos de contacto o carvão atinge um equilíbrio de adsorção em todos os ensaios realizados.

Analisando o gráfico da Figura III.11-b, o carvão tem demonstrado a tendência para ser projectado para fora do percurso do feixe de luz devido à agitação, comprovando assim os

valores decrescentes ao longo do tempo (ensaio de $C_0=10\text{ppm}$) quase nulos (ensaios de C_0 igual a 5 e 25ppm de cafeína)

Tabela III.1 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de cafeína, usadas no processo de adsorção em 25ppm de carvão NOP, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum Erro^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado.

	C_0 (mg L ⁻¹)	$C_{0,Modelo}$ (mg L ⁻¹)	$\sum Erro^2$
Ensaio	5	5,88	1,513
	10	12,17	5,730
	25	27,59	2,022

A Tabela III.1 demonstra uma avaliação do ajuste do método de decomposição espectral para os ensaios realizados, comparando os valores C_0 das soluções feitas com os valores obtidos pelo método. Verifica-se que o erro quadrado do ajuste deste método é relativamente pequeno, para além de que a diferença entre as concentrações das soluções e as calculadas é pequena. Esta pequena diferença também pode ser provocada pela falta de rigorosidade na preparação das soluções, no entanto estas concentrações não estão muito fora do padrão esperado, dando assim credibilidade à forma de preparação das soluções como à eficiência do método utilizado.

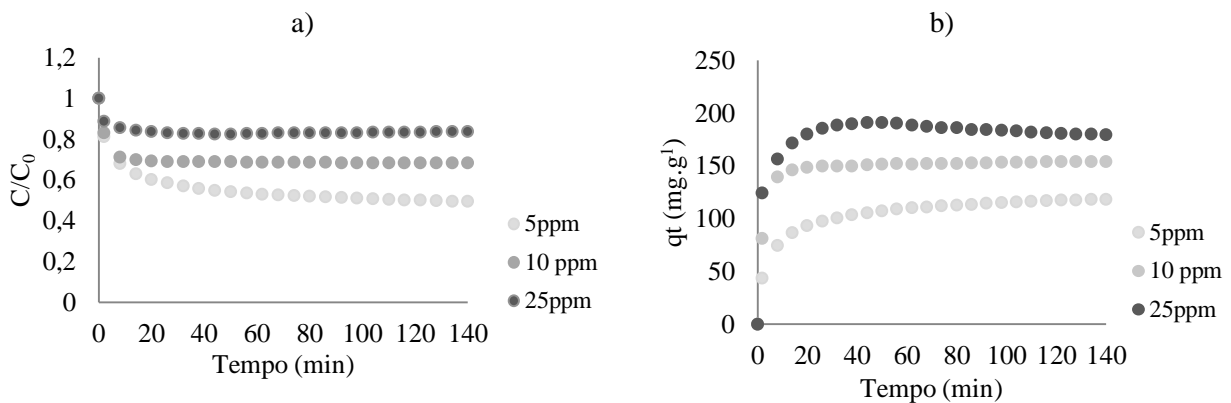


Figura III.12 – a) Cinética de adsorção da cafeína nos ensaios realizados com diferentes C_0 (5, 10, 12,5 e 25ppm) e com a mesma quantidade de adsorvente NOP (25ppm). b) Quantidades de cafeína adsorvidas por g de carvão NOP em função do tempo.

Observando agora a cinética de adsorção da cafeína no carvão NOP (Figura III.12-a), pode-se concluir à partida que existe uma maior eficiência de remoção em soluções de menores concentrações de soluto, o que é promissor em termos de aplicação deste tipo de carvões para a remoção de contaminantes. Contudo, na Figura III.12-b, verifica-se que a velocidade inicial de adsorção é maior para maiores concentrações de adsorvato, como seria de esperar, e ainda que a quantidade de cafeína adsorvida no equilíbrio, q_e , é proporcional à C_0 de cafeína na solução, aumentado de 120 para quase 180 mg g⁻¹. Desta forma, pode-se afirmar que o aumento da concentração inicial provoca um aumento da quantidade adsorvida, como seria de esperar, aumentando também a velocidade de adsorção por aumento da respectiva força motriz [42].

III.1.2.2.1.1 Modelação da cinética de adsorção

Para o ajuste dos resultados experimentais obtidos, foram testados os seguintes modelos cinéticos:

Modelo de pseudo 1ª e 2ª ordem:

Após a aplicação das equações cinéticas de pseudo-primeira ordem (Equação 7) e pseudo-segunda ordem (Equação 9), foi avaliado o ajuste dos mesmos pela correlação entre os valores de q_e calculados pelos modelos e os valores q_e experimentais (Figura III.13).

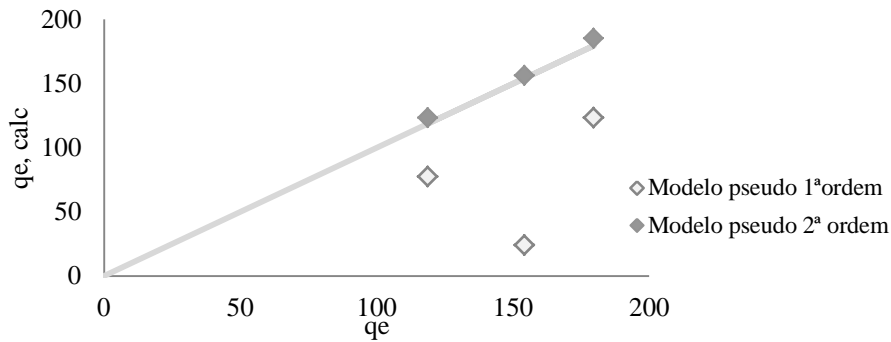


Figura III.13 – Correlação entre as quantidades de cafeína, q_e (valores experimentais) e $q_{e,calc}$ usando os modelos de pseudo primeira e pseudo-segunda ordem para os ensaios de adsorção de soluções de cafeína ($C_0= 5, 10$ e 25ppm) em 25ppm de carvão NOP .

Observando o gráfico da Figura III.13, verifica-se imediatamente que a adsorção de cafeína em carvão NOP obedece a uma cinética de pseudo-segunda ordem. Isto também pode ser comprovado com a comparação dos coeficientes de correlação dos dois modelos, uma vez que os coeficientes do modelo de pseudo-primeira ordem foram sempre mais desfavoráveis ($R^2 < 0,997$) em relação aos do modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,999$).

Deste modo, estão apresentados na seguinte Tabela III.2, os parâmetros cinéticos resultantes do modelo de melhor ajuste.

Tabela III.2 – Parâmetros da cinética de pseudo-segunda ordem da adsorção de soluções de cafeína de diferentes C_0 em 25ppm de carvão NOP. O parâmetro k_{p2} e a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida do CA utilizado, $q_{e,calc}$ e $C_{e,calc}$ são, respectivamente, a quantidade de cafeína adsorvida e a concentração que permanece em solução no equilíbrio. re é a eficiência de remoção do CA em estudo.

Amostra	C_0 (mg L^{-1})	k_{p2} ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	R^2	h ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	$t_{1/2}$ (h)	$q_{e,calc}$ (mg g^{-1})	$C_{e,calc}$ (mg L^{-1})	re (%)*
	5,88	0,08	0,999	1111	0,107	123,46	2,80	52,47
NOP	12,17	0,42	1	10000	0,015	156,25	8,26	32,10
	27,59	3,1	0,999	100000	0,0018	185,19	22,96	16,78

Analisando os parâmetros calculados, conclui-se que um aumento de concentração de cafeína na solução provoca um aumento na velocidade de adsorção inicial, h , e global, k_2 . Consequentemente, isto reflecte-se na diminuição do tempo de meia vida, $t_{1/2}$, e no aumento da quantidade de cafeína adsorvida no equilíbrio, q_e .

Modelo cinético de adsorção reversível:

Aplicado o modelo aos ensaios realizados, é possível verificar de forma qualitativa o seu ajuste no gráfico da Figura III.14 e de forma quantitativa na Tabela III.3.

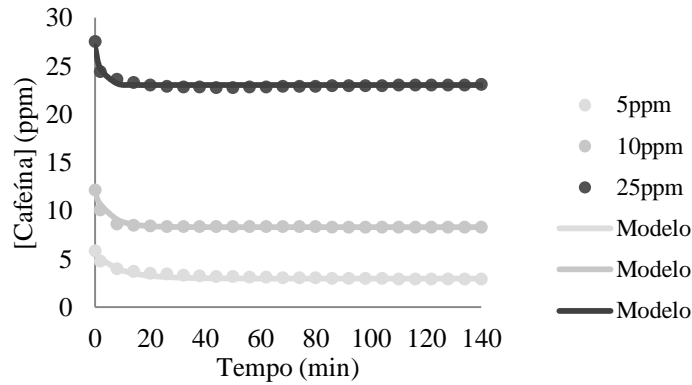


Figura III.14 – Ajuste do modelo cinético de adsorção reversível para os ensaios de adsorção de cafeína de C_0 diferentes (5, 10 e 25ppm) em carvão NOP de concentração constante (25ppm).

Tabela III.3 – Avaliação da aplicação do modelo cinético de adsorção reversível, comparando os valores de C_0 das soluções de cafeína, usadas no processo de adsorção em 25ppm de carvão NOP, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum Erro^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado e R^2 representa o coeficiente de correlação do ajuste.

	Cafeína ($mg L^{-1}$)		Carvão		$\sum Erro^2$	R^2
	C_0	$C_{0,Modelo}$	$C_{carvão} (mg L^{-1})$	Massa (mg)		
Ensaio	5,88	5,70	25	0,035	0,885	0,934
	12,17	11,88			0,604	0,963
	27,59	27,06			1,007	0,966

No caso das concentrações iniciais, a diferença entre os valores experimentais e os valores ajustados é muito reduzida para os três ensaios. Relativamente, ao erro quadrado do ajuste do modelo é mínimo e o R^2 do modelo é relativamente próximo de 1, deste modo, é possível garantir que o modelo foi bem ajustado, obtendo assim os seguintes parâmetros cinéticos na Tabela III.4:

Tabela III.4 – Parâmetros do modelo cinético de adsorção reversível relativos ao processo de adsorção de cafeína de diferentes C_0 (5, 10 e 25ppm) para a mesma quantidade de carvão NOP em solução (25ppm), onde k_1 – constante cinética de reacção directa (adsorção da cafeína no CA); k_{-1} – constante cinética da reacção inversa (dessorção da cafeína pelo CA), C_m é a quantidade de massa de soluto máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de CA utilizado.

$k_1 (ml mg^{-1} s^{-1})$	$k_{-1}(s^{-1})$	$C_m (mg/mg)$	Volume (ml)
14,90	0,03	0,173	1,4

Estes parâmetros são o resultado do ajuste do modelo no conjunto de ensaios de adsorção efectuados em 0,035 mg de carvão NOP. Relativamente à quantidade adsorvida pelo carvão, calculada por este modelo, é verificado que a quantidade correspondente a uma monocamada é de $173 mg.g^{-1}$.

De uma forma geral, conclui-se que os modelos aplicados no processo de adsorção de cafeína, utilizando a mesma quantidade de carvão NOP para todos os ensaios, foram bem ajustados e não se encontram fora do comportamento geral da adsorção num carvão.

III.1.2.2.2 Estudo da adsorção de cafeína a concentração constante para diferentes quantidades de carvão

Neste caso foi efectuado o procedimento idêntico estudo e modelação cinética para os ensaios de adsorção de uma solução de concentração fixa de cafeína mas para quantidades diferentes de carvão em cada ensaio. Todas as restantes condições experimentais foram idênticas aos ensaios anteriores.

Após a aplicação do modelo de decomposição espectral, as concentrações de cafeína e carvão estão dispostas na Figura III.15:

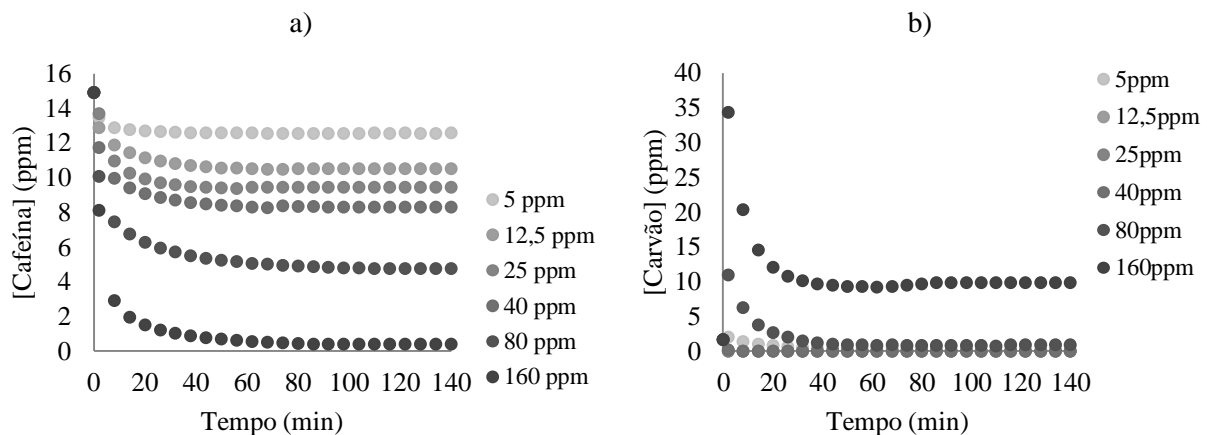


Figura III.15 – a) Valores de concentração de cafeína em função do tempo para os ensaios de adsorção realizados em soluções de $C_0=12,5\text{ppm}$, e com diferentes concentrações de adsorvente NOP em solução (5, 12,5, 25, 40, 80 e 160ppm). b) Valores calculados de concentração de carvão em função do tempo, para os mesmos ensaios de adsorção realizados.

Verifica-se, logicamente, que o aumento da quantidade de carvão utilizada provoca um aumento na cinética de adsorção e eficiência de remoção do soluto presente em solução (Figura III.15-a). Este facto é facilmente explicado pela proporcionalidade directa entre a quantidade de carvão com o volume de poros associado.

Relativamente aos valores de carvão ao longo do tempo (Figura III.15-b), verifica-se um comportamento idêntico aos ensaios realizados numa célula, abordados anteriormente. A diminuição de concentração é provocada pela separação do carvão da solução por agitação do meio (centrifugação).

Para avaliar o grau de ajuste do modelo, efectuou-se a seguinte Tabela III.5.

Tabela III.5 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de 12,5ppm de cafeína, usadas no processo de adsorção em diferentes quantidades de carvão NOP em solução (5, 12,5, 25, 40, 80,160), com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum Erro^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado.

	Carvão		Cafeína		$\sum Erro^2$
	C_0 (mg L ⁻¹)	C_0 (mg L ⁻¹)	$C_{0,Modelo}$ (mg L ⁻¹)		
Ensaio	5				0,219
	12,5				6,425
	25				10,347
	40		12,5	14,93	1,86
	80				0,140
	160				0,243

Neste caso, o valor de C_0 de cafeína foi deixado livre para ser estimado pelo modelo. O valor calculado pelo modelo possui quase 2,5 ppm a mais que o valor estipulado na preparação da solução. No entanto, o erro ($\sum Erro^2$) associado ao ajuste é mínimo, podendo considerar a hipótese de uma menor precisão na preparação da solução para explicar esta diferença de concentração C_0 . Considera-se assim que a concentração inicial das soluções de cafeína é de 14,93 ppm.

Após a determinação da veracidade dos valores da concentração de cafeína, é possível demonstrar os resultados das cinéticas de adsorção e quantidades de cafeína adsorvidas para cada ensaio na Figura III.16.

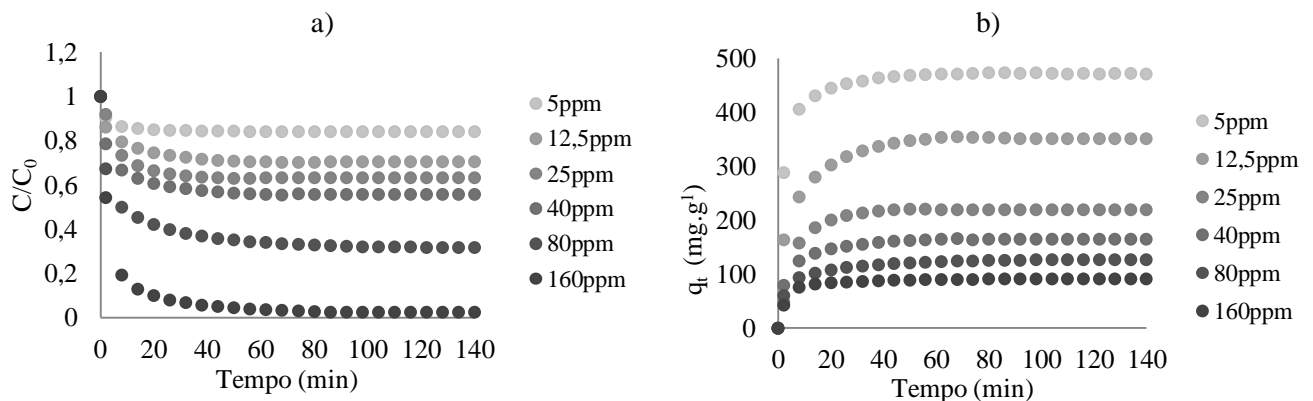


Figura III.16 – a) Cinética de adsorção da cafeína nos ensaios realizados com concentração de cafeína idêntica, $C_0=12,5ppm$, e com diferentes concentrações de adsorvente utilizado em solução, CA NOP (5, 12,5, 25, 40, 80 e 160ppm). b) Valores de quantidade de cafeína adsorvida por g de carvão NOP para cada ensaio realizado.

Observando a Figura III.16-a conclui-se que para remover toda a cafeína desta solução é aproximadamente necessário ter em solução uma concentração de carvão NOP de 160ppm, tendo esta uma eficiência de remoção de quase 100%. Relativamente aos valores de q_t , este é inversamente proporcional à quantidade de carvão utilizada. A agitação do meio proporciona uma distribuição uniforme de carvão por toda a solução de cafeína, deste modo, a quantidade de cafeína repartida por cada grama de carvão é menor quanto maior for a quantidade de carvão disponível.

III.1.2.2.2.1 Modelação da cinética de adsorção

Modelo de pseudo 1ª e 2ª ordem:

Aplicados os modelos, compararam-se os valores de q_e calculados pelos valores de q_e experimentais, no seguinte gráfico:

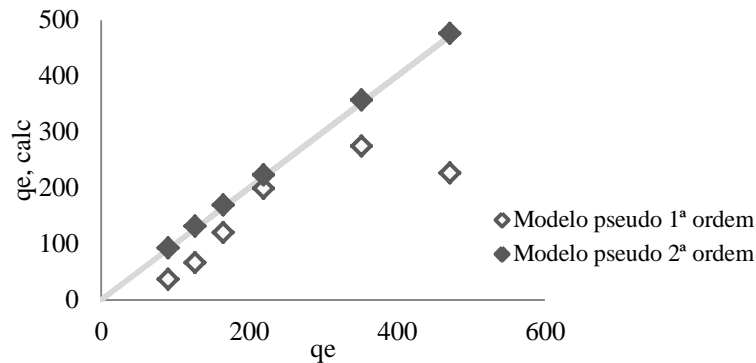


Figura III.17 – Correlação entre as quantidades de cafeína, q_e (valores experimentais), e $q_{e,calc}$ usando os modelos de pseudo primeira e pseudo-segunda ordem para os ensaios de adsorção de 12,5ppm de cafeína em diferentes quantidades de carvão NOP em solução (5, 12,5, 25, 40, 80 e 160ppm).

Mais uma vez, é confirmado que o processo de adsorção deste carvão segue um modelo de pseudo-segunda ordem, pois a discrepância entre os valores do modelo de pseudo-primeira ordem são muito superiores ao do segundo modelo (Figura III.17). A comparação entre os coeficientes de correlação destes modelos também reforça a mesma ideia. Assim, os parâmetros cinéticos calculados do modelo de pseudo-segunda ordem estão dispostos na Tabela III.6.

Tabela III.6 – Parâmetros da cinética de pseudo-segunda ordem da adsorção de cafeína pelo carvão NOP, para as amostras de soluções de cafeína de diferentes C_0 . O parâmetro k_{p2} e a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida do CA utilizado, $q_{e,calc}$ e $C_{e,calc}$ são, respectivamente, a quantidade de cafeína adsorvida e a concentração que permanece em solução no equilíbrio. re é a eficiência de remoção do CA em estudo.

