

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CRISTIANE FREITAS DE ALMEIDA

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO QUIMICAMENTE A PARTIR DA
PALMÁCEA *MAURITIA FLEXUOSA* E O ESTUDO DE SUAS
PROPRIEDADES ADSORTIVAS**

**Dourados
2015**

CRISTIANE FREITAS DE ALMEIDA

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO QUIMICAMENTE A PARTIR DA
PALMÁCEA *MAURITIA FLEXUOSA* E O ESTUDO DE SUAS
PROPRIEDADES ADSORTIVAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Grande Dourados para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo José de Arruda

**Dourados
2015**

Dedico este trabalho aos meus pais que sempre estiveram ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

A Deus cuja benevolência e amor incondicional tornou possível a realização deste e de todos os outros projetos de minha vida.

Em especial aos meus pais, Maria e Antonio; os quais admiro pelos ensinamentos repassados e por terem sido meus orientadores de integralidade.

Ao meu namorado, Leonardo, pelo apoio e incentivo infinito, fazendo-se presente nos momentos de angústia e alegria.

Aos amigos companheiros por compartilharem momentos alegres, pelas boas conversas, bons conselhos e pela troca de experiências.

Ao professor Cláudio Teodoro de Carvalho e Eduardo José de Arruda pela orientação e coorientação, transmitindo o saber e a sobriedade para que eu exerça minha profissão com dignidade e honestidade.

E a todos aqueles que, embora não mencionados, contribuíram para realização deste trabalho.

“... É importante pensar-se ao extremo, buscar lá dentro o que nos mobiliza, instiga e conduz, mas sem exigir-se desumanamente. Não sejamos vítimas ingênuas desta tal competitividade. Se a meta está alta demais, reduza-a. Se você não está de acordo com as regras, demita-se.”

(Martha Medeiros, 2003)

RESUMO

O grande avanço do setor industrial acarreta não só no aumento da produtividade, permitindo maiores lucros e investimentos, como também na geração de poluentes nocivos ao meio ambiente, que necessitam ser tratados de forma adequada para o devido descarte ou reutilização. Para esse fim, destaca-se o carvão ativado que constitui um grupo de materiais carbonáceos com grande capacidade adsorptiva e alta porosidade, bem como elevada área superficial. Nesse sentido, a proposta do estudo visa à preparação de carvão ativado empregando material alternativo lignocelulósico obtido a partir da ativação química com hidróxido de sódio nas temperaturas de 500 °C e 600 °C. A caracterização do material foi obtida por termogravimetria e análise térmica diferencial (TG-DTA) para verificar informações referentes à estabilidade térmica, bem como o teor de cinzas. O estudo morfológico foi realizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir da técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K, utilizou-se o método BET (Brunauer, Emmett and Teller) para determinar a área superficial específica e o método BJH (Barret, Joyner and Halenda) para obter a distribuição do diâmetro dos poros. Para o estudo dos grupos superficiais empregou-se a técnica clássica de titulação de Boehm e por fim a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR). Os resultados das técnicas de caracterização permitiram classificar esses materiais como mesoporosos, sendo que a porosidade mais expressiva foi obtida para amostras de carvão ativado a 600 °C. Os estudos realizados para a determinação dos grupos de superfície mostrou uma pequena predominância de grupos básicos, característica de material apropriado à adsorção de substâncias orgânicas de caráter catiônico. A capacidade máxima de adsorção dos carvões ativados foi obtida a partir das isotermas de adsorção para os corantes catiônico azul de metileno (AM) e aniônico Orange G (OG), pelos quais foi possível comprovar a maior afinidade do material pelo corante orgânico catiônico, azul de metileno.

Palavras-chave: Adsorventes, buriti, hidróxido de sódio.

