

# Cortiça: uma nova perspectiva

## Cork: a new perspective

P. A. M. Mourão<sup>1</sup>, P. J. M. Carrott<sup>1</sup> & M. M. L. R. Carrott<sup>1</sup>

---

### RESUMO

Com este trabalho tenta-se alargar o leque de aplicações dos desperdícios de cortiça, apresentando uma nova perspectiva sobre a sua utilização, nomeadamente, na preparação de materiais de carbono porosos. Estes materiais foram preparados tanto por activação física como por activação química com diferentes agentes químicos (dióxido de carbono, vapor de água, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e ácido fosfórico). Com os resultados alcançados por um conjunto representativo dessas amostras, demonstra-se a potencialidade de utilização de alguns desses novos materiais no domínio das aplicações em adsorção, tanto em fase gasosa como em fase líquida.

Esta contribuição soma-se a muitas outras, que incidem sobre a sua utilização em aglomerados, revestimentos e isolamentos, na tentativa de valorizar a exploração de uma árvore fundamental na agricultura portuguesa, o sobreiro. Os desperdícios envolvidos podem resultar tanto de actividades a montante como a jusante, envolvendo não só a produção florestal, mas também o tratamento e transformação industrial, bem como produtos derivados da cortiça, entre outras.

### ABSTRACT

With this work we aim to increase the range of applications for cork wastes, presenting a new perspective on their use, namely in the preparation of porous carbon materials. These materials were prepared by physical activation and chemical activation with different chemical agents (carbon dioxide, water vapour, sodium hydroxide, potassium hydroxide and phosphoric acid). The results obtained by a representative group of samples, show the potential use of some of these new materials in the field of gas and liquid phase adsorption applications.

This contribution complements many others, such as the application of cork in agglomerates, coatings and isolations, in an attempt to valorise the exploration of a tree, the cork-oak, which is fundamental for Portuguese agriculture. The waste materials involved can result from activities both upstream and downstream, involving not only forestry production, but also industrial treatment and transformation, as well as derived products of the cork, amongst others.

---

<sup>1</sup> Centro de Química de Évora e Departamento de Química, Universidade de Évora, Colégio Luís António Verney, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671 Évora; e-mail: [pamm@uevora.pt](mailto:pamm@uevora.pt)

## INTRODUÇÃO

O conhecimento de que os carvões activados, material com estrutura porosa bem desenvolvida e elevada área superficial, podem ser preparados a partir dos mais diversos materiais poliméricos tanto naturais (madeira, cascas e caroços de frutos, ramos de videira, palha, lenhina) como sintéticos (fibras sintéticas) (Marsh *et al.*, 1997; Bansal *et al.*, 1998; Fortes *et al.*, 2004), abriu a porta à hipótese da utilização dos desperdícios de cortiça como material precursor (material de partida) (Carrott *et al.*, 1999; Carrott *et al.*, 2003; Carrott *et al.*, 2006). Analisando as suas propriedades físicas, nomeadamente a baixa densidade, elevada compressibilidade, elasticidade, diminuta condutividade térmica, e ainda a sua constituição química, caracterizada pela presença dominante de suberina e lenhina (Gonzalez *et al.*, 1995; Gil, 1998), e sabendo que este precursor está disponível em grandes quantidades e apresenta baixo valor comercial (apenas e só enquanto desperdício agrícola ou industrial) estavam reunidas as condições para a sua utilização na preparação de carvões activados.

Entre os vários materiais porosos, os carvões activados, pelas suas propriedades e múltiplas aplicações, representam um campo de investigação fundamental, tanto ao nível da sua caracterização como da produção (Marsh *et al.*, 1997; Bansal *et al.*, 1998). Do vastíssimo leque de aplicações destes materiais destacam-se as utilizações no domínio industrial, que incluem a recuperação de gases poluentes, armazenamento de gás natural, separação de gases, inclusão em baterias de ião lítio, e não menos importante, a purificação, descoloração e desodorização de líquidos, do ar, de produtos químicos e de alimentos, entre outros (Marsh *et al.*, 1997). Entre os líqui-

dos merecem destaque a água para consumo humano, as águas residuais e industriais e outras bebidas comerciais (Bansal *et al.*, 1998).