Amostra	C_0 (mg L^{-1})	k_{p2} ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	R^2	h ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	$t_{1/2}$ (h)	$q_{e,calc}$ (mg g^{-1})	$C_{e,calc}$ (mg L^{-1})	re (%)*
NOP	5	0,11	0,999	25000	0,019	476,19	12,55	15,95
	12,5	0,08	0,999	10000	0,035	357,14	10,46	29,91
	25	0,10	0,999	5000	0,044	222,22	9,37	37,22
	40	0,18	0,999	5000	0,033	169,49	8,14	45,42
	80	0,12	0,999	2000	0,064	131,58	4,40	70,52
	160	0,40	1	3333	0,027	92,59	0,11	99,25

De um modo geral, os valores de velocidade inicial de adsorção, h , diminuem com o aumento da concentração de adsorvente. Este facto é coerente com a conclusão efectuada anteriormente, pois a diminuição da proporção da cafeína relativamente ao carvão leva a uma diminuição da força motriz.

Modelo cinético de adsorção reversível

A representação gráfica do ajuste do modelo, apresenta-se na Figura III.18 e de forma quantitativa na Tabela III.7.

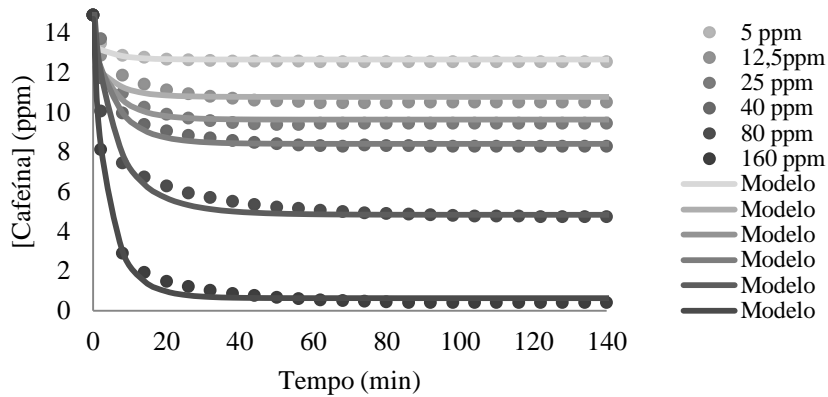


Figura III.18 – Ajuste do modelo cinético de adsorção reversível para os ensaios de adsorção de cafeína de $C_0=12,5\text{ppm}$ em diferentes quantidades de carvão NOP em solução (5, 12,5, 25, 40, 80 e 160ppm).

Tabela III.7 - Avaliação da aplicação do modelo cinético de adsorção reversível, comparando os valores de C_0 das soluções de 12,5ppm de cafeína, usadas no processo de adsorção em diferentes quantidades de carvão NOP (5, 12,5, 25, 40, 80, 160ppm) em solução, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum \text{Erro}^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado e R^2 representa o coeficiente de correlação do ajuste..

	Cafeína (mg L^{-1})		Carvão		$\sum \text{Erro}^2$	R^2
	C_0	$C_{0,Modelo}$	C_0 (mg L^{-1})	Massa (mg)		
Ensaio	14,93	13,39	5	0,007	2,668	0,935
		12,57	12,5	0,0175	8,044	0,959
		13,21	25	0,035	6,382	0,995
		14,09	40	0,056	1,554	0,974
		15,78	80	0,112	7,016	0,971
		14,72	160	0,224	1,698	0,993

À partida o modelo demonstra ajustar-se bem em todos os ensaios realizados com um único conjunto de parâmetros. Observando os valores $C_{0,Modelo}$ para a cafeína, estes são relativamente próximos ao valor experimentais de concentração e o erro associado ao ajuste não é superior a 9. É possível verificar também que o valor de R^2 de qualquer ensaio é sempre superior a 0,93, garantindo assim a qualidade do ajuste deste modelo.

De acordo com o ajuste do modelo, foram obtidos os seguintes parâmetros cinéticos (Tabela III.8).

Tabela III.8 – Parâmetros do modelo cinético de adsorção reversível para a adsorção de 12,5ppm de cafeína em soluções de carvão NOP de diferentes quantidades (5, 12,5, 25, 40, 80, 160ppm) em solução, onde: k_1 – constante cinética de reacção directa (adsorção da cafeína no CA); k_{-1} – constante cinética da reacção inversa (dessorção da cafeína pelo CA), C_m é a quantidade de massa de soluto máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de CA utilizado.

k_1 ($\text{ml mg}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_{-1} (s^{-1})	C_m (mg/mg)	Volume (ml)
13,17	0,006	0,149	1,4

Relativamente ao valor C_m , é um valor praticamente idêntico ao do caso de adsorção de cafeína para 25ppm de carvão em solução, concluindo-se que mesmo alterando-se as condições de concentração quer do soluto quer do adsorvente, este carvão NOP possui uma capacidade de adsorver entre 149 a 173 mg de cafeína por cada g de adsorvente adsorvente.

Nestes dois estudos realizados foi variado a concentração de soluto e de adsorvente, no entanto continua a ser o mesmo processo de adsorção no mesmo tipo de carvão comercial em pó (NOP). Deste modo, é preferível que este modelo de adsorção reversível seja aplicado e ajustado no conjunto completo de ensaios.

A representação gráfica do ajuste do modelo em ambos os conjuntos de ensaios apresenta-se na seguinte Figura III.19 e de forma quantitativa na Tabela III.9.

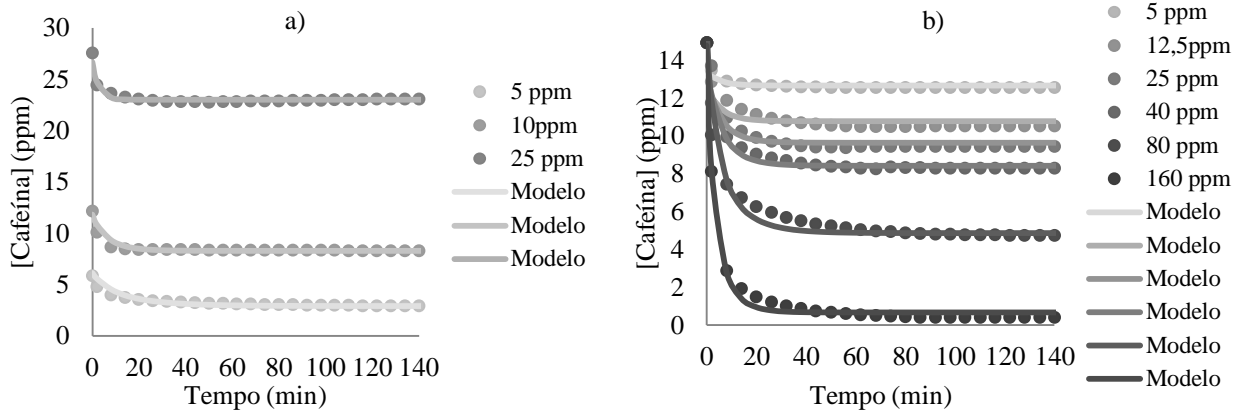


Figura III.19 – Ajuste do modelo cinético de adsorção reversível para os dois conjuntos de ensaios de adsorção de cafeína realizados com o carvão NOP. a) Conjunto de ensaios de adsorção de cafeína de diferentes C_0 (5, 10 e 25 ppm) em 25 ppm de carvão NOP (0,035mg) b) Conjunto de ensaios de adsorção de cafeína de $C_0=12,5$ ppm em diferentes quantidades de carvão NOP em solução (5, 12,5, 25, 40, 80 e 160 ppm).

Tabela III.9 – Avaliação da aplicação do modelo cinético de adsorção reversível nos dois conjuntos de ensaios em carvão NOP, comparando os valores de C_0 das soluções de cafeína, usadas no processo de adsorção em carvão NOP, com os valores de C_0 calculados pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum Erro^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado e R^2 representa o coeficiente de correlação do ajuste. Parâmetros do modelo cinético de adsorção reversível para o conjunto de ensaios de adsorção em carvão NOP, onde: k_1 – constante cinética de reacção directa (adsorção da cafeína no CA); k_{-1} – constante cinética da reacção inversa (dessorção da cafeína pelo CA), C_m é a quantidade de massa de soluto máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de CA utilizado.

	Cafeína		Carvão		$\sum Erro^2$	R^2
	$C_{0,cafeína}$ ($mg L^{-1}$)	$C_{0,Modelo}$ ($mg L^{-1}$)	C_0 ($mg L^{-1}$)	Massa (mg)		
Ensaio	5,88	6,13			1,258	0,964
	12,17	11,83	25	0,035	1,164	0,935
	27,59	26,68			1,406	0,963
		13,39	5	0,007	2,678	0,940
		12,57	12,5	0,0175	8,161	0,958
	14,93	13,21	25	0,035	6,626	0,993
		14,09	40	0,056	1,583	0,974
		15,78	80	0,112	6,586	0,971
		14,72	160	0,224	1,881	0,993
		k_1 ($ml\ mg^{-1}\ s^{-1}$)		k_{-1} (s^{-1})		C_m ($mg.mg^{-1}$)
	13,85		0,006		0,149	

Desta forma pode-se concluir que os parâmetros cinéticos calculados anteriormente encontram-se próximos do valor calculado pelo modelo para todo o conjunto de ensaios. Relativamente à capacidade de adsorção do carvão para este soluto é de 149 mg de cafeína por cada grama de carvão.

III.1.2.3 Efeito do tamanho das partículas de carvão

Nesta secção do trabalho, foi verificado o efeito do tamanho das partículas em espectroscopia UV-Vis *in situ* num processo de adsorção de cafeína. As suas condições de volume e método de análise foram idênticas, variando apenas o estado de agregação do carvão, granular e em pó.

Na Figura III.20 é possível verificar as principais diferenças nos valores de absorvâncias entre os ensaios com granulometrias diferentes.

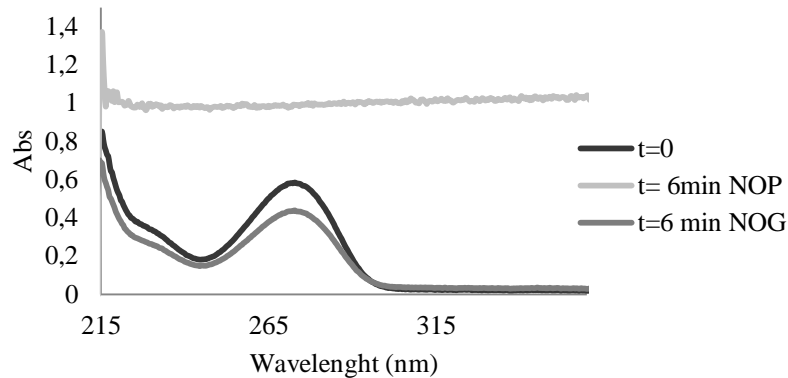


Figura III.20 – Comparação entre os espectros de absorção de solução de cafeína, de C_0 igual a 10 ppm (momento $t=0$), e espectros de absorção de processos de adsorção da mesma solução em 2,5 mg de carvões com formas de agregação diferentes, NOP e NOG, após 6 minutos de contacto.

Ao analisar os dois ensaios, nota-se que ocorre uma elevada dispersão da luz pelas inúmeras partículas de carvão NOP, ao contrário do ensaio que utiliza o NOG. Apesar de ambas as soluções possuírem a mesma quantidade de carvão, o modo como se encontram presentes na solução vão influenciar directamente a transmissão da luz que atravessa a amostra. Enquanto as partículas em pó se dispersão bastante bem em toda a solução, o carvão granular sob agitação apenas se desintegra de forma lenta e gradual. Deste modo, as partículas de carvão que se sobrepõem ao feixe de luz são bastante superiores no ensaio com o carvão NOP do que com o carvão NOG.

Observando a Figura III.20, verifica-se que pico de absorção da cafeína é de certa forma camuflado pelo aumento dos valores de absorção provocado pela dispersão da luz, no caso do carvão NOP. Na utilização do carvão NOG, apesar de existir agitação do meio, não ocorre grandes interferências na transmissão de luz pela amostra, verificando claramente o pico de absorção da cafeína ao longo do tempo.

Em suma, para a utilização de espectroscopia *in situ* em processos de adsorção, o melhor tipo de granulometria utilizada, para elevadas concentrações de carvão, é o granular (NOG).

III.1.2.4 Ensaios com o Carvão NOG

Neste capítulo é efectuado o estudo de adsorção de cafeína semelhante ao caso do carvão NOP, excepto no tipo de carvão e nas respectivas quantidades. Foram aplicados os mesmos modelos e as mesmas formas de avaliação dos ajustes.

De uma maneira geral, a Figura III.21 é um resultado exemplar da decomposição espectral aos ensaios realizados.

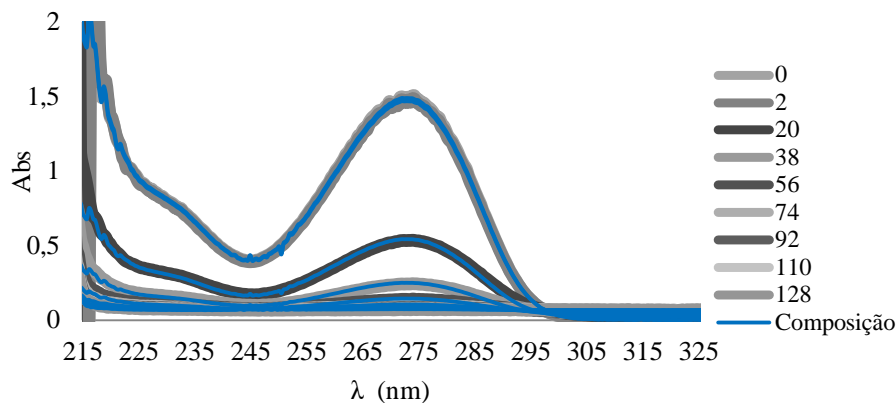


Figura III.21 – Espectro de absorção de um processo de adsorção de cafeína ($C_0=25$ ppm) em 5 mg de carvão NOG, ao longo de 128 minutos de contacto, e o resultado do ajuste do modelo de decomposição espectral (Composição) ao espectro medido.

De forma qualitativa, pode-se garantir que a decomposição espectral permitiu ajustar-se perfeitamente a todos os pontos de absorção ao longo do λ do espectro. Deste modo, é possível afirmar que os valores de concentração calculados (Figura III.22) estão de acordo com os valores de absorção medidos por espectroscopia com um erro aceitável.

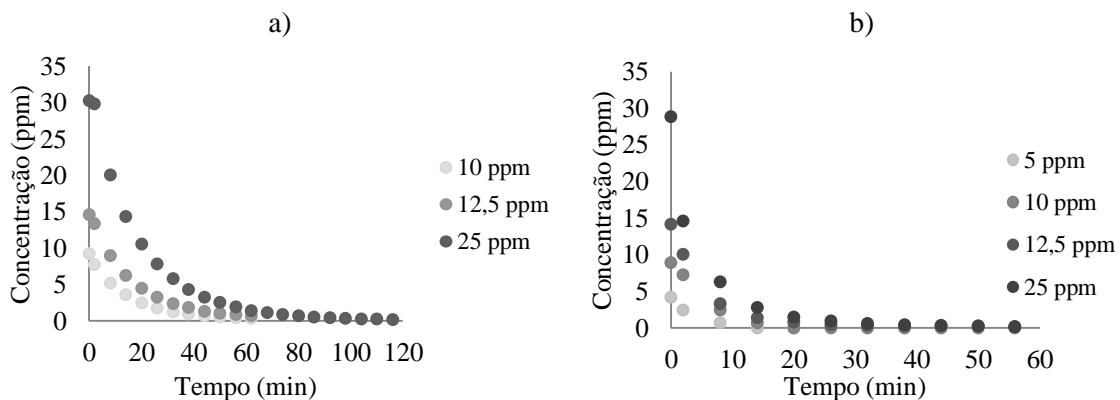


Figura III.22 – a) Valores de concentração de cafeína em função do tempo para os ensaios realizados em soluções de cafeína com diferentes C_0 (10, 12,5 e 25 ppm), utilizando 5 mg carvão. b) Valores de concentração de cafeína em função do tempo para os ensaios realizados em soluções de cafeína com diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25 ppm), utilizando 10 mg carvão.

Numa primeira análise, é verificado que ocorre a remoção completa da cafeína em solução em ambos os casos e que o aumento da quantidade de carvão provoca um aumento na velocidade de adsorção.

Observando os parâmetros do ajuste da Tabela III.10, confirma-se que não existem diferenças significativas entre os valores de concentrações reais e os calculados.

Tabela III.10 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de cafeína, usadas no processo de adsorção em carvão NOG, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum Erro^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado.

	Carvão (mg)	C_0 (mg L ⁻¹)	$C_{0,Modelo}$ (mg L ⁻¹)	$\sum Erro^2$
Ensaio	5	10	9,24	0,045
		12,5	14,65	0,051
		25	30,32	0,324
	10	5	4,21	0,267
		10	8,90	3,012
		25	14,18	0,201
			28,88	0,324

Relativamente ao erro quadrado do ajuste, para todos os ensaios, este possui valores muito reduzidos, significando assim uma sobreposição do modelo aos valores experimentais quase perfeita, ao longo de cada momento t do processo de adsorção.

Para cada valor de concentração de cafeína calculado pelo método de decomposição espectral, existe um valor de concentração de carvão associado, que é obtido através do procedimento de decomposição espectral e corresponde essencialmente à dispersão da luz provocada pela fragmentação das partículas de carvão. A título exemplificativo, para cada ensaio, estes valores em função do tempo encontram-se registados na Figura III.23.

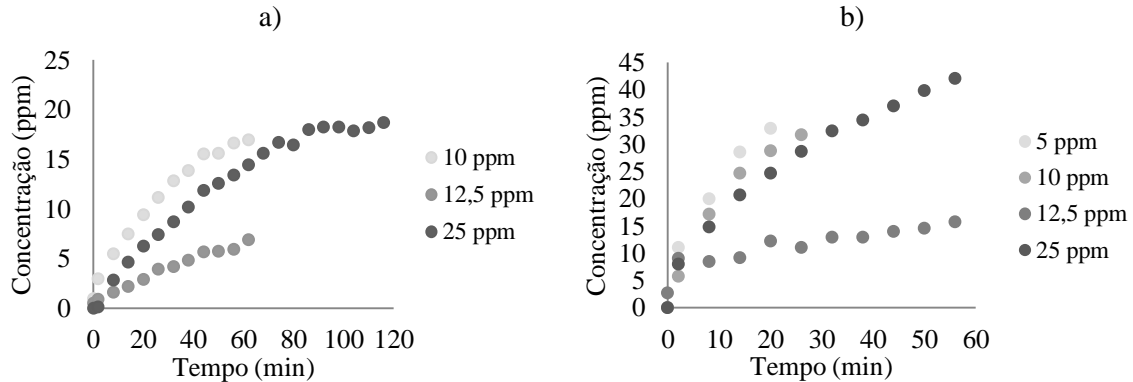


Figura III.23 – a) Evolução temporal dos valores de concentração de carvão NOG para os ensaios realizados em soluções de cafeína com diferentes C_0 (10, 12,5 e 25ppm), utilizando 5 mg carvão b) Valores de concentração do carvão NOG para os ensaios realizados em soluções de cafeína com diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm), utilizando 10 mg carvão.

,Observando os gráficos da Figura III.23, verifica-se que o carvão tem um comportamento oposto ao do carvão NOP, referenciado na Figura III.11-b. Neste caso, a deterioração dos grãos de carvão, provocada pela agitação e pelo choque entre os grãos e agitador, liberta de forma gradual partículas de menores dimensões, dispersando-se na solução. Consequentemente, essas partículas de carvão provocam a dispersão gradual da luz, diminuindo a transmitância do sinal de luz, reflectindo-se na subida dos valores da absorvância (como no exemplo ilustrado na Figura III.4).

Comparando os ensaios da Figura III.23 relativamente à quantidade de carvão utilizada, verifica-se que a dispersão da luz, num determinado momento, t é maior quanto maior for a

quantidade de carvão utilizada. No entanto, estes valores de concentração de carvão calculados não têm qualquer relação com a concentração de soluto dentro da solução, como seria de esperar. E também não representam os valores reais de concentração de carvão das soluções, tal como foi verificado anteriormente.