A produção destes materiais divide-se normalmente em três grandes fases: preparação do precursor, carbonização e activação. Na primeira, pode ser necessário separar os desperdícios das impurezas e de seguida triturar a matéria prima, dimensionando-a via peneiração. A carbonização dos materiais é feita em atmosfera inerte, normalmente azoto, sujeitando-se o precursor à elevação da temperatura, seguindo uma taxa de aquecimento fixa, uma temperatura máxima final definida e um tempo de residência a essa mesma temperatura, obtendo-se um material de carbono sólido. A degradação térmica do material é acompanhada pela libertação de compostos voláteis, ricos em oxigénio e hidrogénio, com carbono e por vezes algum azoto e enxofre. Forma-se um emaranhado compacto de folhas aromáticas, rico em carbono, mas com uma porosidade pouco desenvolvida e diminuta área superficial. Este material desinteressante é o ponto de passagem para outro que mediante activação se tornará um produto de valor acrescentado, resultado do desenvolvimento da sua porosidade e química superficial. Esta activação pode ser feita recorrendo à gaseificação parcial das amostras com dióxido de carbono, vapor de água, ar ou mesmo misturas contendo algum oxigénio (*activação física*) ou, por outro lado, misturando (via solução ou mistura física) o precursor com um agente químico de carácter básico ou ácido (*activação química*).

A distribuição de tamanho de poros, o volume de cada uma das gamas de poros e o volume poroso total, assim como o tipo de grupos funcionais presentes na superfície vão definir o tipo de interacção (*adsorção*) entre o carvão activado sólido (*adsor-*

vente) e a espécie a reter tanto em fase gasosa como em fase líquida (*adsortivo*) (Marsh *et al.*, 1997).

Entre os adsortivos mais utilizados, e alvo de análise neste trabalho, incluem-se o azoto em fase gasosa a 77 K e os compostos fenólicos em fase líquida a 298 K. Enquanto o primeiro é utilizado essencialmente como espécie caracterizante da estrutura física dos carvões, os segundos alargam essa caracterização ao tipo de superfície assim como constituem por si só um exemplo concreto de um problema de contaminação ambiental (Marsh *et al.*, 1997; Bansal *et al.*, 1998).

## MATERIAL E MÉTODOS

Os carvões activados preparados neste trabalho tiveram como precursor cortiça amadia ou de reprodução, com cerca de 9 anos, proveniente de uma prancha extraída de um sobreiro (*Quercus suber* L.) com cerca de 70 anos, pertencente à Herdade da Provença, que se localiza a cerca de 12 km de Évora.

No caso da activação física, numa primeira fase efectuou-se a carbonização num forno horizontal sob fluxo de azoto, utilizando taxas de aquecimento de 1, 4, ou 8 °C min<sup>-1</sup> e mantendo durante 30 min à temperatura máxima de 600, 700, 750 ou 800 °C. Na segunda fase mudou-se o fluxo de azoto para dióxido de carbono ou vapor de água, mantendo-se o tempo suficiente para obter amostras com diferentes características estruturais. A designação das amostras respeita a sequência *r.T/b/a* (sendo *r* a taxa de aquecimento, *T* a temperatura final de aquecimento, *b* o agente de activação (CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O), e *a* o grau de queima).