Efectuados os cálculos das concentrações, estes são usados para calcular a cinética de adsorção de cada um dos ensaios, dispostos na Figura III.24.

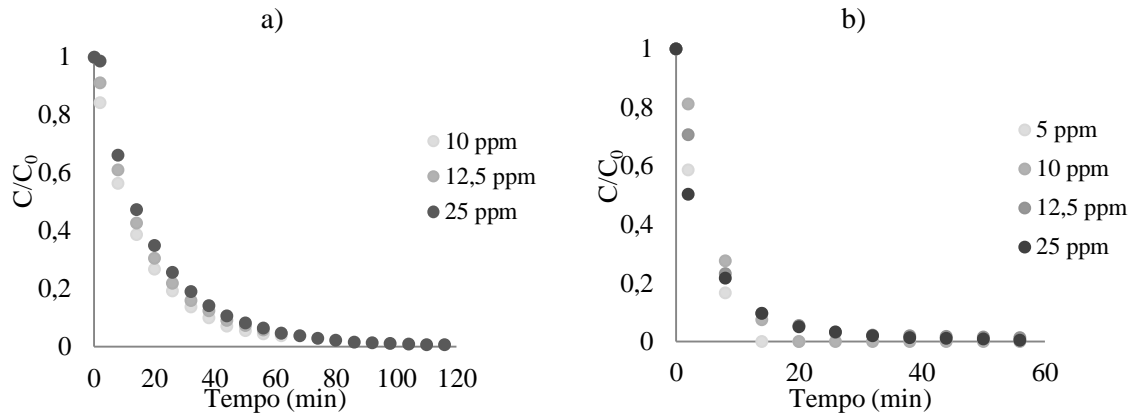


Figura III.24 – a) Cinéticas de adsorção para os ensaios de adsorção de soluções de diferentes C_0 de cafeína (10, 12,5 e 25ppm) em 5 mg de carvão NOG. b) Cinéticas de adsorção dos ensaios de adsorção de cafeína de diferentes concentrações (5, 10, 12,5 e 25ppm) em 10 mg de carvão NOG.

Comparando os ensaios realizados para a mesma quantidade de adsorvente, todos estes possuem as mesmas velocidades específicas de adsorção, independentemente da quantidade de soluto presente em solução. Estas velocidades de adsorção idênticas são o resultado da utilização de quantidades de carvão muito superiores, ao contrário do caso dos ensaios com o carvão NOP. Deste modo, estas quantidades de carvão elevadas levam à remoção completa do soluto sem que haja uma saturação dos centros activos do carvão. O aumento da quantidade de carvão provoca uma redução no tempo de remoção do soluto.

Aplicando a Equação 5, foram calculados os valores de q_t dos ensaios, representando-os em função do tempo, obtém-se o gráfico da Figura III.25.

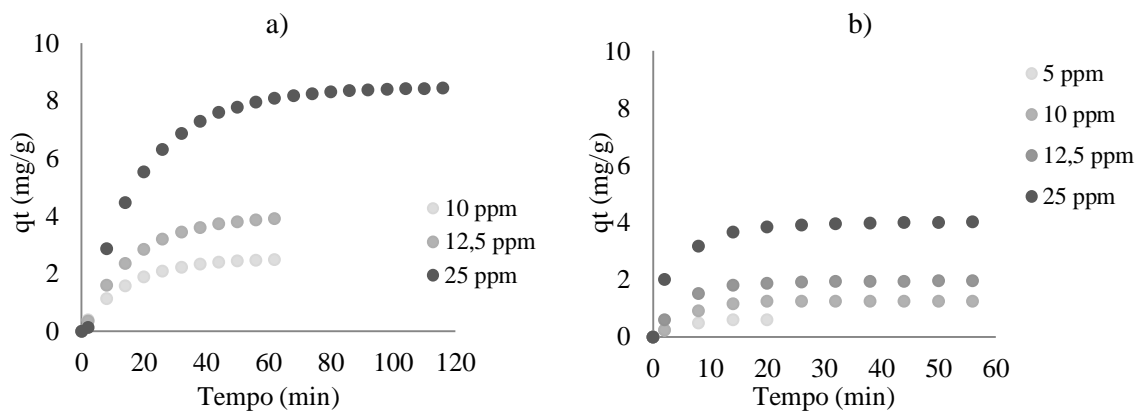


Figura III.25 – a) Valores de quantidade de cafeína adsorvida por 5 mg de carvão NOG em função do tempo, para cada ensaio realizado. b) Valores de quantidade de cafeína adsorvida por 10 mg de carvão NOG em função do tempo.

Observando a Figura III.25, conclui-se que, para a mesma solução de cafeína, a quantidade adsorvida por g de carvão diminui para metade quando a quantidade de adsorvente

passa a ser o dobro, e que o maior valor de q_t registado de cafeína não corresponde ao equilíbrio, uma vez que a cafeína é removida completamente da solução.

Neste caso conclui-se que a utilização de carvão NOG leva a uma remoção completa do soluto para estas condições de espectroscopia *in situ*. A possibilidade de utilizar concentrações mais elevadas de soluto não existe, uma vez que foi concluído anteriormente que o espectrofotómetro Ocean Optic não consegue reproduzir espectros de soluções muito concentradas (> 50ppm de cafeína). No caso de utilizar quantidades de carvão menores só é possível com o carvão em pó, uma vez que a quantidade mínima possível de carvão NOG é, em média, 2,5 mg de carvão (1 grão) que também remove totalmente o soluto com estas baixas concentrações (<50ppm).

III.1.2.4.1 Modelação cinética de adsorção

Neste caso, não foi registado nenhum patamar de equilíbrio na adsorção do soluto em solução, uma vez que a cafeína existente foi completamente adsorvida pelo carvão NOG. Deste modo, o modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem não foram utilizados, pois é necessário saber os valores de C_e e q_e dos ensaios de adsorção realizados. Por este motivo, foi apenas aplicado o modelo cinético de adsorção reversível.

Modelo cinético de adsorção reversível

A representação gráfica do ajuste do modelo encontra-se na Figura III.26 e de forma quantitativa na Tabela III.11.

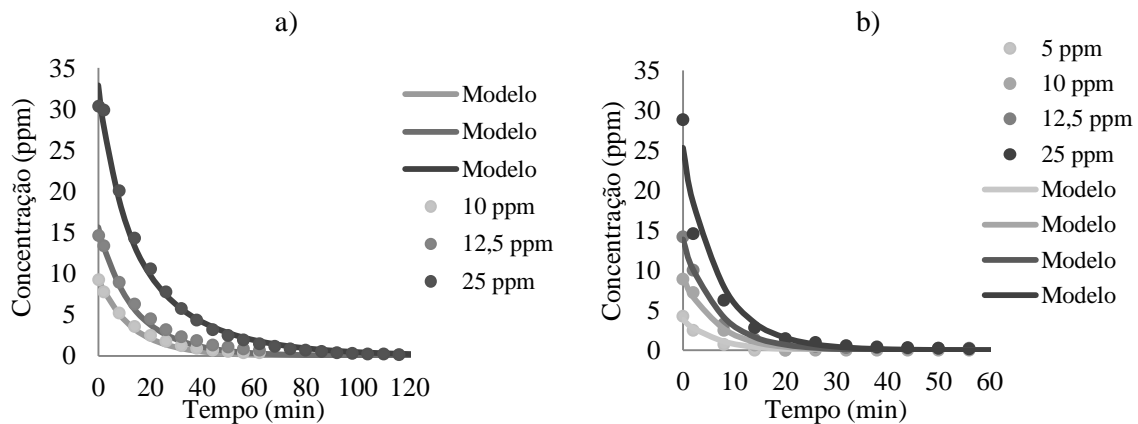


Figura III.26 – a) Ajuste do modelo cinético aos ensaios de adsorção de cafeína a diferentes C_0 (10, 12,5, 25ppm), utilizando 5 mg de adsorvente. **b)** Ajuste do modelo cinético aos ensaios de adsorção de cafeína a diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm), utilizando 10 mg de adsorvente.

Tabela III.11 – Avaliação da aplicação do modelo cinético de adsorção reversível, comparando os valores de C_0 das soluções de cafeína, usadas no processo de adsorção em carvão NOG em solução, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum Erro^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado e R^2 representa o coeficiente de correlação do ajuste.

	Cafeína (ppm)		Carvão	$\sum Erro^2$	R^2
	C_0	$C_{0,Modelo}$	Massa (mg)		
Ensaio	4,21	3,84	10	0,567	0,985
	9,24	9,44	5	0,955	0,999
	8,9	9,18	10	0,807	0,993
	14,65	15,65	5	3,658	0,997
	14,18	13,87	10	1,464	0,996
	30,32	32,90	5	13,195	0,993
	28,88	25,35	10	31,005	0,962

Comparando os valores de C_0 experimentais e os valores C_0 do modelo cinético na Tabela III.11, é possível verificar, mais uma vez, que o modelo se aproxima bastante dos valores reais e, deste modo, o seu erro de ajuste associado ($\sum Erro^2$) é mínimo. Contudo para os ensaios, cujas concentrações iniciais de cafeína são iguais ou superiores a 12,5ppm, possuem um pior ajuste.

Para este modelo cinético ajustado, obtém-se os seguintes parâmetros representados na Tabela III.12.

Tabela III.12 – Parâmetros do modelo cinético de adsorção reversível para os ensaios de adsorção de cafeína em carvão NOG, onde: k_1 – constante cinética de reacção directa (adsorção da cafeína no CA); k_{-1} – constante cinética da reacção inversa (dessorção da cafeína pelo CA), C_m é a quantidade de massa de soluto máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de CA utilizado.

k_1 (ml mg ⁻¹ s ⁻¹)	k_{-1} (s ⁻¹)	C_m (mg/mg)	Volume (ml)
1,42	0	0,016	1,4

Neste caso verificou-se que adsorção é praticamente irreversível. Contudo, para a sua forma granular (NOG), maiores quantidades foram utilizadas e o seu k_1 é menor que o valor registado para o carvão NOP, o que se pode relacionar com eventuais limitações difusionais no interior das partículas de carvão NOG. Relativamente, ao k_{-1} nulo, pode-se afirmar que a não saturação do carvão pode impedir a observação da adsorção próxima das condições de equilíbrio entre as velocidades de adsorção e dessorção, observando-se apenas a adsorção da cafeína.

Quanto à quantidade de cafeína adsorvida por mg de carvão é praticamente 10 vezes inferior ao valor obtido para o carvão NOP. No entanto, pelos motivos expostos acima, não se pode afirmar que a quantidade adsorvida seja a capacidade total de adsorção deste carvão pois não foi possível obter uma saturação do carvão neste caso. Como a única diferença entre o carvão NOP e o NOG é a sua forma granular, estima-se que estes valores C_m deveriam ser próximos. No entanto, utilizando este tipo de espectroscopia *in situ*, não é possível verificar realizar ensaios de saturação de carvão NOG, uma vez que se está limitado a concentrações máximas de cafeína (<50 ppm) e a quantidade mínima possível para a utilização do carvão NOG é de 2,5 mg.

III.1.3 Ensaios de adsorção da cafeína em tipos diferentes tipos de carvão

Os resultados cinéticos para a adsorção de cafeína para quatro carvões activados utilizados neste estudo decorreram num período de 146 minutos e estão apresentados no gráfico seguinte (Figura III.27).

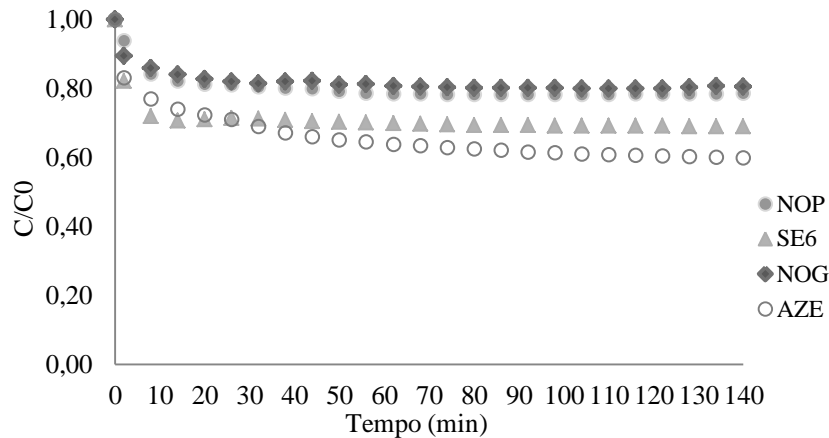


Figura III.27 – Resultados cinéticos da adsorção de 12,5ppm de cafeína em 25ppm de carvões NOP, NOG, AZE e SE6 em solução.

Pela análise dos comportamentos cinéticos dos carvões na adsorção da cafeína, verifica-se uma eficiência de remoção com a seguinte ordem: NOP=NOG <SE6 <AZE.

O facto de que a única diferença entre o carvão NOP e NOG é a forma granular, comprova-se que, ao moer o carvão NOG, este fica com as mesmas características que o NOP. Deste modo, o processo de adsorção em ambos é idêntico, pois os seus perfis cinéticos praticamente coincidentes. Estes carvões atingem um equilíbrio de adsorção ao fim de 30 minutos de contacto.

Por último, verifica-se que os carvões AZE e SE6 possuem um comportamento cinético completamente distinto, uma vez que o SE6 atinge o equilíbrio ao fim de 15 minutos, enquanto o AZE demora 120 minutos após a sua introdução na solução.

Para o ajuste dos dados experimentais foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-1ª e 2ª ordem. Na Tabela III.13, estão apresentados os coeficientes de correlação dos ajustes dos valores experimentais por estes modelos.

Tabela III.13 – Coeficientes de correlação dos ajustes dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem aos ensaios de adsorção da cafeína para os diferentes carvões estudados

Amostra	Pseudo 1ª ordem	Pseudo 2ª ordem
	R ²	R ²
NOP	0,903	0,999
NOG	0,850	0,998
SE6	0,914	0,999
AZE	0,942	0,998

Verifica-se que o melhor ajuste realizado é com o modelo de pseudo-segunda ordem, possuindo um R^2 maior o modelo anterior ($R^2 > 0,99$) Deste modo, são apresentados os parâmetros de ajuste deste modelo estão apresentados na Tabela III.14.

Tabela III.14 – Parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem da adsorção de cafeína para as amostras de carvão: NOP, NOG, SE6 e AZE. Onde k_{p2} é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida, $q_{e,cal}$ e $C_{e,cal}$ são a quantidade de cafeína adsorvida e a concentração que permanece na solução no equilíbrio e re é a eficiência de remoção.

Amostra	R^2	k_{p2} ($g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$)	h ($mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	$t_{1/2}$ (h)	$q_{e,cal}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$C_{e,cal}$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$re(\%)$
NOP	0,999	0,141	2000	0,062	119,048	10,432	22,20
NOG	0,998	0,177	2000	0,056	106,383	10,424	20,33
SE6	0,999	0,218	5000	0,031	151,515	8,309	31,31
AZE	0,998	0,031	1250	0,168	200	6,894	42,04

A divergência de comportamento destes adsorventes é muito provavelmente uma consequência directa das características intrínsecas das suas estruturas microporosas.

À partida, é possível verificar a origem comum dos carvões NOP e NOG, pois ambos têm o mesmo comportamento cinético quando se encontram nas mesmas condições de tamanho de partícula.

Relembrando os valores de caracterização textural dos carvões (Tabela II.3), conclui-se que todos possuem uma estrutura essencialmente microporosa. De acordo com o volume total de poros, o carvão SE6 possui o maior valor registado enquanto que o carvão NOP (e NOG) possui o valor mínimo, reflectindo-se na sua eficiência de adsorção ($SE6 > NOP = NOG$).

Comparando os valores de k_{p2} , h e $t_{1/2}$, verifica-se que o carvão SE6 possui o processo de adsorção mais rápido, ao contrário do carvão AZE. No entanto, o carvão AZE possui a melhor eficiência de remoção. De acordo com a literatura, deduz-se que o carvão SE6 pode possuir um volume mesoporoso (poros de transporte) mais desenvolvido.

O carvão AZE possui uma adsorção lenta, possivelmente devido à existência de microporos estreitos. No entanto o seu volume microporoso é maior, levando a uma eficiência de remoção. Observando os valores de pH da solução, pK_a e o pH_{pzc} do carvão, conclui-se também que esta adsorção não é influenciada pela carga superficial dos carvões em estudo.

Em suma, para os carvões usados na adsorção da cafeína, o carvão Norit comercial (NOP e NOG) provou ser o menos eficiente na sua remoção. Para obter um processo rápido de adsorção, o carvão escolhido é o SE6 mas para obter a melhor eficiência, opta-se por um processo lento de remoção com o carvão AZE.

III.2 Resultado para o Paracetamol

III.2.1 Absorção no UV-Vis do paracetamol em água

A região de absorção do espectro UV-Vis do paracetamol corresponde ao intervalo de 215 a 235 nm de λ . O valor de $Abs_{m\acute{a}x}$ registrado para este composto encontra-se no $\lambda_{m\acute{a}x}=243$ nm. Tal é verificado na Figura III.28, onde estão representados os espectros do paracetamol a diferentes concentrações, medidos pelos dois espectrofotômetros.

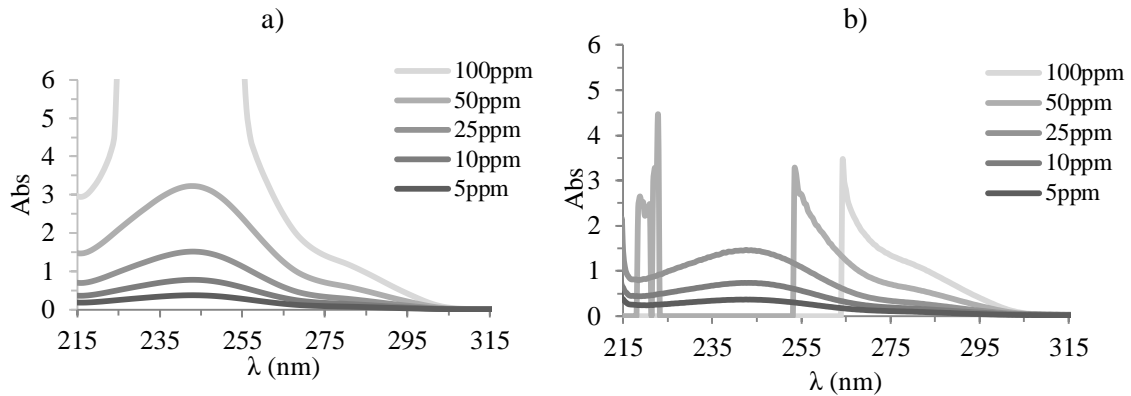


Figura III.28 – a) Espectros de absorção de soluções de paracetamol a diferentes concentrações medidas pelo espectrofotômetro JASCO. b) Espectros de absorção de soluções de paracetamol a diferentes concentrações medidas pelo espectrofotômetro Ocean Optic.

Tal como foi verificado no estudo da cafeína, os aparelhos não demonstram diferenças significativas na medição dos espectros a baixas concentrações. Contudo, para este composto, a saturação do espectro no Ocean Optic ocorre a partir de concentrações superiores a 25 ppm enquanto no Jasco ocorre saturação a partir dos 50 ppm de solução de paracetamol.

Deste modo, em espectroscopia de UV-Vis medida pelo aparelho Ocean Optic para os ensaios de adsorção tem-se um limite máximo de concentração de solução de paracetamol, não podendo exceder uma concentração de 25 ppm em solução.

III.2.1.1 Rectas de calibração e espectro padrão

As seguintes rectas de calibração para este composto encontram-se na Figura III.29.

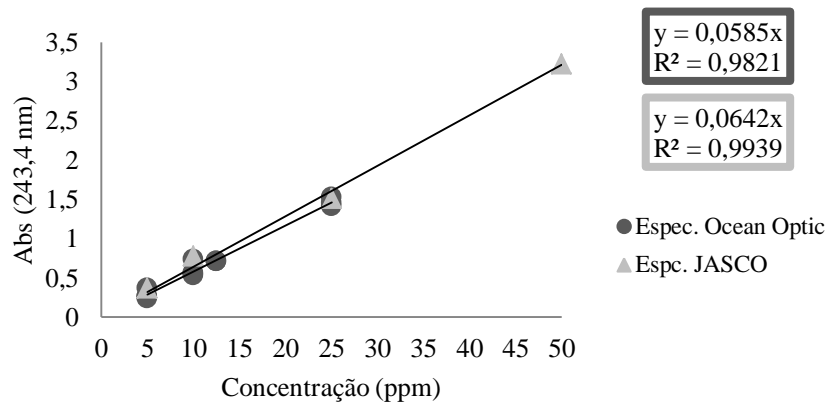


Figura III.29 – Valores de $Abs_{m\acute{a}x}$ em função da concentração da solução de paracetamol medidas em células de quartzo de 1cm pelos dois espectrofotômetros: JASCO e Ocean Optic.

Comprova-se que a medição dos aparelhos não tem qualquer discrepância mesmo na utilização de um composto diferente.

III.2.2 Ensaios de adsorção do paracetamol em carvão activado comercial – Norit 1240

No processo de adsorção de paracetamol verifica-se uma redução do pico de absorção ao longo do tempo, tal como o seguinte gráfico o demonstra.

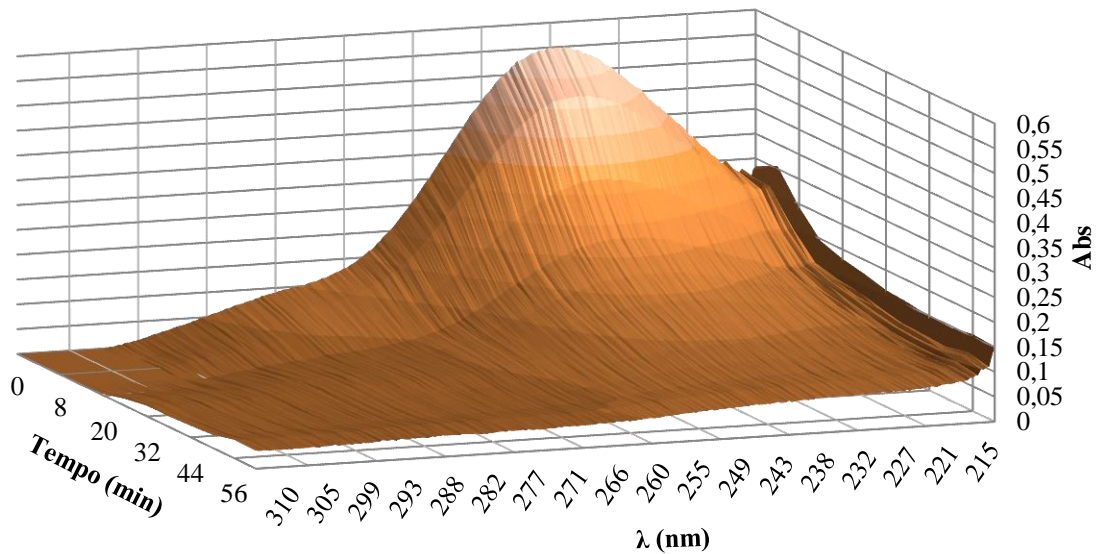


Figura III.30 – Evolução do espectro de absorção do paracetamol ao longo do seu processo de adsorção em carvão activado (C_0 de paracetamol de 10ppm e 5 mg de carvão NOG) medido pelo espectrofotómetro Ocean Optic sob agitação e a temperatura ambiente.

Na Figura III.30 é possível verificar o intervalo do λ onde existe o pico de absorção de luz por parte do paracetamol, nomeadamente entre os 230 e os 250 nm. Tal como no caso de adsorção da cafeína em espectroscopia, a linha de base desta medição vai aumentando ao longo do tempo, sendo também a influência do carvão em solução.

III.2.2.1 Método de decomposição espectral

Tal como no estudo da cafeína, a interferência do carvão na espectroscopia *in situ* impossibilita o uso directo da recta de calibração calculada anteriormente. Apenas usando o método de decomposição espectral é possível calcular os valores de concentração dos componentes presentes em solução na espectroscopia UV-Vis. Deste modo, os coeficientes de extinção do paracetamol em função do λ do espectro foram calculados e ilustrados na Figura III.31.

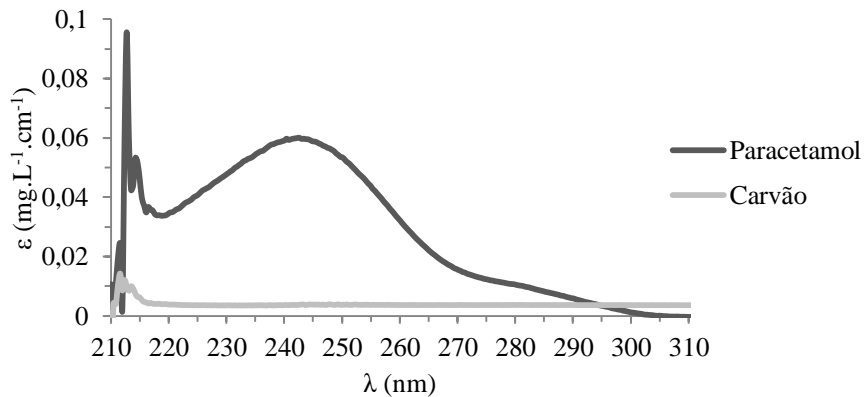


Figura III.31 – Espectros padrão do paracetamol e do Carvão obtidos pelo método de decomposição espectral

Através da Equação 18 e dos coeficientes de extinção da Figura III.31 é possível calcular as concentrações de paracetamol e prever o comportamento do carvão ao longo do processo de adsorção.

III.2.2.2 Ensaios com o carvão NOP

Neste caso foram utilizadas apenas uma concentração de carvão NOP de 25 ppm para os ensaios de adsorção de duas soluções de paracetamol de concentrações iniciais distintas, de 5 e 25 ppm. O tempo de contacto entre soluto e adsorvente foi de 140 minutos e os respectivos valores de concentração calculados em função do tempo encontram-se apresentados na Figura III.32. A veracidade destes valores de concentração calculados pela decomposição espectral pode ser avaliada na Tabela III.15.

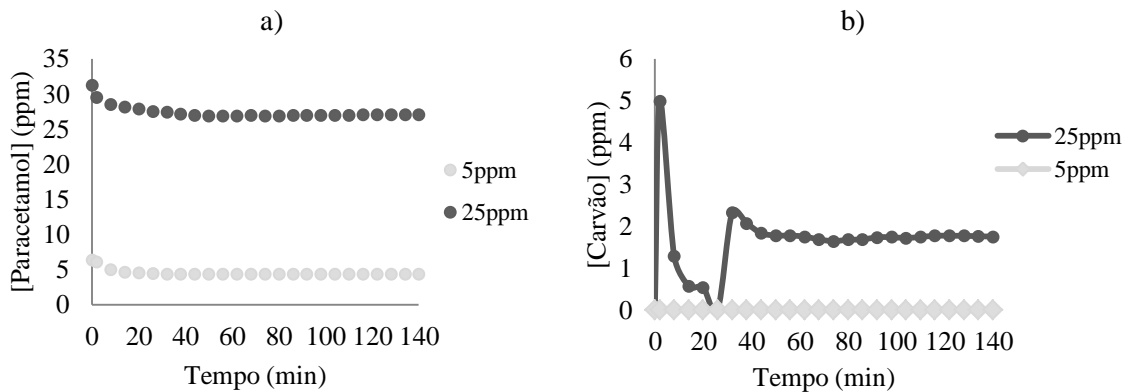


Figura III.32 – **a)** Valores de concentração de paracetamol em função do tempo, obtidos pelo método de decomposição espectral, para os ensaios de adsorção realizados em soluções de diferentes C_0 (5 e 25 ppm), e com a mesma concentração de adsorvente NOP em solução (25 ppm). **b)** Valores de concentração de carvão, obtidos pelo método de decomposição espectral, para os mesmos ensaios de adsorção realizados.

Tabela III.15 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de paracetamol, usadas no processo de adsorção em 25ppm de carvão NOP, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum Erro^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado

	C_0 (mg L ⁻¹)	$C_{0,Modelo}$ (mg L ⁻¹)	$\sum Erro^2$
Ensaio	5	6,40	1,585
	25	31,27	2,413

Os valores de C_0 calculados encontram-se relativamente próximos dos valores das concentrações das soluções formadas, comprovando-se deste modo um bom ajuste do modelo (Tabela III.17). Ao fim de 40 minutos de contacto observa-se um equilíbrio de adsorção em ambos os casos (Figura III.32-a).

Analisando a Figura III.32-b, verifica-se que o carvão, no ensaio de $C_0=5$ ppm, provoca uma dispersão de luz quase nula ao longo de todo o processo de adsorção. No entanto no segundo ensaio nota-se uma oscilação de concentração do carvão até aos 40 minutos de adsorção. Apesar de ser um comportamento fora do vulgar, continua a ser consequência da dispersão do carvão sob agitação dentro da célula. Contudo esta dispersão é independente da concentração de soluto existente na solução.

Baseados nos valores de concentração, foram calculadas as cinéticas de adsorção e as respectivas quantidades de soluto adsorvidas em função do tempo (Figura III.33).

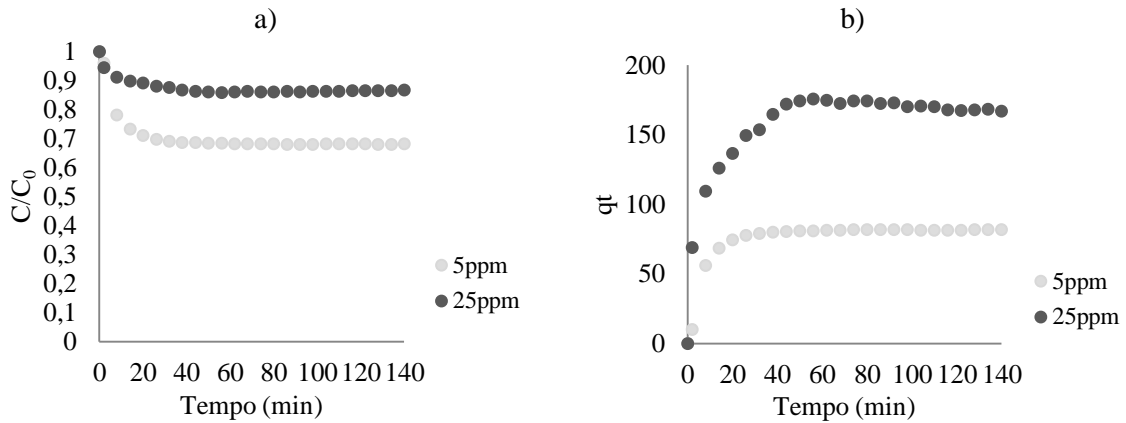


Figura III.33 – a) Cinética de adsorção do paracetamol nos ensaios realizados com diferentes C_0 (5 e 25ppm) e com a mesma concentração de adsorvente NOP em solução (25 ppm). b) Quantidades de paracetamol adsorvidas por mg de carvão NOP em função do tempo.

Analisando a Figura III.33-a, é claro que quanto menor for a quantidade a remover melhor é a sua eficiência de remoção, no entanto o aumento da C_0 da solução proporciona um aumento na quantidade de paracetamol adsorvida no equilíbrio, q_e (Figura III.33-b), tal como foi verificado anteriormente no processo de adsorção da cafeína.

III.2.2.2.1 Modelação da cinética de adsorção

Modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

Aplicando estes modelo e correlacionando os valores obtidos com os experimentais, obtém-se o seguinte gráfico (Figura III.34):

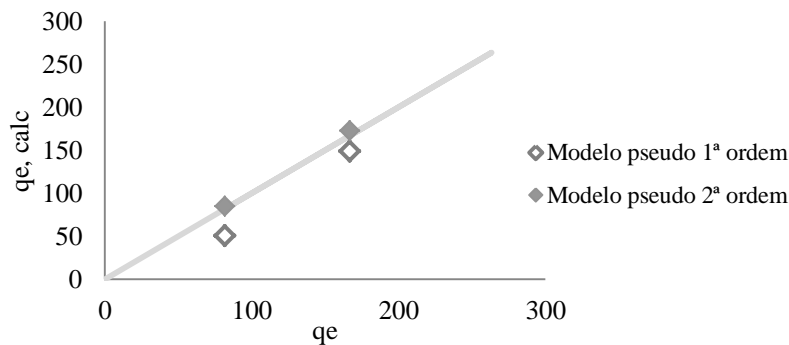


Figura III.34 – Correlação entre as quantidades de paracetamol, q_e (valores experimentais) e $q_{e, calc}$ usando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os ensaios de paracetamol em 25ppm de carvão NOP.

Deste modo é determinado que a adsorção de paracetamol em carvão NOP segue uma cinética de pseudo-segunda ordem. Isto também é comprovado pela simples comparação dos coeficientes dos modelos impostos. Os parâmetros obtidos pelo melhor modelo encontram-se na Tabela III.16.

Tabela III.16 – Parâmetros da cinética de pseudo-segunda ordem da adsorção de paracetamol pelo carvão NOP, para as soluções de paracetamol de diferentes C_0 . O parâmetro k_{p2} e a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida do CA utilizado, $q_{e, calc}$ e $C_{e, calc}$ são, respectivamente, a

quantidade de paracetamol adsorvida e a concentração que permanece em solução no equilíbrio. re é a eficiência de remoção do CA em estudo.

Amostra	C_0 ($mg L^{-1}$)	k_{p2} ($g mg^{-1} h^{-1}$)	R^2	h ($mg g^{-1} h^{-1}$)	$t_{\frac{1}{2}}$ (h)	$q_{e,calc}$ ($mg g^{-1}$)	$C_{e,calc}$ ($mg L^{-1}$)	re (%)*
NOP	6,40	0,19	0,997	1111	0,065	84,75	4,28	33,09
	31,27	0,18	0,998	5000	0,033	172,41	26,96	13,79

Comparando os valores de adsorção entre os dois ensaios, verifica-se que para uma menor concentração de soluto houve uma adsorção inicial mais lenta (menor h) que para o ensaio de C_0 de paracetamol mais elevada. Tal comportamento é verificado nos ensaios de adsorção de cafeína para o mesmo carvão NOP. Deste modo, conclui-se que para qualquer soluto, o aumento de C_0 da solução cria uma diminuição da resistência de transferência de massa entre fases. Este fenómeno leva a um aumento na quantidade de paracetamol adsorvida por grama de carvão utilizado.

Modelo cinético de adsorção reversível

Aplicando este modelo cinético é possível avaliar o seu ajuste observando a Figura III.35 e a Tabela III.17. Os respectivos parâmetros cinéticos calculados por este modelo estão dispostos na Tabela III.18.

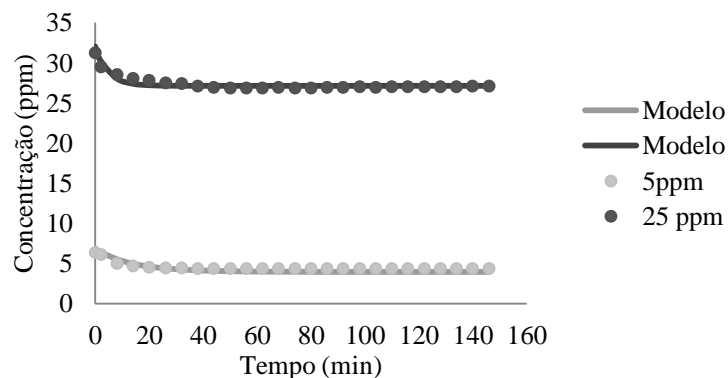


Figura III.35 – Ajuste do modelo cinético de adsorção reversível.

Tabela III.17 – Avaliação da aplicação do modelo cinético de adsorção reversível, comparando os valores de C_0 das soluções de paracetamol, usadas no processo de adsorção em 25ppm de carvão NOP em solução, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum Erro^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado e R^2 representa o coeficiente de correlação do modelo aplicado no ensaio.

	Paracetamol ($mg L^{-1}$)		Carvão		$\sum Erro^2$	R^2
	C_0	$C_{0,Modelo}$	C_0 ($mg L^{-1}$)	Massa (mg)		
Ensaio	6,40	6,86	25	0,035	1,248	0,943
	31,27	32,05				

Tabela III.18 – Parâmetros do modelo cinético de adsorção reversível do processo de adsorção de paracetamol em 25ppm de carvão NOP, onde: k_1 – constante cinética de reacção directa (adsorção da paracetamol no CA); k_{-1} – constante cinética da reacção inversa (dessorção da paracetamol pelo CA), C_m é a quantidade de massa de soluto máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de CA utilizado.

k_1 (ml mg ⁻¹ s ⁻¹)	k_{-1} (s ⁻¹)	C_m (mg/mg)	Volume (ml)
6,23	0,02	0,222	1,4

Comparando estes parâmetros calculados com os do processo de cafeína é possível deduzir que o processo de adsorção de cafeína é mais rápido que o do paracetamol, possuindo um maior valor de k_1 . Quanto à capacidade de adsorção de paracetamol neste carvão é ligeiramente superior do que no caso da cafeína, sendo 222 mg de paracetamol por grama de adsorvente, no entanto é próximo dos valores de C_m calculados para a cafeína.

III.2.2.3 Ensaios com o carvão NOG

De forma semelhante ao estudo da cafeína, foi usado o carvão granular (NOG) no processo de adsorção. A ilustração da evolução temporal das concentrações de paracetamol dos ensaios encontra-se na Figura III.36.

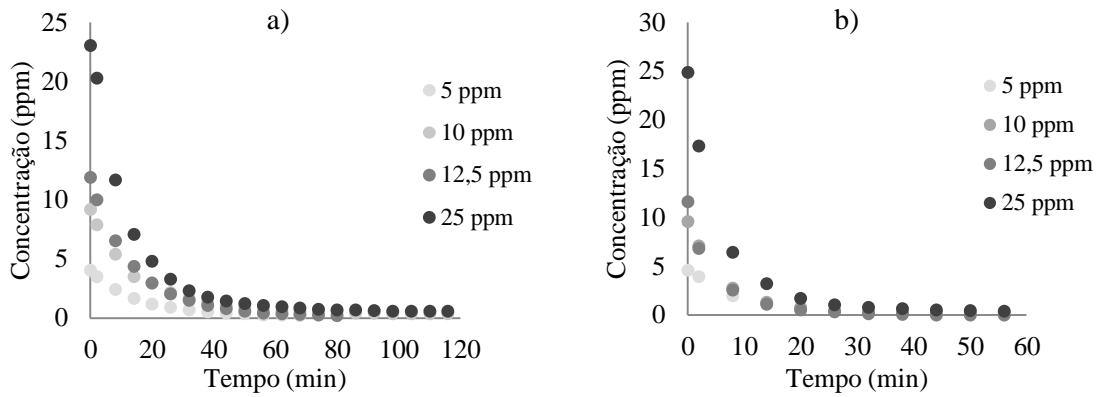


Figura III.36 – a) Valores de concentração de paracetamol em função do tempo para os ensaios realizados em soluções de paracetamol com diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm), utilizando 5 mg carvão. b) Valores de concentração de paracetamol em função do tempo para os ensaios realizados em soluções de paracetamol com diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm), utilizando 10 mg carvão.

Observando a evolução da concentração nos ensaios, verifica-se uma remoção completa do soluto presente em qualquer solução entre 5 a 25 ppm de paracetamol, utilizando estas quantidades de carvão. Para o dobro da quantidade de carvão, regista-se metade do tempo necessário para remover a mesma quantidade de soluto da solução. Tal como foi verificado para todos os restantes ensaios, o método de decomposição espectral foi bem ajustado, sendo a Tabela III.19 a prova disso.

Tabela III.19 – Avaliação da aplicação do método de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de paracetamol, usadas no processo de adsorção em carvão NOG, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum Erro^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado

	Carvão (mg)	C_0 (mg L ⁻¹)	$C_{0,Modelo}$ (mg L ⁻¹)	$\sum Erro^2$
Ensaio	5	5	4,04	0,066
		10	9,17	0,495
		12,5	11,90	0,114
		25	23,09	0,829
	10	5	4,58	0,351
		10	9,59	0,201
		12,5	11,60	0,089
		25	24,86	0,396

Analisando os valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral, é possível confirmar o mesmo comportamento do carvão em espectroscopia verificado no estudo da cafeína (Figura III.37).