No caso da activação química, os desperdícios de cortiça são pré-lavados com uma solução de ácido sulfúrico, para

remover algumas das impurezas da cortiça, seguindo-se a lavagem com água bidestilada até à completa remoção do ácido e posterior secagem do precursor. De seguida, fez-se a activação química por via de impregnação com soluções de diferentes concentrações absolutas (*C*) e diferentes razões mássicas químico/precursor (*R*). O excesso de líquido foi removido por pré-secagem. Seguiu-se a pirólise das amostras impregnadas a uma taxa de aquecimento de 8 °C min<sup>-1</sup> e diferentes temperaturas finais de aquecimento (450 e 700 °C). Finalmente, a amostra activada é lavada para remover o excesso de agente químico e seca a uma temperatura de 100 °C antes da sua utilização. As amostras são designadas *IMP-C/agente químico/R*. No caso da activação química por mistura física, a diferença consiste apenas na substituição da impregnação por solução pela mistura física directa do precursor com o agente químico sólido, seguindo-se um procedimento em tudo análogo ao anterior. A designação das amostras é *MF-agente químico/R*.

Os compostos fenólicos utilizados nos ensaios de adsorção em fase líquida, fenol, *p*-nitrofenol, *p*-clorofenol, *p*-cresol, designados respectivamente por F, PNF, PCF e PC, foram fornecidos pela Aldrich. A adsorção em fase líquida decorreu a 298 K e em meio ácido (pH=2), colocando cerca de 0,1 g de carvão em 50 ml de solução de composto fenólico num erlenmeyer sob agitação.

Com o objectivo de correlacionar os resultados obtidos tanto com a adsorção em fase gasosa como em fase líquida, fez-se a análise de várias amostras por microscopia electrónica de varrimento, SEM. As imagens dos materiais, sob vácuo, foram obtidas com uma tensão de 20 kV e ampliação de 250 vezes, e uma resolução de 512×512 pixels.

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K foram efectuadas no equipamento automático de análise manométrica, modelo Sorptomatic 1990, da CE Instruments. A análise das isotérmicas experimentais foi feita pelos métodos BET (Brunauer, Emmett e Teller), DR (Dubinin e Radushkevich) e método comparativo  $\alpha_s$  (Gregg & Sing, 1982). Na adsorção de compostos fenólicos foram utilizados banhos termostaticizados com agitação modelo SS40-D da Grant, e WB14 com agitador acoplado SV1422 da Memmert. Na quantificação dos compostos fenólicos foi utilizado um espectrofotómetro UV-Vis, modelo U-3010 da Hitachi. A microscopia electrónica foi realizada com o microscópio electrónico de varrimento da R.J. Lee Group Incorporation, modelo Personal SEM.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Adsorção de azoto a 77 K

As isotérmicas de adsorção de azoto são indicativas de amostras com uma estrutura porosa bem desenvolvida, sendo constituídas maioritariamente por microporos, ou seja, com largura de poro inferior a 2 nm. Embora todas as isotérmicas sejam do tipo I na classificação da IUPAC, surgem variações em função do tipo e agente de activação utilizados. Assim, as isotérmicas das amostras activadas fisicamente (8.750/CO<sub>2</sub>/48 e 8.750/H<sub>2</sub>O/30) aproximam-se bastante de uma isotérmica rectangular de curvatura bem definida (isotérmica tipo I), verificando-se um afastamento de uma curvatura mais rectangular no caso das amostras activadas quimicamente (MF-NaOH/2 e IMP-4/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/2) (ver Figura 1).

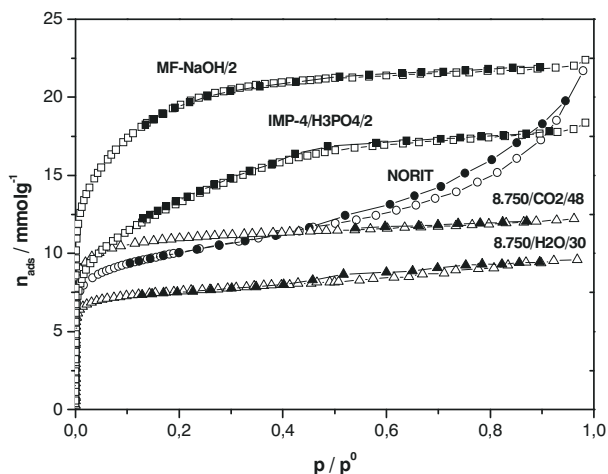
Nas amostras activadas fisicamente o aumento de tempo de exposição ao gás