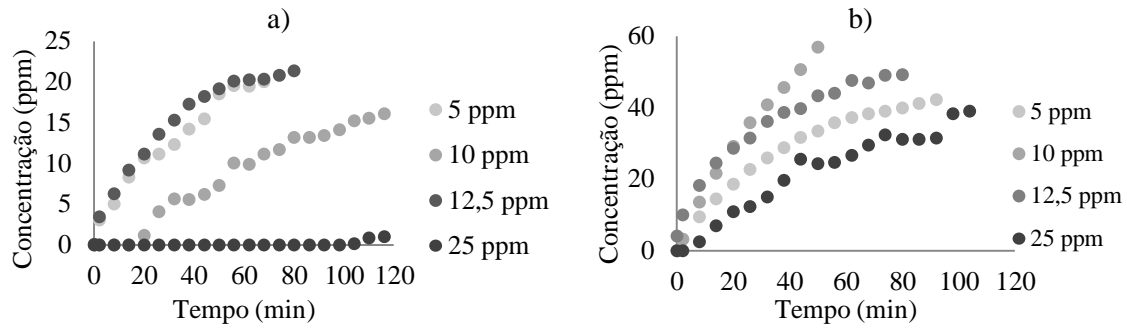


Figura III.37 – a) Evolução temporal dos valores de concentração de carvão NOG em solução (5 mg) para os ensaios de adsorção de diferentes C_0 de paracetamol (5, 10, 12,5 e 25ppm). b) Valores de concentração do carvão NOG em função do tempo (10 mg) para os ensaios de adsorção de diferentes C_0 de paracetamol (5, 10, 12,5 e 25ppm).

O carvão NOG sob agitação sofre uma desintegração da sua estrutura granular, provocando um aumento gradual na sua interferência na transmissão da luz nas medições dos espectros. Verifica-se claramente que o grau de interferência é proporcional à quantidade de adsorvente granular utilizado.

Demonstrando as cinéticas de adsorção destes ensaios (Figura III.38), confirma-se a eficiência de remoção de quase 100% e que as velocidades de adsorção são praticamente idênticas devido à elevada quantidade de adsorvente comparativamente à quantidade de soluto a adsorver.

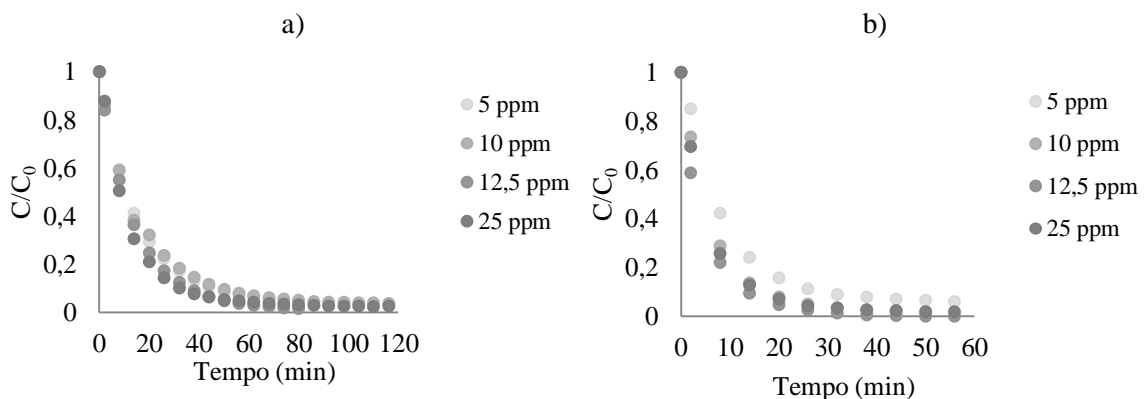


Figura III.38 – a) Cinéticas de adsorção para os ensaios de adsorção de soluções de diferentes C_0 de paracetamol (5, 10, 12,5, 25ppm) em 5 mg de carvão NOG. b) Cinéticas de adsorção dos ensaios de adsorção de paracetamol de diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm) em 10 mg de carvão NOG.

Relativamente à quantidade de soluto adsorvida por grama de carvão, conclui-se que é proporcional à C_0 da solução (Figura III.39).

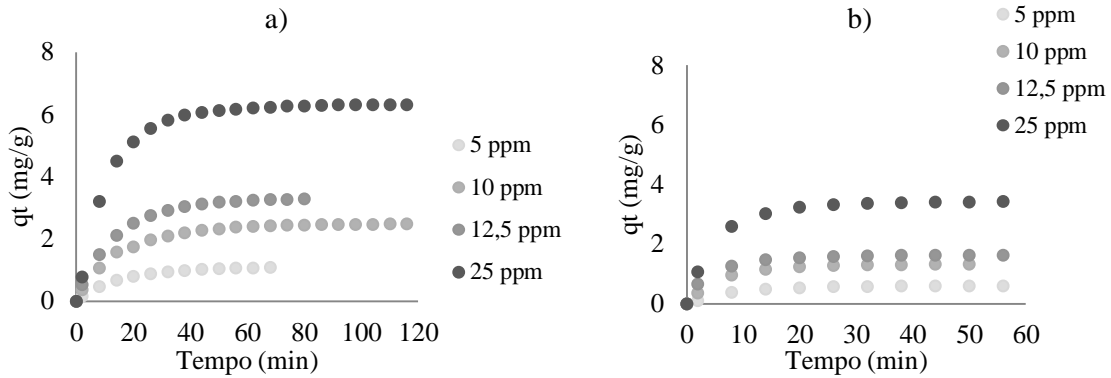


Figura III.39 – a) Valores de quantidade de paracetamol adsorvida por 5 mg de carvão NOG em função do tempo, para cada ensaio realizado. b) Quantidade de paracetamol adsorvida por 10 mg de carvão NOG em função do tempo.

III.2.2.3.1 Modelação cinética de adsorção

Modelo cinético de adsorção reversível

Aplicando o modelo cinético obteve-se a Figura III.40 como ilustração qualitativa e a Tabela III.19 como forma de avaliação quantitativa do ajuste.

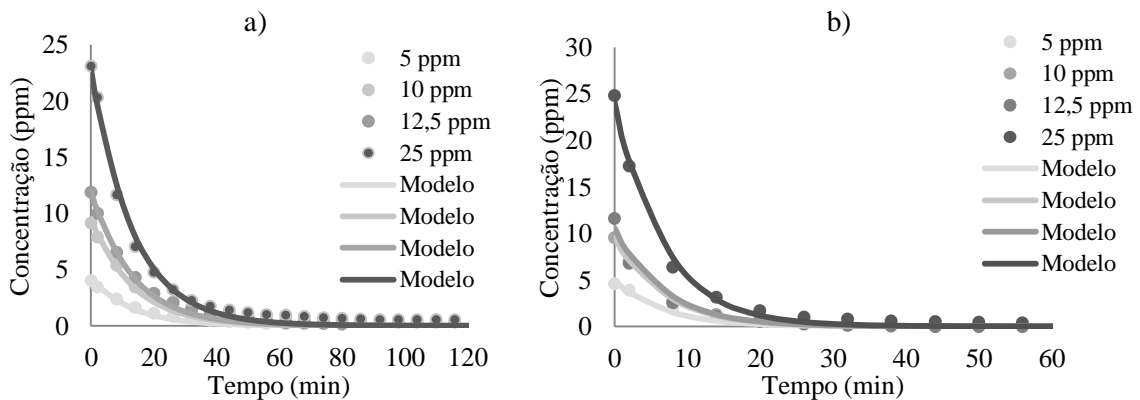


Figura III.40 – a) Ajuste do modelo cinético aos ensaios de adsorção de paracetamol a diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm), utilizando 5 mg de adsorvente. b) Ajuste do modelo cinético aos ensaios de adsorção de cafeína a diferentes C_0 (5, 10, 12,5, 25ppm), utilizando 10 mg de adsorvente.

Tabela III.20 – Avaliação da aplicação do modelo cinético de adsorção reversível, comparando os valores de C_0 das soluções de paracetamol, usadas no processo de adsorção em carvão NOG em solução, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum Erro^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado e R^2 é o coeficiente de correlação do ajuste do modelo.

	Paracetamol (ppm)		Carvão Massa (mg)	$\sum Erro^2$	R^2
	C_0	$C_{0,Modelo}$			
Ensaio	4,04	4,31	5	1,014	0,994
	4,58	5,05	10	2,445	0,981
	9,17	9,75	5	7,359	0,989
	9,59	9,76	10	0,557	0,999
	11,90	12,12	5	0,983	0,999
	11,60	10,84	10	1,572	0,990
	23,09	22,71	5	8,914	0,992
	24,86	24,51	10	3,449	0,998

Tal como foi verificado anteriormente, este modelo foi bem ajustado, verificando-se valores de C_0 próximos aos valores de C_0 calculados pelo modelo, para além de valores mínimos do erro associado ao ajuste.

Os parâmetros cinéticos resultantes desta modelação são os seguintes:

Tabela III.21 – Parâmetros do modelo cinético de adsorção reversível do processo de adsorção de paracetamol em carvão NOG, onde: k_1 – constante cinética de reacção directa (adsorção da cafeína no CA); k_{-1} – constante cinética da reacção inversa (dessorção da cafeína pelo CA), C_m é a quantidade de massa de soluto máxima de soluto adsorvido por unidade de massa de CA utilizado.

k_1 (ml mg ⁻¹ s ⁻¹)	k_{-1} (s ⁻¹)	C_m (mg/mg)	Volume (ml)
1,39	0	0,017	1,4

Deste modo, confirma-se mais uma vez que o processo de adsorção da cafeína é mais rápido que o do paracetamol e que a quantidade de paracetamol adsorvida por g de carvão é muito inferior à obtida para o carvão NOP. Pelos mesmos motivos expostos anteriormente, não se pode afirmar que a quantidade adsorvida seja a capacidade total de adsorção deste carvão, pois não foi possível obter uma saturação do carvão.

III.2.3 Comparação dos dados de adsorção entre os dois PPCP's em estudo

Comparando a adsorção do paracetamol e cafeína quanto à sua eficiência de remoção, conclui-se que a adsorção do paracetamol é menos eficaz que a da cafeína (Figura III.41).

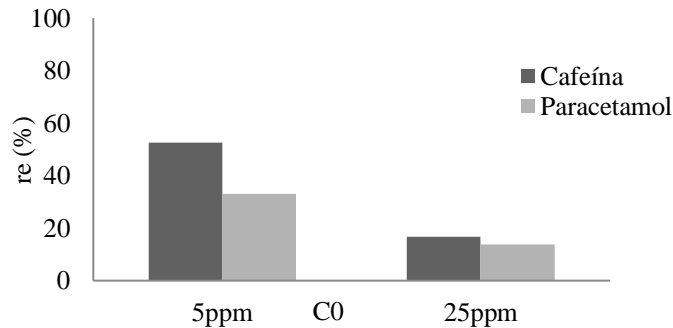


Figura III.41 – Comparação das eficiências de remoção dos ensaios de adsorção de cafeína e paracetamol de C_0 igual a 5 e 25 ppm, para a mesma quantidade de carvão NOP.

Apesar do paracetamol mostrar uma maior tendência em ser adsorvido pelo carvão devido à sua menor solubilidade em solução aquosa, a cafeína demonstra ter melhores resultados de eficiência de adsorção. Pela análise dos valores de pH da solução e do pKa dos compostos, conclui-se que a adsorção de ambos os solutos não depende da carga superficial do carvão usado. Deste modo, a possível explicação para esta diferença na adsorção é a existência de uma química de superfície e propriedades texturais que proporcionam uma maior adsorção da cafeína.

Resumindo os cálculos cinéticos da adsorção dos solutos em estudos, dispõem-se a seguinte Tabela III.22:

Tabela III.22 – Parâmetros cinéticos do modelo reversível calculados para todos os ensaios efectuados de adsorção de cafeína e paracetamol, onde o ensaio que usa o carvão NOP* refere-se ao estudo de adsorção de cafeína de diferentes C_0 em 25ppm de carvão NOP enquanto o ensaio NOP** determina o estudo de adsorção de 12,5ppm de cafeína em diferentes quantidades de carvão.

Soluto	Tipo de carvão	k_1 (ml mg ⁻¹ s ⁻¹)	k_1 (s ⁻¹)	C_m (mg.g ⁻¹)
Cafeína	NOP*	14,90	13,85	173
	NOP**	13,17		
	NOG	1,42	0	16
Paracetamol	NOP	6,23	0,02	222
	NOG	1,39	0	17

Observando a Tabela III.22, verifica-se que para o mesmo soluto, os valores de k_1 dos ensaios de carvão NOP são superiores aos valores do ensaio de carvão NOG porque o carvão NOG possui limitações difusionais devido à sua estrutura granular. Nos ensaios com o carvão NOG não se atingiu um equilíbrio de adsorção devido à excessiva quantidade de adsorvente, comparada com as baixas concentrações de soluto a adsorver. Por este motivo os valores de k_1 e de C_m calculados por este modelo não correspondem a uma situação próxima de equilíbrio, demonstrando valores reduzidos.

Comparando os valores entre os dois solutos, conclui-se que a adsorção da cafeína é ligeiramente mais rápida e que, pelo modelo de adsorção reversível, o carvão comercial possui uma capacidade máxima de adsorção ligeiramente superior para o paracetamol.

III.3 Resultados para as misturas de cafeína e paracetamol

Por último foi verificado se existe uma adsorção competitiva entre os dois solutos presentes em estudo. Para tal foi verificado primeiramente se há distinção dos picos de absorção dos dois solutos em espectroscopia UV-vis. Esta distinção clara é reflectida no ajuste do modelo de decomposição espectral e na determinação dos respectivos valores de concentração de cada composto.

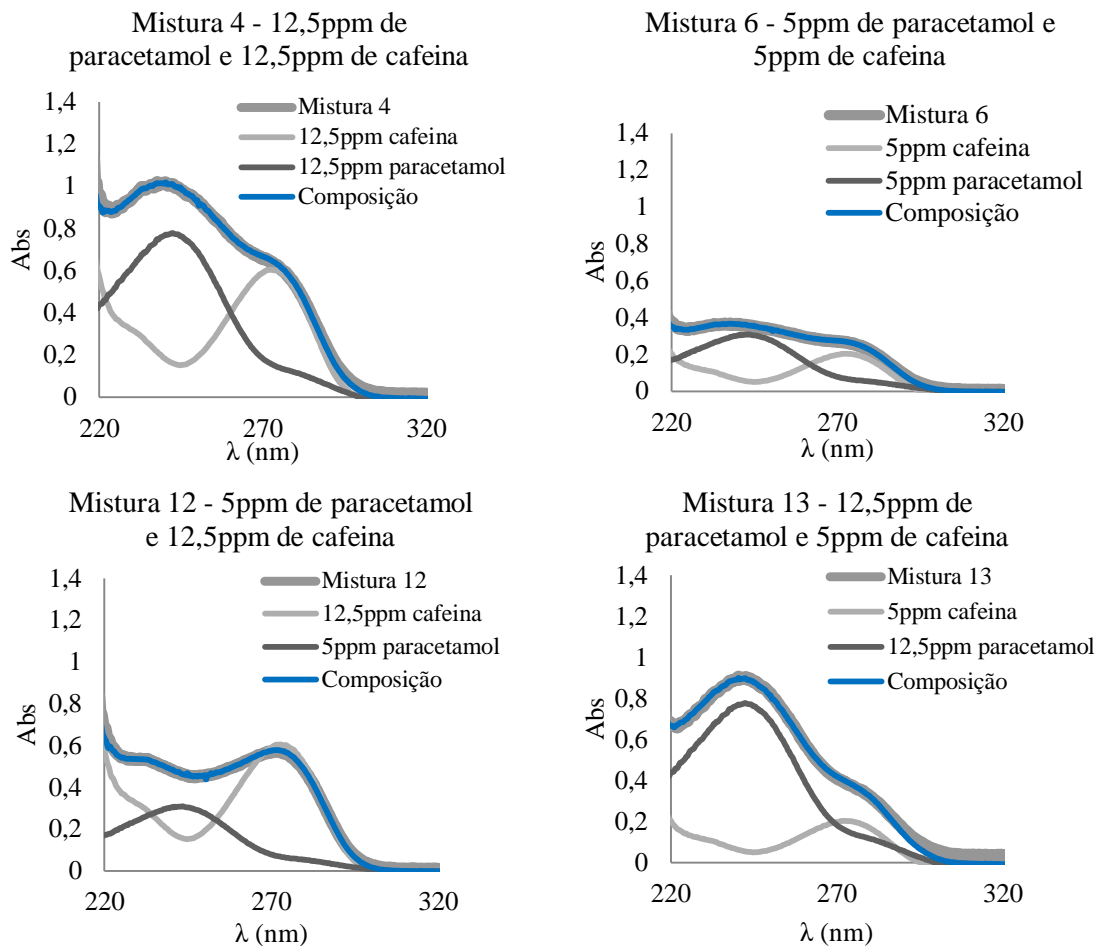


Figura III.42 – Representação gráfica dos espectros de quatro misturas de cafeína e paracetamol. Cada mistura possui diferentes concentrações de solutos e os seus espectros são comparados com os espectros das soluções individuais de cafeína e de paracetamol.

De forma qualitativa é possível verificar que o método de decomposição espectral é um bom método de ajuste e de cálculo das concentrações dos solutos presentes em solução, mesmo situações de misturas (Figura III.42). A avaliação do ajuste do método para soluções individuais e para as misturas utilizadas estão dispostas Tabela III.23 e Tabela III.24 , respectivamente.

Tabela III.23 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de cafeína e paracetamol, usadas na produção de soluções de misturas, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum \text{Erro}^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado

Soluções de Cafeína			
	$C_{0,solução}$ (ppm)	$C_{0,Modelo}$ (ppm)	Erro de ajuste
Ensaio	5	4,11	0,127
	12,5	12,17	0,038
Soluções de Paracetamol			

	$C_{0,solução}$ (ppm)	$C_{0,Modelo}$ (ppm)	Erro de ajuste
Ensaio	2,5	1,89	0,220
	12,5	12,86	0,173

Tabela III.24 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de misturas, usadas no processo de adsorção de misturas em carvão NOG, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum Erro^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado.

n° da mistura	Solução de Mistura		Composição		Erro de ajuste
	$C_{0,caféina}$ (ppm)	$C_{0,paracetamol}$ (ppm)	$C_{0,Modelo}$ caféina (ppm)	$C_{0,Modelo}$ paracetamol (ppm)	
4	12,5	12,5	9,14	14,67	0,132
6	5	5	4,07	5,06	0,020
12	12,5	5	10,22	5,45	0,038
13	5	12,5	4,22	13,97	0,517

Realizando três ensaios de adsorção de uma mistura de proporções 1:1 de caféina e paracetamol e de diferentes quantidades de carvão, obteve-se os seguintes resultados de espectroscopia (Figura III.43):

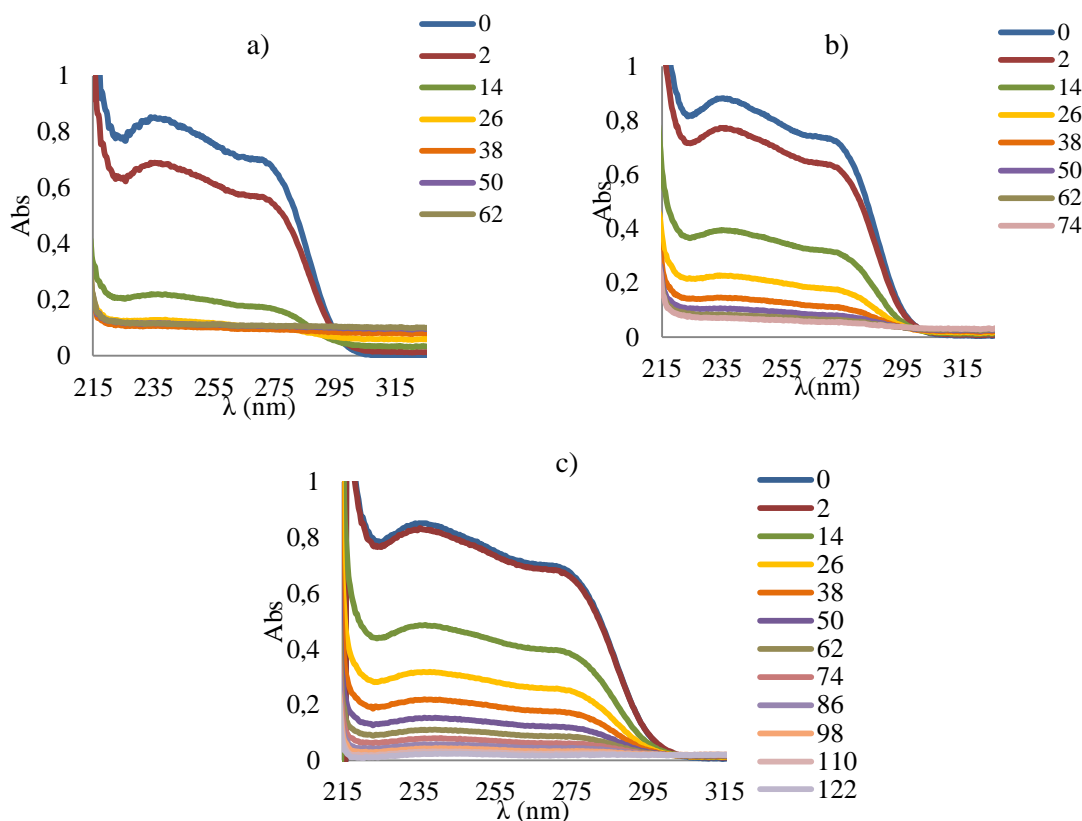


Figura III.43 – Espectros de absorção em função do tempo dos ensaios de adsorção da mesma mistura, contendo C_0 de 12,5ppm de caféina e C_0 de 12,5ppm de paracetamol, em quantidades de adsorbente NOG diferentes, 10 mg (a), 5 mg (b) e 2,5 mg (c).

Para visualizar esta adsorção numa perspectiva tridimensional, obteve-se a seguinte Figura III.44:

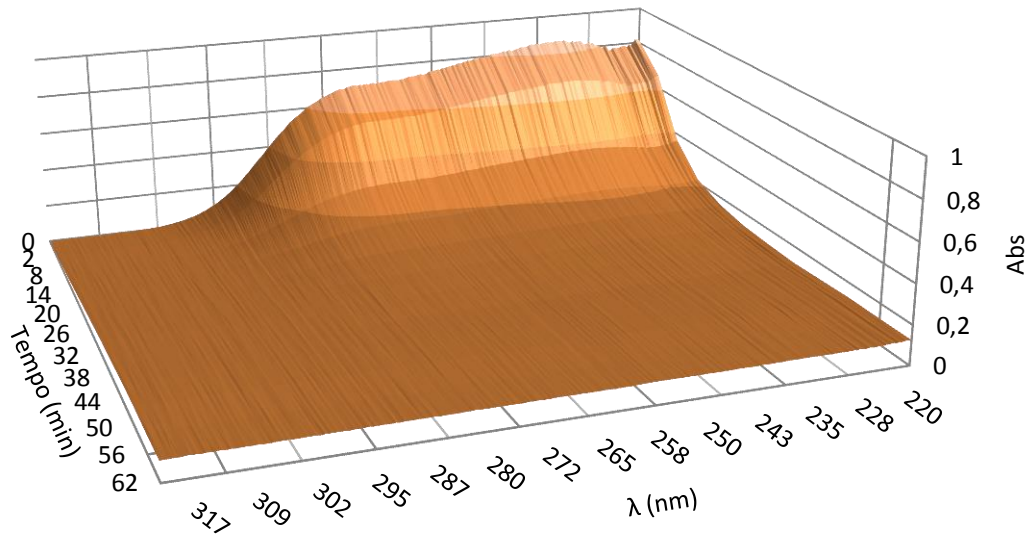


Figura III.44 – Evolução do espectro de absorção da mistura de cafeína e paracetamol ao longo do seu processo de adsorção em carvão activado (C_0 de cafeína e paracetamol de 12,5ppm e 10 mg de carvão NOG), medido pelo espectrofotómetro Ocean Optic sob agitação e a temperatura ambiente.

Observando os espectros de absorção das misturas é possível distinguir os picos de absorção dos diferentes compostos, nomeadamente nos 240 nm o pico do paracetamol e nos 270 nm o pico da cafeína. Pelo método de decomposição espectral são obtidas as concentrações dos solutos presentes na solução em função do tempo, representadas no seguinte gráfico (Figura III.45).

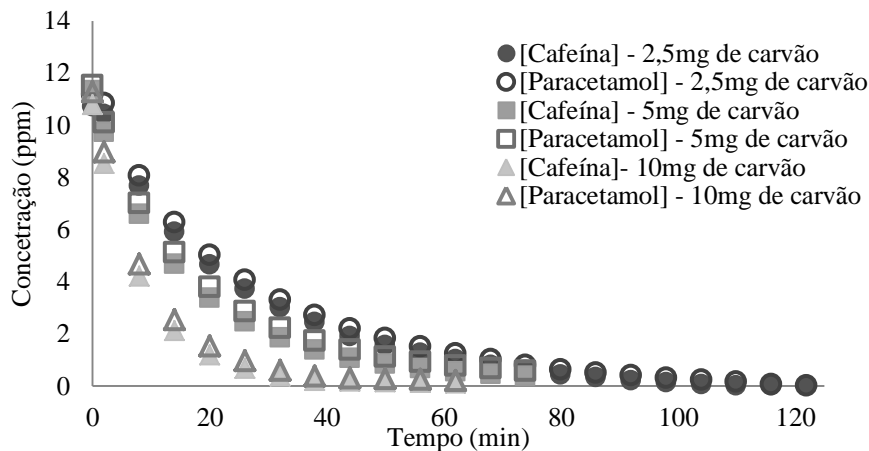


Figura III.45 – Evolução das concentrações dos solutos presentes na mistura em função do tempo para cada ensaio realizado com 2,5, 5 e 10 mg de adsorvente.

Observando a Figura III.45, verifica-se que para qualquer ensaio de adsorção realizado, a concentrações de cafeína e paracetamol reduzem-se praticamente à mesma velocidade de adsorção. Deste modo, é possível concluir que entre a cafeína e o paracetamol não se verifica nenhum efeito de competição pelos centros activos do carvão em estudo, tendo sempre a mesma velocidade de adsorção. Contudo, regista-se sempre um valor de concentração de cafeína mais baixa que de paracetamol. Isto traduz-se numa remoção ligeiramente superior no caso da cafeína, tal como foi comprovado no estudo de adsorção dos solutos em soluções individuais. Relativamente à eficiência de remoção dos solutos, verifica-se que mesmo para a menor quantidade usada, há uma remoção completa dos solutos da solução, no entanto o tempo para a respectiva remoção é inversamente proporcional à quantidade de adsorvente usada.

III.4 Modelação molecular – SPARTAN

No programa de modelação molecular foi calculado pelo seguinte modelo teórico as propriedades da cafeína e do paracetamol:

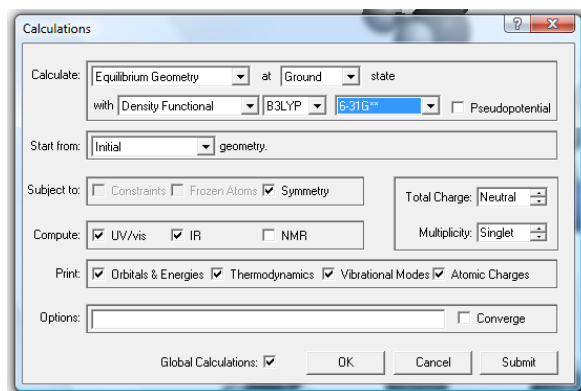
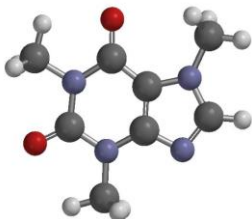
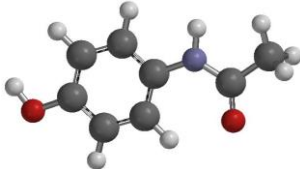


Figura III.46 – Imagem dos parâmetros do cálculo do modelo utilizados pelo programa SPARTAN

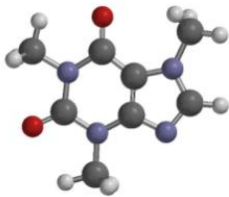
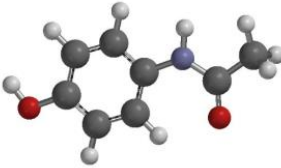
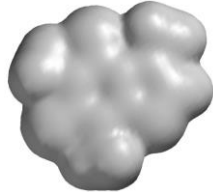
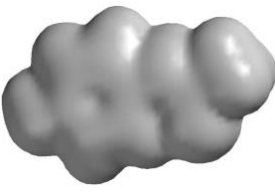
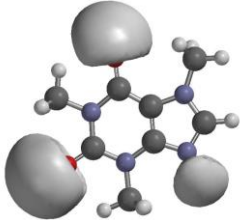
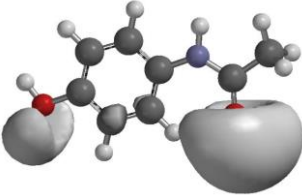
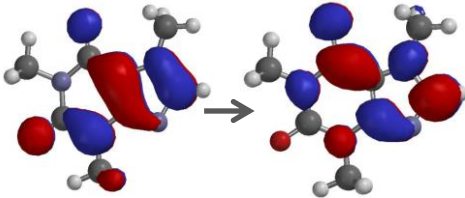
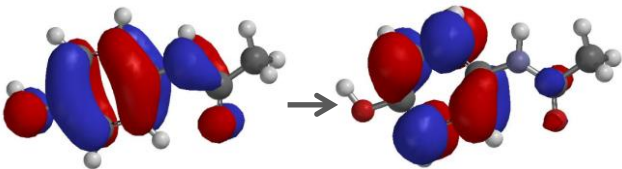
Após a realização dos cálculos pelo programa foi possível obter os seguintes resultados para os compostos em estudo (Tabela III.25, Tabela III.26 e Tabela III.27):

Tabela III.25 – Propriedades da cafeína e do paracetamol calculados pelo programa SPARTAN

Propriedades	Cafeína	Paracetamol
Estrutura molecular		
Energia (au)	-680,390	-515,499
Momento dipolar (debye)	3,78	4,66
Peso (amu)	194,194	151,165
Área (Å ²)	207,26	180,27
Volume (Å ³)	186,07	157,81

Verifica-se que o paracetamol possui um momento dipolar maior, ou seja, possui uma separação de carga maior devido à sua estrutura molecular mais assimétrica. Relativamente ao espaço que a molécula ocupa, é possível comprovar através dos valores de volume e área que a cafeína é a maior molécula.

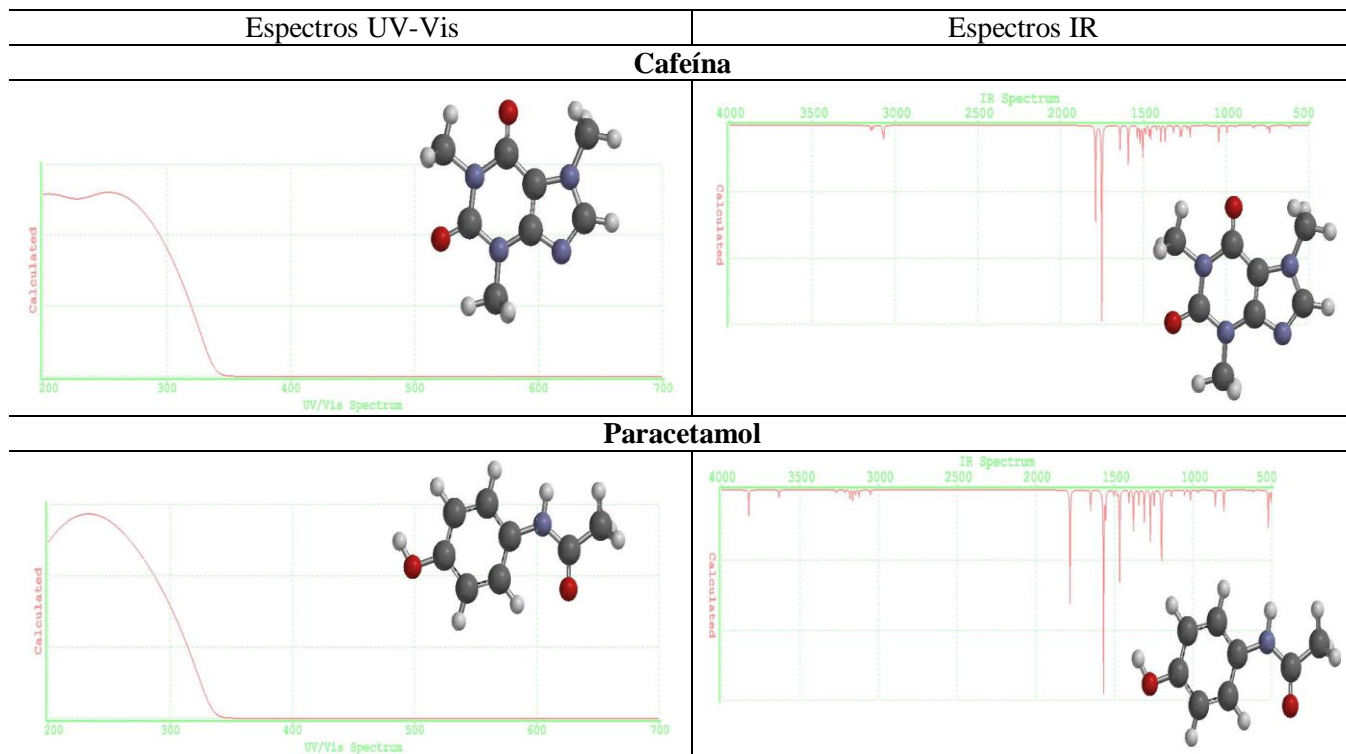
Tabela III.26 – Representação das densidades electrónicas, das HOMO e LUMO das moléculas de cafeína e paracetamol calculadas pelo modelo SPARTAN

Cafeína		Paracetamol	
			
Densidades electrónicas			
			
Potenciais electrostáticos			
			
Transições electrónicas			
HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
			

Observando os dados gráficos obtidos pela utilização do programa, ilustrados na Tabela III.26, é possível distinguir as formas das densidades electrónicas das duas moléculas, sendo a do paracetamol mais achatada e comprida que a da cafeína. Deste modo é possível existir uma orientação específica para a adsorção do paracetamol, no caso dos poros do CA tiverem uma forma de fenda. Em termos de potenciais electrostáticos, constata-se que os pares de electrões não ligantes encontram-se nos átomos de azoto e oxigénio no caso da cafeína. Para o paracetamol existem apenas nos átomos de oxigénio.

Observando agora as diferenças entre o nível HOMO e o nível LUMO, verifica-se que houve transições electrónicas nos dois solutos e que estas transições são tipicamente $\pi \rightarrow \pi^*$. Deste modo, comprova-se a causa da absorção de luz na espectroscopia UV-Vis de ambos os solutos.

Tabela III.27 – Representação dos espectros de absorção de UV-Vis e dos espectros de vibração IR de cafeína e paracetamol, ambos calculados pelo programa SPARTAN.



Por último, observando os espectros calculados pelo programa, verifica-se que a cafeína necessita de uma radiação de menor energia (maior λ) para realizar uma transição eletrônica, tendo um λ entre os 250 e os 300 nm. No caso do paracetamol, este pico de absorção de luz encontra-se entre os 200 e os 250 nm de λ . Ambos os espectros calculados pelo programa são coerentes com os espectros obtidos experimentalmente.

Relativamente aos espectros de absorção de radiação IR (infravermelho), conclui-se que o paracetamol possui mais estados de vibração molecular (maior n° de picos) e com maior intensidade.

Capítulo IV — *Conclusões Gerais*

IV.1 Considerações finais

No presente estudo realizado, verificou-se que os processos de adsorção em carvão ativado podem ser monitorizados por espectroscopia *in situ* de UV-Vis. Apesar de a presença do carvão influenciar os valores de absorção do espectro ao longo do tempo, o uso do método de decomposição espectral, juntamente com a ferramenta solver, proporcionam resultados realistas de concentração do soluto ao longo do processo de adsorção.

A resolução do espectrofotómetro de matriz de díodos foi factor determinante na escolha das concentrações de cafeína e paracetamol usadas no processo de adsorção, limitando as soluções de cafeína a concentrações máximas de 50ppm, enquanto o paracetamol não podia exceder os 25ppm em solução.

No estudo da adsorção da cafeína foi verificado que no uso de carvão NOP é possível usar quantidades relativamente pequenas, dissolvidas em solução, para obter a saturação do carvão, chegando a um ponto de equilíbrio. Nos ensaios efectuados, verificou-se também que o aumento de C_0 da cafeína proporciona um aumento na força motriz, reflectindo-se num aumento de valores de q_e e de velocidade inicial de adsorção. No entanto, o aumento da quantidade de adsorvente para a mesma quantidade de soluto, resulta, naturalmente, uma eficiência de remoção superior e um valor de q_e menor.

Em termos de modelação cinética, é verificado que o carvão NOP é capaz de adsorver, em média, 149 a 173 mg de cafeína por cada g de carvão. Nota-se que a quantidade mínima de carvão NOP para remover 12,5ppm de cafeína em solução, de 1,4ml, é de 0,224 mg (160ppm).

O objectivo de verificar o efeito do tamanho do grão do carvão nos ensaios de espectroscopia foi atingido, concluindo que o carvão NOG apresenta uma menor interferência na medição de espectroscopia durante o processo de adsorção. No entanto, as quantidades mínimas a utilizar deste carvão são elevadas e removem totalmente o soluto existente em solução. O modo de preparação deste processo de adsorção com este carvão é mais simples e preciso de executar, uma vez que é suprimido o passo de diluição de soluções de carvão.

No estudo cinético do carvão NOG é verificado que aumentando a sua quantidade para o dobro, o tempo de remoção e a quantidade de soluto adsorvida por g de carvão (q_e) diminuem para metade. Comparativamente com o carvão NOP, os ensaios do NOG possuem uma maior eficiência de remoção devido à quantidade ser muito superior, não chegando a um patamar de equilíbrio de adsorção. No entanto, os valores calculados de k_1 demonstram uma velocidade de adsorção para o NOG inferior, sendo uma consequência da forma do carvão, pois o carvão NOG proporciona uma maior dificuldade ao soluto de atingir os microporos devido à sua estrutura (limitações difusionais).

No caso da obtenção dos valores de concentração de carvão, pelo método de decomposição espectral, é possível concluir que estes valores não correspondem à realidade, apenas proporcionam um ideia de como o carvão em solução interfere na transmissão da luz em espectroscopia, ao longo do processo de adsorção. As quantidades de carvão em cada ensaio são sempre constantes, contudo os resultados durante o processo de adsorção demonstram que, o carvão NOP é separado por centrifugação enquanto o carvão NOG que se desintegra gradualmente e sobrepõem-se cada vez mais sobre o feixe de luz.

No caso do estudo do efeito de diferentes tipos de carvão na adsorção de cafeína, concluiu-se que o uso de carvões com maior volume poroso demonstra uma maior eficiência de remoção do soluto, sendo o caso do carvão AZE e SE6. No entanto, em termos cinéticos, o carvão SE6 caracteriza-se por possuir uma rápida velocidade de adsorção, ao contrário do carvão AZE que tem um processo de adsorção lento. Uma das possíveis razões para esta distinção encontra-se na divergência das propriedades texturais destes carvões, nomeadamente na possibilidade de o carvão AZE possuir volume de microporos estreitos mais desenvolvidos que o carvão SE6, que possui um volume mesoporoso maior.

Na segunda parte deste trabalho, o estudo de adsorção de paracetamol revelou resultados semelhantes, nomeadamente na proporcionalidade entre o C_0 do soluto em solução e a quantidade adsorvida por g de carvão (q_t). Em termos cinéticos, os ensaios de adsorção do paracetamol em carvão NOP também demonstraram valores superiores de k_1 , comprovando mais uma vez, as limitações difusionais do carvão granular (NOG).

Comparando os estudos de adsorção dos solutos, verifica-se que a adsorção da cafeína possui uma velocidade de adsorção e uma eficiência de remoção ligeiramente superiores ao do paracetamol. Apesar do paracetamol possuir uma menor solubilidade em água e de a adsorção dos solutos não depender da carga do carvão, deduz-se que o carvão possui certas propriedades texturais e uma química de superfície que proporciona uma maior adsorção da cafeína.

Na última parte deste estudo de adsorção foi verificado que, para estes dois solutos em solução, não existe uma adsorção competitiva, sendo adsorvidos praticamente ao mesmo tempo.

Relativamente aos resultados debitados pelo programa SPARTAN, verifica-se que a molécula de cafeína possui ligeiramente maiores dimensões e um menor momento dipolar, sendo estruturalmente mais estável. Neste programa, também foi possível concluir que os potenciais electrostáticos localizam-se ao nível dos átomos de oxigénio e azoto e que o tipo de transição electrónica realizada em ambos os solutos é a $\pi \rightarrow \pi^*$.