activante provoca um incremento do tamanho de poro e do volume poroso. Tanto com dióxido de carbono como com vapor de água, surgem valores máximos de volume poroso em torno de 0,35 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, enquanto que em termos de tamanho médio de poro alcançam-se valores mínimos interessantes próximos de 0,75 nm. No caso da activação química foi possível preparar carvões activados com valores máximos entre 0,5 e 0,7 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e simultaneamente controlou-se o tamanho de poro numa larga gama de valores entre 0,7 e 2,2 nm. Observam-se assim valores bastante superiores de volume poroso no caso da activação química, assim como uma maior diversidade de tamanho médio de poro. Este aspecto é perceptível pela maior ou menor curvatura da isotérmica a baixas pressões relativas, correspondendo respectivamente a uma distribuição mais ou menos larga de tamanho de poros.

Comparando os valores obtidos com estas amostras verificou-se que muitas delas apresentam parâmetros estruturais, volume poroso, largura de poro e área superficial, similares ou mesmo superiores aos dos carvões activados comerciais (ver Quadro 1). A título de exemplo na Figura 1 apresentam-se, não só isotérmicas obtidas com os nossos carvões, mas também uma obtida num carvão comercial, o *NORIT SX Plus*.

### Microscopia electrónica

A análise de várias amostras por microscopia electrónica de varrimento, SEM, permitiu entender e fundamentar melhor os valores dos vários parâmetros estruturais calculados com base nos resultados da adsorção de azoto. Assim, fica claro pela observação das imagens representativas apresentadas na Figura 2 que a activação física é uma técnica menos



**Figura 1** - Isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K (quantidade adsorvida vs. pressão relativa), obtidas em amostras, com precursor de dimensão inferior a 1 mm, representativas de activação física (8.750/CO2/48 e 8.750/H2O/30), química (via mistura-física MF-NaOH/2 e impregnação IMP-4/H3PO4/2) e num carvão comercial (NORIT)

**QUADRO 1 – Características estruturarias obtidas por análise das isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K de amostras activadas fisicamente, quimicamente e de um carvão comercial.  $A_{BET}$  área específica aparente BET,  $A_S$  área externa,  $V_S$  volume microporoso,  $V_0$  volume microporoso e  $L_0$  largura média de poros**

Amostra	BET	$\alpha_s$		DR <sup>(1)</sup>	
	$A_{BET}$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$A_S$ /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_S$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_0$ /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$L_0$ /nm
8.750/CO2/48	957	36.0	0.38	0.36	0.95
8.750/H2O/30	660	64.8	0.26	0.25	0.74
MF-NaOH/2	1615	18.5	0.73	0.55	1.55
IMP-4/H3PO4/2	1066	51.4	0.56	0.38	2.21
NORIT	833	299	0.24	0.31	1.06

<sup>(1)</sup> Método BET (Brunauer, Emmett e Teller), método comparativo  $\alpha_s$ , método DR (Dubinin e Radushkevich)

agressiva que a activação química. Da Figura 2a), percebe-se que a activação com dióxido de carbono não afecta significativamente a estrutura celular macroscópica característica da cortiça (tal como com vapor de água).