Em todos os casos representados neste trabalho, obtiveram-se bons resultados analíticos de espectroscopia *in situ* e a aplicação do método de decomposição espectral demonstrou ser uma maneira fiável de determinar as concentrações de soluto ao longo do tempo.

IV.2 Perspectivas futuras

Estudar mais profundamente a caracterização química e textural destes carvões utilizados para confirmar as deduções efectuadas na discussão de resultados.

Estudar o efeito do pH e da temperatura da solução na adsorção da cafeína e do paracetamol em carvão activado.

Com base no procedimento experimental realizado neste trabalho, aplicar espectroscopia *in situ* em ensaios de dessorção destes compostos poluentes

Bibliografia

- [1] US EPA, "Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) | US EPA." [Online]. Available: <http://www.epa.gov/ppcp/>. [Accessed: 03-Jun-2014].
- [2] "Consumer Pollution - water, effects, environmental, pollutants, United States, causes, EPA, soil, chemicals, toxic, human, sources, disposal, health." [Online]. Available: <http://www.pollutionissues.com/Co-Ea/Consumer-Pollution.html#b#ixzz39A4TpLYe>. [Accessed: 03-Jun-2014].
- [3] A. I. S. M. Soares and B. M. R. Fonseca, Toxicologia e Análises Toxicológicas, "Cafeína", Laboratório de Toxicologia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, 2005
- [4] "Cafeína," *Wikipédia, a enciclopédia livre*. 11-Sep-2014.
- [5] J. A. Nathanson, "Caffeine and related methylxanthines: possible naturally occurring pesticides," *Science*, vol. 226, no. 4671, pp. 184–187, Oct. 1984.
- [6] I. I. Buerge, T. Poiger, M. D. Müller, and H.-R. Buser, "Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 4, pp. 691–700, Feb. 2003.
- [7] J. Wu, J. Yue, R. Hu, Z. Yang, and L. Zhang, "Use of caffeine and human pharmaceutical compounds to identify sewage contamination.", world Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Medical Health, Pharmaceutical and Biomedical Engineering, Vol. 2, no:8, 2008.
- [8] F. Ellis, C. Osborne, and M. Pack, *Paracetamol: A Curriculum Resource*. Royal Society of Chemistry, 2002.
- [9] "A Pharmacologic Overview of Acetaminophen (TYLENOL®)." [Online]. Available: <http://www.tylenolprofessional.com/pharmacology.html>. [Accessed: 13-Jun-2014].
- [10] "Paracetamol – Wikipédia, a enciclopédia livre." [Online]. Available: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Paracetamol>. [Accessed: 13-Jun-2014].
- [11] "The History of Activated Carbon from Cabot Norit." [Online]. Available: <http://www.norit.com/carbon-academy/the-history-of-activated-carbon/>. [Accessed: 22-Jun-2014].
- [12] R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press, 2005.
- [13] C. A. G. B. Nabiço, "Processo de adsorção de ácido clofibríco em carvões activados: efeito do pH da solução e da dureza da água," 2013.
- [14] "AllerAir 5000 D-S Heavyweight carbon, tar trap and micro hepa air purifier for serious smoke removal." [Online]. Available: http://www.allergymatters.com/acatalog/PDP_AFALR004.html. [Accessed: 13-Sep-2014].
- [15] "Carbon Adsorption VRU." [Online]. Available: http://www.roplex.co.uk/carbon_adsorption_vru.htm. [Accessed: 13-Sep-2014].
- [16] "Employing aliens to capture carbon," *The Green Times*. [Online]. Available: <http://thegreentimes.co.za/employing-aliens-to-fight-carbon/>. [Accessed: 13-Sep-2014].
- [17] "IITK - Indian Institute of Technology Kanpur." [Online]. Available: <http://www.iitk.ac.in/infocell/iitk/newhtml/storyoftheweek52.htm>. [Accessed: 01-Jul-2014].
- [18] S. C. R. M. Marques, "Remoção de poluentes em solução aquosa por carvões activados," 2011.
- [19] D. J. De Ridder, J. C. Van Dijk, G. L. Amy, TU Delft: Civil Engineering and Geosciences: Water Management, and TU Delft, Delft University of Technology, "Adsorption of organic micropollutants onto activated carbon and zeolites," Water Management Academic Press, 2012.
- [20] I. R. C. Cabrita, "Carvões activados para a remoção de compostos farmacêuticos em meio aquoso," 2009.
- [21] M. F. G. Silva, "Remoção de compostos farmacêuticos de águas residuais por carvões activados," 2013.
- [22] P. L. M. Figueiredo, "Adsorção de ibuprofeno e ácido clofibríco em carvões activados," 2012.
- [23] Y.-S. Ho, "Review of second-order models for adsorption systems," *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 3, pp. 681–689, Aug. 2006.
- [24] Y. S. Ho and G. McKay, "The sorption of lead(II) ions on peat," *Water Res.*, vol. 33, no. 2, pp. 578–584, Feb. 1999.

- [25] M. Nadeem, A. Mahmood, S. A. Shahid, S. S. Shah, A. M. Khalid, and G. McKay, "Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents," *J. Hazard. Mater.*, vol. 138, no. 3, pp. 604–613, Dec. 2006.
- [26] I. A. W. Tan, B. H. Hameed, and A. L. Ahmad, "Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon," *Chem. Eng. J.*, vol. 127, no. 1–3, pp. 111–119, Mar. 2007.
- [27] T. Owen, *Fundamentals of Modern UV-visible Spectroscopy: Primer*. Agilent Technologies, 2000.
- [28] "Espectroscopia," *Wikipédia, a enciclopédia livre*. 02-Jul-2014.
- [29] Anónimo, "Physikalisch-chemisches Praktikum I (UV-Vis Spectroscopy)." 2013.
- [30] J. C. Marques, "Química Analítica (Análise espectrofotométrica)." 2013-2012.
- [31] Anónimo, "Basic UV/Visible Spectrophotometry." s.d.
- [32] Anónimo, "UV-Vis Absorption Spectroscopy - Theory." [Online]. Available: <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/uvvisab1.htm>. [Accessed: 13-Aug-2014].
- [33] Anónimo, "The nature of light." [Online]. Available: <http://www.public.asu.edu/~laserweb/woodbury/classes/chm467/bioanalytical/spectroscopy/absflr.html>. [Accessed: 13-Aug-2014].
- [34] M. da Rosa Alexandre, "Espectroscopia Molecular UV-VIS." .
- [35] "Mechanical Research - BIOE 414 Instrumentation Projects - University of Illinois - Engineering Wiki." [Online]. Available: <https://wiki.engr.illinois.edu/pages/viewpage.action?pageId=49747077>. [Accessed: 31-Jul-2014].
- [36] "Animal Communication: Web Topic 4.2." [Online]. Available: <http://sites.sinauer.com/animalcommunication2e/chapter04.02.html>.
- [37] L. F. A. da Costa and Universidade Técnica de Lisboa, "Zeolite-supported enzyme catalysts: transient kinetics and applications," UTL, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2008.
- [38] K. Williamson and K. Masters, *Macroscale and Microscale Organic Experiments*. Cengage Learning, 2010.
- [39] "Caffeine powder, ReagentPlus® | Sigma-Aldrich." [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/c0750?lang=en®ion=>. [Accessed: 14-Aug-2014].
- [40] "Paracetamol European Pharmacopoeia (EP) Reference Standard | Sigma-Aldrich." [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/p0300000?lang=en®ion=>. [Accessed: 14-Aug-2014].
- [41] "UV-Vis-Absorbance-of-Solutions.png (PNG Image, 1800 × 1316 pixels)." [Online]. Available: <http://oceanoptics.com/wp-content/uploads/UV-Vis-Absorbance-of-Solutions.png>. [Accessed: 14-Aug-2014].
- [42] A. S. Mestre, J. Pires, J. M. F. Nogueira, and A. P. Carvalho, "Activated carbons for the adsorption of ibuprofen," *Carbon*, vol. 45, no. 10, pp. 1979–1988, Sep. 2007.

A. Anexos

Tabelas dos ensaios de adsorção em fase líquida

Adsorção de cafeína

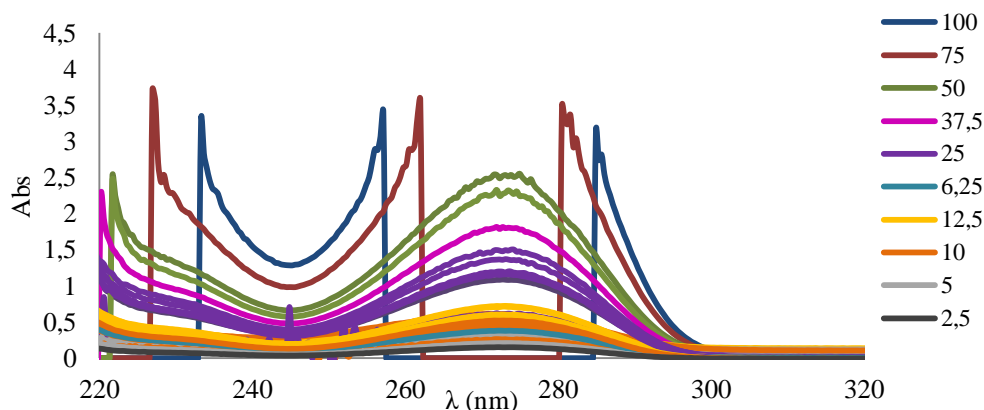


Figura A.1 – Espectros das soluções usadas para traçar a recta de calibração e o espectro padrão da cafeína em água destilada, usando uma célula de quartzo de percurso óptico de 1cm e medido pelo espectrofotómetro Ocean Optic.

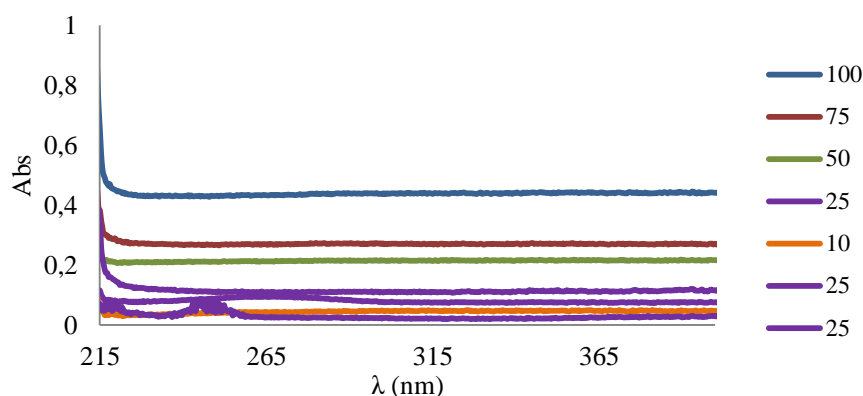


Figura A.2 – Espectros das soluções usadas para traçar o espectro padrão do carvão em água destilada, usando uma célula de quartzo de percurso óptico de 1cm e medido pelo espectrofotómetro Ocean Optic.

Tabela A.1 – Valores de concentração de cafeína, calculados pelo método de decomposição espectral, e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão (q_t) calculadas ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção de cafeína em 25ppm de CA NOP em solução

$C_{0\text{ soluto}}$	Célula						Sonda 10ppm
	5ppm		10ppm		25ppm		
Tempo (min)	C (ppm)	q_t (mg g^{-1})	C (ppm)	q_t (mg g^{-1})	C (ppm)	q_t (mg g^{-1})	C (ppm)
0	5,88	0,00	12,17	0,00	27,58	0,00	5,41
2	4,79	43,80	10,13	81,37	24,47	124,45	5,16
8	4,01	74,87	8,68	139,64	23,67	156,51	4,18
14	3,71	86,77	8,51	146,44	23,30	171,49	3,37
20	3,55	93,18	8,44	148,95	23,08	180,26	3,48
26	3,45	97,46	8,42	149,90	22,94	185,77	3,07
32	3,36	100,88	8,41	150,16	22,86	188,88	2,73

38	3,29	103,56	8,42	150,09	22,84	189,93	1,77
44	3,24	105,77	8,40	150,81	22,81	191,06	1,35
50	3,20	107,40	8,38	151,41	22,81	191,12	0,00
56	3,16	109,07	8,36	152,26	22,83	190,37	1,01
62	3,13	110,28	8,37	151,96	22,86	188,82	0,00
68	3,10	111,29	8,36	152,12	22,90	187,27	0,00
74	3,08	112,05	8,36	152,24	22,93	186,38	0,00
80	3,06	112,94	8,36	152,24	22,93	186,33	0,00
86	3,04	113,69	8,35	152,71	22,97	184,74	0,00
92	3,02	114,50	8,34	153,21	22,97	184,75	0,00
98	3,01	115,09	8,33	153,55	22,99	183,95	0,00
104	2,99	115,83	8,33	153,55	23,00	183,54	0,00
110	2,97	116,48	8,32	153,73	23,03	182,35	0,00
116	2,96	117,00	8,31	154,35	23,04	181,65	0,00
122	2,95	117,42	8,31	154,35	23,07	180,67	0,00
128	2,93	117,96	8,31	154,35	23,07	180,40	0,00
134	2,93	118,30	8,31	154,35	23,08	180,37	0,00
140	2,92	118,60	8,31	154,35	23,09	179,77	0,00
146	2,91	119,00	8,31	154,35	23,09	179,77	0,00

Tabela A.2 – valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de cafeína em 25ppm de carvão NOP

C_0 soluto	Célula			Sonda
	5ppm	10ppm	25ppm	10ppm
Tempo (min)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)
0	0,26	0,00	0,26	0,00
2	0,38	30,73	0,40	2,05
8	0,00	29,17	0,00	47,20
14	0,00	27,00	0,00	75,68
20	0,00	24,91	0,00	66,96
26	0,00	23,59	0,00	121,00
32	0,00	19,93	0,00	146,03
38	0,00	18,81	0,00	204,04
44	0,00	17,61	0,00	229,72
50	0,00	16,91	0,00	313,97
56	0,00	16,32	0,00	246,03
62	0,00	15,79	0,00	324,43
68	0,00	15,32	0,00	339,91
74	0,00	15,05	0,00	342,19
80	0,00	14,60	0,00	364,17
86	0,00	14,33	0,00	352,94
92	0,00	13,75	0,00	354,84
98	0,00	13,42	0,00	381,93
104	0,00	13,19	0,00	381,07
110	0,00	13,00	0,00	388,69
116	0,00	12,74	0,00	389,39
122	0,00	12,74	0,00	392,32
128	0,00	12,74	0,00	397,07
134	0,00	12,74	0,00	397,85
140	0,00	12,74	0,00	392,46
146	0,00	12,74	0,00	392,46

Tabela A.3 – Valores de concentração de cafeína calculados pelo método de decomposição espectral e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão (q_t) calculadas ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção de 12,5ppm de cafeína em soluções com diferentes quantidades de adsorvente NOP

$C_{\text{carvão}}$	5ppm		12,5ppm		25ppm		40ppm		80ppm		180ppm	
Tempo /min	C /ppm	q_t /mg g ⁻¹	C /ppm	q_t /mg g ⁻¹	C /ppm	q_t /mg g ⁻¹	C /ppm	q_t /mg g ⁻¹	C /ppm	q_t /mg g ⁻¹	C /ppm	q_t /mg g ⁻¹
0	14,93	0,00	14,93	0,00	14,93	0,00	14,93	0,00	14,93	0,00	14,93	0,00
2	13,49	288,23	12,88	164,12	13,71	48,64	11,75	79,48	10,06	60,78	8,13	42,51
8	12,89	406,65	11,88	243,86	10,98	158,06	9,96	124,06	7,46	93,32	2,89	75,20

14	12,77	431,71	11,43	280,12	10,26	186,66	9,40	138,29	6,75	102,17	1,95	81,11
20	12,70	445,94	11,14	303,31	9,92	200,41	9,06	146,66	6,28	108,08	1,50	83,94
26	12,66	454,00	10,95	318,31	9,71	208,80	8,86	151,76	5,95	112,17	1,22	85,68
32	12,63	458,94	10,81	329,19	9,58	213,78	8,71	155,54	5,70	115,29	1,01	86,96
38	12,60	465,32	10,71	337,00	9,49	217,60	8,58	158,73	5,51	117,70	0,87	87,84
44	12,59	467,74	10,63	343,96	9,43	219,74	8,48	161,15	5,37	119,51	0,76	88,52
50	12,58	469,35	10,57	348,39	9,40	220,97	8,41	162,97	5,24	121,07	0,68	89,05
56	12,57	470,39	10,55	350,42	9,39	221,47	8,36	164,17	5,15	122,23	0,61	89,50
62	12,57	471,70	10,51	353,69	9,44	219,37	8,31	165,33	5,07	123,25	0,55	89,83
68	12,56	472,44	10,49	354,82	9,44	219,37	8,28	166,16	5,00	124,10	0,51	90,08
74	12,56	473,80	10,49	354,58	9,44	219,37	8,37	164,04	4,94	124,79	0,47	90,35
80	12,55	474,54	10,50	354,03	9,44	219,37	8,34	164,71	4,90	125,39	0,43	90,58
86	12,55	474,47	10,52	352,71	9,44	219,37	8,33	165,00	4,86	125,82	0,40	90,79
92	12,56	473,60	10,53	352,01	9,44	219,37	8,30	165,54	4,83	126,21	0,40	90,79
98	12,55	474,51	10,53	352,01	9,44	219,37	8,30	165,54	4,81	126,51	0,40	90,79
104	12,56	473,70	10,53	352,01	9,44	219,37	8,30	165,54	4,79	126,76	0,40	90,79
110	12,57	471,74	10,53	352,01	9,44	219,37	8,30	165,54	4,77	126,99	0,40	90,79
116	12,56	473,37	10,53	352,01	9,44	219,37	8,30	165,54	4,77	127,02	0,40	90,79
122	12,57	471,77	10,53	352,01	9,44	219,37	8,30	165,54	4,75	127,22	0,40	90,79
128	12,56	472,78	10,53	352,01	9,44	219,37	8,30	165,54	4,75	127,22	0,40	90,79
134	12,56	472,69	10,53	352,01	9,44	219,37	8,30	165,54	4,75	127,22	0,40	90,79
140	12,57	471,84	10,53	352,01	9,44	219,37	8,30	165,54	4,75	127,22	0,40	90,79
146	12,57	471,28	10,53	352,01	9,44	219,37	8,30	165,54	4,75	127,22	0,40	90,79

Tabela A.4 – valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de 12,5ppm de cafeína em soluções com diferentes quantidades de carvão NOP

C _{0, adsorvente}		5ppm	12,5ppm	25ppm	40ppm	80ppm	180ppm
Tempo (min)	C _{carvão} (ppm)	C _{carvão} (ppm)	C _{carvão} (ppm)	C _{carvão} (ppm)	C _{carvão} (ppm)	C _{carvão} (ppm)	C _{carvão} (ppm)
0	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71	1,71
2	2,08	0,00	0,00	0,00	0,16	10,94	34,32
8	1,41	0,00	0,00	0,00	0,00	6,24	20,33
14	1,01	0,00	0,00	0,00	0,00	3,78	14,52
20	0,81	0,00	0,00	0,00	0,00	2,65	12,08
26	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	2,01	10,77
32	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	1,54	10,12
38	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	1,20	9,70
44	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	9,48
50	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,96	9,34
56	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,90	9,29
62	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,85	9,25
68	0,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,94	9,36
74	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,85	9,50
80	0,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86	9,68
86	0,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,83	9,83
92	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,87	9,83
98	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,84	9,83
104	0,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,82	9,83
110	0,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,79	9,83
116	0,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,90	9,83
122	0,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,91	9,83
128	0,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,91	9,83
134	0,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,91	9,83
140	0,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,91	9,83
146	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,91	9,83

Tabela A.5 – Valores de concentração de cafeína calculados pelo método de decomposição espectral e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção de cafeína em 5 mg de carvão NOG

C _{0, soluto}		10ppm		12,5ppm		25ppm	
Tempo (min)	C (ppm)	q _t (mg g ⁻¹)	C (ppm)	q _t (mg g ⁻¹)	C (ppm)	q _t (mg g ⁻¹)	C (ppm)
0	9,24	0,00	14,65	0,00	30,32	0,00	