A porosidade desenvolvida neste processo de activação resulta da formação de uma rede estruturada, composta de microporos do tipo membrana de carbono de espessura micrométrica. No caso da activação química e apenas com algumas das amostras activa-

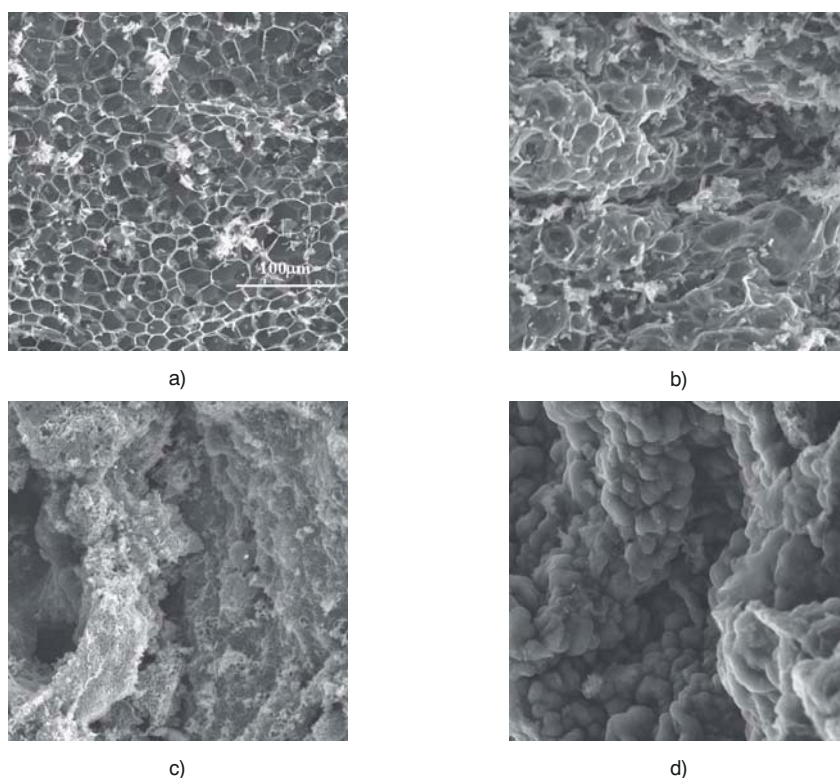
das com ácido fosfórico, percebem-se alguns vestígios da estrutura original da cortiça, sendo essa totalmente destruída no caso dos agentes básicos, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio.

### Adsorção em fase líquida

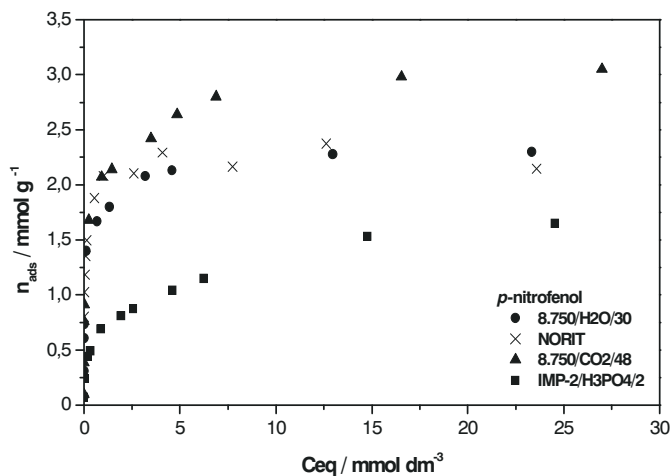
Entre muitas das aplicações em fase líquida dos carvões activados, a descontaminação de águas, removendo compostos tóxicos e não biodegradáveis tais como compostos fenólicos e metais, constitui na actualidade um dos assuntos alvo de maior investigação. Nesta linha, testámos através

da realização de isotérmicas de adsorção em fase líquida, alguns dos carvões activados com dióxido de carbono, vapor de água e ácido fosfórico, preparados no nosso laboratório, na remoção de compostos fenólicos. A título de exemplo, na Figura 3 apresentam-se as quantidades adsorvidas em função da concentração de equilíbrio para as amostras com melhor desempenho na adsorção de *p*-nitrofenol.

Os resultados alcançados revelaram que as amostras activadas fisicamente (8.750/CO<sub>2</sub>/48 e 8.750/H<sub>2</sub>O/30), apresentam potencial para aplicação nesta área. Isso é confirmado pelas quantidades adsorvidas



**Figura 2** – Imagens obtidas por SEM, representativas de activação com a) dióxido de carbono, b) ácido fosfórico, c) hidróxido de potássio e d) hidróxido de sódio (todas segundo a escala presente na Figura a))



**Figura 3** – Isotérmicas de adsorção de *p*-nitrofenol a 298 K em diferentes carvões

comparáveis e mesmo superiores às obtidas com o carvão comercial NORIT. Da análise da Figura 3 e Quadro 1, surgem como factores determinantes da capacidade de adsorção o tamanho de poro e o volume poroso. Assim, as quantidades adsorvidas são superiores quando os carvões têm um  $L_0$  inferior a 1 nm. Entre estes, a quantidade adsorvida é maior quando  $V_0$  é superior. A par destes parâmetros, também a química de superfície do carvão não é desprezável. Sendo por isso de considerar o carácter ácido da amostra activada com ácido fosfórico, como entrave ao processo de adsorção, contrariamente ao carácter básico das amostras activadas fisicamente.

## CONCLUSÕES

Com este trabalho abre-se uma nova janela para a utilização e rentabilização dos desperdícios de cortiça. Os resultados obtidos pelas várias técnicas mostram que a cortiça é um precursor adequado à preparação de

carvões activados com um conjunto de características estruturais bastante diversificado, em função das condições de pirólise, do agente activante e do tipo de activação (Carrott *et al.*, 1999; Carrott *et al.*, 2003; Carrott *et al.*, 2006). Refira-se a capacidade de produção de carvões com características semelhantes às de muitos dos carvões activados comerciais, sendo mesmo de salientar a possibilidade de associação de elevados volumes porosos a tamanho de poro médio bastante reduzido. Com a aplicação de alguns desses carvões na adsorção em fase gasosa (Figura 1) e de compostos fenólicos (Figura 3), e tendo por base os resultados obtidos, afastamo-nos do ponto de vista meramente teórico para entrar claramente na esfera da aplicação dos materiais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (Portugal) e ao Fundo Europeu para o Desenvolvimento

Regional (FEDER) pelo financiamento (Projecto no. POCTI/CTM/38255/2001) e ao Departamento de Geociências da Universidade de Évora pela possibilidade de utilização da Microscopia Electrónica.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bansal, R.C., Donnet J.-B. & Stoeckli, F. 1998. *Active Carbon*. Marcel Dekker Inc. (Ed.), New York, USA.
- Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L. & Lima, R.P. 1999. Preparation of activated carbon “membranes” by physical and chemical activation of cork. *Carbon* **37**: 515-517.
- Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Mourão, P.A.M. & Lima, R.P. 2003. Preparation of activated carbons from cork by physical activation in carbon dioxide. *Adsorpt. Sci. Technol.* **21**: 669-681.
- Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L. & Mourão, P.A.M. 2006. Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, no prelo.
- Fortes, M.A., Rosa, M.E. & Pereira, H. 2004. *A Cortiça*. IST Press (Ed.), Lisboa, Portugal.
- Gil, L.M.C.C. 1998. *CORTIÇA: Produção, Tecnologia e Aplicação*. INETI (Ed.), Lisboa, Portugal.
- Gonzalez, J.C., Gonzalez, M.T., Molina-Sabio, M. & Rodriguez-Reinoso, F. 1995. Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials. *Carbon*, **33**: 1175-1188.
- Gregg, S.J. & Sing, K.S.W. 1982. *Adsorption, surface area and porosity*, 2nd ed., Academic Press, London, England.
- Marsh, H., Heintz, E.A. & Rodriguez-Reinoso, F. 1997. *Introduction to carbon technologies*. Universidad de Alicante (Ed), Spain.