2	7,77	0,41	13,35	0,36	29,87	0,13
8	5,21	1,13	8,94	1,60	20,05	2,87
14	3,57	1,59	6,26	2,35	14,35	4,47
20	2,47	1,89	4,47	2,85	10,58	5,53
26	1,77	2,09	3,22	3,20	7,81	6,30
32	1,27	2,23	2,34	3,45	5,79	6,87
38	0,93	2,33	1,83	3,59	4,32	7,28
44	0,66	2,40	1,35	3,72	3,23	7,59
50	0,52	2,44	1,06	3,80	2,52	7,78
56	0,42	2,47	0,85	3,86	1,93	7,95
62	0,35	2,49	0,70	3,91	1,44	8,09
68					1,13	8,17
74					0,88	8,24
80					0,68	8,30
86					0,51	8,35
92					0,40	8,38
98					0,33	8,40
104					0,27	8,41
110					0,22	8,43
116					0,19	8,44
122					0,16	8,44
128					0,14	8,45

Tabela A.6 – Valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de cafeína em 5mg de carvão NOG

$C_{0\text{ soluto}}$	10ppm	12,5ppm	25ppm
Tempo (min)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)
0	1,01	0,51	0,00
2	3,01	0,95	0,18
8	5,52	1,66	2,84
14	7,52	2,25	4,66
20	9,44	2,96	6,25
26	11,20	3,98	7,47
32	12,87	4,21	8,71
38	13,88	4,88	10,18
44	15,56	5,67	11,87
50	15,64	5,75	12,60
56	16,62	5,99	13,43
62	16,96	6,94	14,45
68			15,59
74			16,68
80			16,49
86			18,01
92			18,25
98			18,24
104			17,86
110			18,22
116			18,73
122			18,65
128			17,96

Tabela A.7 – Valores de concentração de cafeína calculados pelo método de decomposição espectral e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção de cafeína em 10 mg de carvão NOG

$C_{0\text{ soluto}}$	5ppm		10ppm		12,5ppm		25ppm	
Tempo (min)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)
0	4,21	0,00	8,90	0,00	14,18	0,00	28,87	0,00
2	2,48	0,24	7,22	0,24	10,02	0,58	14,56	2,00
8	0,70	0,49	2,45	0,90	3,30	1,52	6,29	3,16
14	0,00	0,59	0,67	1,15	1,36	1,80	2,78	3,65
20	0,00	0,59	0,00	1,25	0,78	1,88	1,48	3,84

26	0,00	1,25	0,45	1,92	0,96	3,91
32	0,00	1,25	0,31	1,94	0,60	3,96
38	0,00	1,25	0,29	1,95	0,42	3,98
44	0,00	1,25	0,26	1,95	0,31	4,00
50	0,00	1,25	0,23	1,95	0,23	4,01
56	0,00	1,25	0,21	1,96	0,17	4,02
62	0,00	1,25	0,19	1,96		
68			0,17	1,96		
74			0,18	1,96		
80			0,17	1,96		
86			0,16	1,96		
92			0,16	1,96		
98			0,16	1,96		
104			0,16	1,96		
110			0,16	1,96		
116			0,16	1,96		
122			0,16	1,96		
128			0,15	1,96		

Tabela A.8 – valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de cafeína em 10mg de carvão NOG

$C_{0, \text{solute}}$	5ppm	10ppm	12,5ppm	25ppm
Tempo (min)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)
0	0,00	0,00	2,79	1,19
2	11,06	5,75	9,11	0,51
8	19,98	17,21	8,52	0,1
14	28,60	24,76	9,18	0,00
20	32,97	28,85	12,29	0,35
26		31,81	11,04	0,25
32		35,78	12,94	0,23
38		38,39	13,01	0,21
44		40,50	14,06	0,25
50		43,90	14,62	0,00
56		43,79	15,76	0,00
62		43,91	16,10	
68			16,31	
74			16,40	
80			17,79	
86			16,71	
92			16,11	
98			15,74	
104			16,56	
110			16,22	
116			15,94	
122			18,18	
128			17,18	

Tabela A.9 – Valores de concentração de cafeína calculados pelo método de decomposição espectral e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão (q_t) calculadas ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção de 12,5ppm de cafeína em 25ppm de diferentes tipos de carvão

Tipo de carvão	NOP		NOG		SE6		AZE	
Tempo (min)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)
0	13,41	0,00	13,08	0,00	12,10	0,00	11,89	0,00
2	12,59	32,86	11,71	55,10	9,95	86,09	9,88	80,70
8	11,28	84,97	11,23	74,09	8,71	135,32	9,15	109,66
14	11,02	95,68	10,99	83,81	8,55	141,75	8,80	123,96
20	10,88	100,99	10,83	90,13	8,60	139,98	8,59	132,03
26	10,86	102,06	10,73	94,22	8,64	138,27	8,44	138,13
32	10,80	104,33	10,65	97,25	8,61	139,65	8,21	147,26
38	10,73	106,99	10,73	94,31	8,56	141,32	7,98	156,56

44	10,71	107,89	10,75	93,18	8,53	142,68	7,86	161,56
50	10,62	111,63	10,59	99,61	8,50	144,01	7,74	166,14
56	10,55	114,26	10,62	98,67	8,47	145,05	7,67	169,10
62	10,52	115,53	10,55	101,52	8,45	145,99	7,59	172,06
68	10,51	115,98	10,52	102,50	8,43	146,75	7,53	174,52
74	10,49	116,59	10,50	103,26	8,41	147,34	7,48	176,63
80	10,49	116,59	10,49	103,60	8,40	147,89	7,42	178,83
86	10,50	116,48	10,48	104,00	8,39	148,39	7,38	180,44
92	10,49	116,86	10,48	104,35	8,38	148,75	7,33	182,53
98	10,49	116,63	10,47	104,55	8,37	149,10	7,30	183,86
104	10,50	116,44	10,46	104,95	8,37	149,26	7,27	185,16
110	10,49	116,63	10,46	105,00	8,36	149,61	7,24	186,35
116	10,51	116,10	10,45	105,19	8,36	149,52	7,22	187,10
122	10,51	115,79	10,46	104,77	8,36	149,65	7,19	188,36
128	10,53	115,31	10,50	103,32	8,35	149,80	7,17	189,17
134	10,53	115,13	10,55	101,34	8,35	149,71	7,14	190,24
140	10,53	115,05	10,54	101,87	8,35	149,74	7,13	190,61

Adsorção de paracetamol

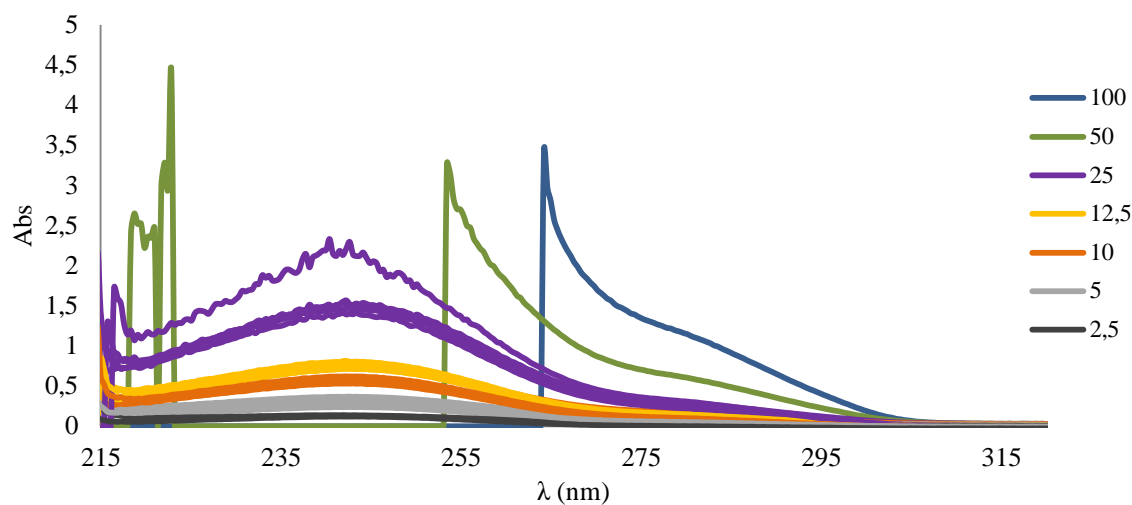


Figura A.3 – Espectros das soluções usadas para traçar a recta de calibração e o espectro padrão do paracetamol em água destilada, usando uma célula de quartzo de percurso óptico de 1cm e medido pelo espectrofotómetro Ocean Optic.

Tabela A.10 – Valores de concentração de paracetamol calculados pelo método de decomposição espectral e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão (q_t) calculadas ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção de em 25ppm de carvão NOP

Tempo (min)	5ppm		25ppm	
	C_0 soluto C (ppm)	q_t (mg g^{-1})	C (ppm)	q_t (mg g^{-1})
0	6,40	0,00	31,27	0,00
2	6,15	9,97	29,54	68,84
8	5,00	56,23	28,53	109,42
14	4,69	68,32	28,12	125,86
20	4,54	74,31	27,85	136,54
26	4,46	77,52	27,53	149,59
32	4,42	79,31	27,43	153,58
38	4,40	80,19	27,15	164,50
44	4,39	80,45	26,96	172,20
50	4,38	80,79	26,91	174,20
56	4,38	81,01	26,87	175,83
62	4,37	81,32	26,89	174,95
68	4,37	81,30	26,95	172,44
74	4,36	81,70	26,90	174,56
80	4,36	81,68	26,91	174,38
86	4,36	81,81	26,96	172,39
92	4,35	81,93	26,95	172,81
98	4,36	81,88	27,01	170,34
104	4,36	81,59	27,00	170,80
110	4,37	81,30	27,01	170,10
116	4,36	81,56	27,06	168,11
122	4,36	81,56	27,08	167,62
128	4,36	81,78	27,06	168,10
134	4,36	81,79	27,06	168,17
140	4,36	81,66	27,10	166,79
146	4,36	81,76	27,10	166,79

Tabela A.11 – Valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de paracetamol em 25ppm de carvão NOP

$C_{0\text{ soluto}}$	5ppm	25ppm
Tempo (min)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)
0	0,00	0,01
2	0,00	4,99
8	0,00	1,29
14	0,00	0,58
20	0,00	0,54
26	0,00	0,00
32	0,00	2,34
38	0,00	2,08
44	0,00	1,84
50	0,00	1,78
56	0,00	1,78
62	0,00	1,76
68	0,00	1,69
74	0,00	1,65
80	0,00	1,68
86	0,00	1,69
92	0,00	1,74
98	0,00	1,74
104	0,00	1,72
110	0,00	1,75
116	0,00	1,78
122	0,00	1,78
128	0,00	1,77
134	0,00	1,77
140	0,00	1,76
146	0,00	1,76

Tabela A.12 – Valores de concentração de paracetamol calculados pelo método de decomposição espectral e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão (q_t) calculadas ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção em 5mg de carvão NOG

$C_{0\text{ soluto}}$	5ppm		10ppm		12,5ppm		25ppm	
Tempo (min)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)
0	4,04	0,00	9,17	0,00	11,90	0,00	23,09	0,00
2	3,51	0,15	7,92	0,35	10,00	0,53	20,31	0,78
8	2,40	0,46	5,42	1,05	6,55	1,50	11,68	3,19
14	1,67	0,66	3,51	1,58	4,34	2,11	7,06	4,49
20	1,18	0,80	2,94	1,74	2,94	2,51	4,81	5,12
26	0,90	0,88	2,17	1,96	2,05	2,76	3,27	5,55
32	0,69	0,94	1,68	2,10	1,47	2,92	2,30	5,82
38	0,53	0,98	1,34	2,19	1,07	3,03	1,75	5,97
44	0,42	1,01	1,07	2,27	0,79	3,11	1,44	6,06
50	0,33	1,04	0,87	2,32	0,57	3,17	1,24	6,12
56	0,27	1,06	0,72	2,37	0,44	3,21	1,07	6,17
62	0,24	1,06	0,62	2,40	0,33	3,24	0,96	6,20
68	0,20	1,07	0,55	2,42	0,28	3,25	0,86	6,22
74			0,49	2,43	0,22	3,27	0,75	6,25
80			0,45	2,44	0,19	3,28	0,69	6,27
86			0,42	2,45			0,67	6,28
92			0,39	2,46			0,60	6,30
98			0,38	2,46			0,59	6,30
104			0,36	2,47			0,58	6,30
110			0,35	2,47			0,56	6,31
116			0,34	2,47			0,57	6,30
122			0,33	2,48			0,55	6,31
128			0,31	2,48			0,52	6,32
134			0,30	2,48			0,50	6,32
140			0,29	2,49			0,49	6,33
146			0,29	2,49			0,47	6,33

152	0,28	2,49	0,46	6,34
158	0,28	2,49	0,46	6,34
164	0,27	2,49	0,44	6,34
170	0,27	2,49		
176	0,28	2,49		
182	0,27	2,49		

Tabela A.13 – Valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de paracetamol em 5mg de carvão NOG

$C_{0\text{ soluto}}$	5ppm	10ppm	12,5ppm	25ppm
Tempo (min)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)
0	0,00	0,00	0,01	0,00
2	3,06	0,00	3,40	0,00
8	5,01	0,00	6,28	0,00
14	8,29	0,00	9,15	0,00
20	10,68	1,13	11,14	0,00
26	11,10	4,07	13,58	0,00
32	12,30	5,60	15,31	0,00
38	14,22	5,52	17,28	0,00
44	15,48	6,21	18,19	0,00
50	18,51	7,32	19,17	0,00
56	19,58	10,01	20,08	0,00
62	19,49	9,85	20,22	0,00
68	19,99	11,10	20,37	0,00
74		11,68	20,77	0,00
80		13,15	21,34	0,00
86		13,20		0,00
92		13,44		0,00
98		14,10		0,00
104		15,21		0,13
110		15,50		0,81
116		16,12		0,98
122		16,66		1,32
128		17,49		1,53
134		18,66		1,30
140		19,67		1,73
146		20,21		1,99
152		21,50		2,52
158		21,34		2,65
164		22,10		2,57
170		21,88		
176		22,65		
182		23,17		

Tabela A.14 – Valores de concentração de paracetamol calculados pelo método de decomposição espectral e as respectivas quantidades adsorvidas por mg de carvão (q_t) calculadas ao longo do tempo, para os ensaios de adsorção em 10 mg de carvão NOG

$C_{0\text{ soluto}}$	5ppm		10ppm		12,5ppm		25ppm	
Tempo (min)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)	C (ppm)	q_t (mg g ⁻¹)
0	4,58	0,00	9,59	0,00	11,60	0,00	24,86	0,00
2	3,90	0,09	7,07	0,35	6,84	0,67	17,28	1,06
8	1,93	0,37	2,75	0,96	2,56	1,27	6,39	2,59
14	1,10	0,49	1,30	1,16	1,10	1,47	3,20	3,03
20	0,72	0,54	0,74	1,24	0,53	1,55	1,71	3,24
26	0,51	0,57	0,47	1,28	0,29	1,58	1,05	3,33
32	0,40	0,58	0,32	1,30	0,14	1,60	0,80	3,37
38	0,35	0,59	0,25	1,31	0,05	1,62	0,63	3,39
44	0,32	0,60	0,19	1,32	0,02	1,62	0,54	3,40
50	0,30	0,60	0,17	1,32	0,00	1,62	0,47	3,41
56	0,28	0,60			0,00	1,62	0,41	3,42
62	0,27	0,60			0,00	1,62	0,37	3,43

68	0,26	0,60	0,00	1,62	0,37	3,43
74	0,26	0,60	0,00	1,62	0,34	3,43
80	0,25	0,61	0,00	1,62	0,36	3,43
86	0,25	0,61			0,35	3,43
92	0,25	0,61			0,34	3,43
98					0,30	3,44
104					0,29	3,44

Tabela A.15 – Valores de concentração de carvão calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de paracetamol em 10mg de carvão NOG

$C_{0\text{ soluto}}$	5ppm	10ppm	12,5ppm	25ppm
Tempo (min)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)	$C_{\text{carvão}}$ (ppm)
0	0,00	0,00	4,11	0,00
2	3,27	3,20	9,98	0,00
8	9,53	13,64	18,21	2,42
14	14,50	21,59	24,53	6,91
20	18,52	29,22	28,56	10,81
26	22,72	35,71	31,48	12,42
32	25,90	40,74	36,06	15,02
38	28,82	45,56	38,69	19,75
44	31,63	50,60	39,69	25,60
50	33,44	56,97	43,30	24,34
56	35,84		44,04	24,65
62	37,28		47,49	26,61
68	38,36		46,94	29,46
74	38,91		48,96	32,30
80	39,97		49,25	31,03
86	41,11			31,17
92	42,17			31,44
98				38,34
104				39,01

Adsorção de misturas de cafeína e paracetamol

Tabela A.16 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de cafeína e paracetamol, usadas na produção de soluções de misturas, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum Erro^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado

Soluções de Cafeína			
Ensaio n°	$C_{0,solução}$ (ppm)	$C_{0,Modelo}$ (ppm)	Erro de ajuste
1	25	24,24	0,102
2	12,5	12,06	0,013
3	6,25	7,85	0,027
4	25	24,09	0,204
5	12,5	12,17	0,038
6	10	10,43	0,041
7	5	4,11	0,127
8	2,5	3,00	0,009
Soluções de Paracetamol			
Ensaio n°	$C_{0,solução}$ (ppm)	$C_{0,Modelo}$ (ppm)	Erro de ajuste
9	25	25,21	0,590
10	12,5	13,45	0,029
11	2,5	2,25	0,037
12	25	33,42	6,547
13	12,5	12,86	0,173
14	10	10,35	0,040
15	5	5,10	0,003
16	2,5	1,89	0,220

Tabela A.17 – Avaliação da aplicação do modelo de decomposição espectral, comparando os valores de C_0 das soluções de misturas, usadas no processo de adsorção de misturas em carvão NOG, com os valores de C_0 calculadas pelo modelo ($C_{0,Modelo}$), onde $\sum Erro^2$ representa o erro quadrado associado ao ajuste do modelo aplicado

Ensaio n°	Solução de Mistura		Composição		Erro de ajuste
	$C_{0, cafeína}$ (ppm)	$C_{0, paracetamol}$ (ppm)	$C_{0, Modelo}$ cafeína (ppm)	$C_{0, Modelo}$ paracetamol (ppm)	
1	12,5	12,5	13,07	11,86	0,070
2	6,25	2,5	6,76	2,51	0,011
3	25	25	20,06	26,53	0,473
4	12,5	12,5	9,14	14,67	0,132
5	10	10	7,93	10,47	0,031
6	5	5	4,07	5,06	0,020
7	2,5	2,5	2,06	2,82	0,010
8	25	12,5	23,61	11,99	0,220
9	12,5	25	10,93	24,79	0,130
10	10	5	7,79	5,31	0,006
11	5	10	3,44	10,96	0,030
12	12,5	5	10,22	5,45	0,038
13	5	12,5	4,22	13,97	0,517
14	12,5	2,5	11,26	2,55	0,030
15	2,5	12,5	2,17	14,24	0,075

Tabela A.18 – Valores de concentração de cafeína e paracetamol calculados pelo método de decomposição espectral para os ensaios de adsorção de misturas em carvão NOG.

Massa de adsorvente:	2,5 mg		5 mg		10 mg	
Tempo (min)	C _{Cafeína} (ppm)	C _{Paracetamol} (ppm)	C _{Cafeína} (ppm)	C _{Paracetamol} (ppm)	C _{Cafeína} (ppm)	C _{Paracetamol} (ppm)
0	10,70	11,14	11,32	11,52	10,79	11,27
2	10,42	10,82	9,72	10,09	8,51	8,96
8	7,66	8,04	6,58	7,01	4,21	4,67
14	5,89	6,26	4,68	5,11	2,12	2,54
20	4,65	5,00	3,37	3,79	1,17	1,54
26	3,72	4,04	2,45	2,85	0,67	0,97
32	3,00	3,30	1,84	2,20	0,36	0,60
38	2,42	2,71	1,37	1,71	0,21	0,37
44	1,91	2,19	1,07	1,38	0,17	0,30
50	1,55	1,82	0,84	1,12	0,15	0,27
56	1,27	1,51	0,66	0,92	0,14	0,24
62	1,01	1,24	0,55	0,78	0,10	0,20
68	0,79	1,00	0,45	0,66		
74	0,59	0,80	0,38	0,57		
80	0,43	0,63				
86	0,31	0,50				
92	0,21	0,39				
98	0,13	0,30				
104	0,06	0,22				
110	0,00	0,14				
116	0,00	0,07				
122	0,00	0,00				