ABSTRACT

The advance of the industrial sector shows not only in increased productivity allowing higher profits and investments, as well as the generation of harmful pollutants to the environment that need to be treated appropriately for proper disposal or reuse. For this, there is activated carbon which is a group of carbonaceous materials with high adsorptive capacity, high porosity and high surface area. The purpose of this study is activated carbon preparation using lignocellulosic alternative material obtained from chemical activation by sodium hydroxide at temperatures of 500 ° C and 600 ° C. The characterization of the material was obtained by differential thermal analysis (TG-DTA) to get information about thermal stability and ash content. The morphological study was performed by scanning electron microscopy (SEM). Starting from the technique of adsorption and desorption of nitrogen at 77K, the BET method (Brunauer, Emmett and Teller) was used to determine the specific surface area and the BJH method (Barret, Joyner and Halenda) for the distribution of the diameter pores. For the study of surface groups was employed Boehm classic tritration technique and finally the absorption spectroscopy in the infrared (FT-IR). Through the results of characterization was possible to classify these material like mesoporous, and the most significant porosity was obtained for samples activated carbon at 600 ° C. The studies for determination of surface groups showed a slight predominance of basic groups characteristic of material suitable for adsorption of organic substances cationic character. The maximum adsorption of activated carbon was obtained from adsorption isotherms for methylene blue cationic dyes (AM) and anionic Orange G (OG), where it was possible to prove the higher affinity of the material by the cationic organic dye, blue methylene.

Keywords: Adsorbents, buriti, sodium hydroxide.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Barret, Joyner e Halenda

CA – Carvão ativado

CAs – Carvões ativados

CAC – Carvão ativado comercial

FT-IR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura, do inglês *Scanning Electron Microscopy - SEM*

P/P₀ – Pressão relativa

S_{BET} – Área superficial obtida pelo método de Brunnauer, Emmett e Teller (m² g⁻¹)

TG – Termogravimetria, do inglês *thermogravimetry*

DTA – Análise Térmica Diferencial, do inglês *Differential thermal analysis*

UV-Vis – Ultravioleta - visível

CNTP – Condições normais de temperatura e pressão

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos poros de acordo com o diâmetro.	24
Tabela 2 - Fator de separação e tipo de isoterma.....	32
Tabela 3 - Parâmetros utilizados no processo de carbonização.	36
Tabela 4 - Características dos adsorbatos empregados nas isotermas.	42
Tabela 5 - Principais grupos de superfície ácidos e básicos presentes na matéria-prima e amostras de carvão ativado.	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Desenho ilustrativo da folha do buriti.....	18
Figura 2 – Foto ilustrativa de um buritizal em solo encharcado.....	19
Figura 3 - Etapas do processo de ativação química.	23
Figura 4 - Classificação dos diferentes tipos de poros quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.	25
Figura 5 - Principais grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados.....	27
Figura 6 - Isotermas de adsorção classificadas por BET.....	29
Figura 7 - Tipos de histerese presentes tipicamente nas isotermas de adsorção.	30
Figura 8 – Foto ilustrativa da sequência de preparação da matéria-prima de A-D. A) pecíolo do buriti; B) pecíolo cortado e sem a fibra; C) Triturador; D) Peneira granulométrica.	35
Figura 9 – Foto ilustrativa do esquema adaptado para o processo de carbonização de A-C. A) forno tubular de aço inox; B e C) mufla adaptada com N ₂ gasoso.	36
Figura 10 – Foto ilustrativa do Termoanalisador, SDT 2960, da TA Instruments.....	37
Figura 11 – Foto ilustrativa do microscópio eletrônico de varredura SM - 300.	38
Figura 12 – Foto ilustrativa do Microporosímetro ASAP 2000.....	39
Figura 13 – Foto ilustrativa do Espectrofotômetro, modelo Jasco – 4100.	41
Figura 14 – Foto ilustrativa do Espectrofotômetro UV-Vis modelo Varian Cary-50.	42
Figura 15 - Curvas TG-DTA da matéria-prima em atmosfera inerte de N ₂ (m _i = 3,52mg).....	43
Figura 16 - Curvas TG-DTA dos CAs a 500 °C 1:1, 1:2 e 1:3 (a-c) em atmosfera oxidante e as respectivas massas (3,58mg, 2,98mg, 2,13mg).	45
Figura 17 - Curvas TG-DTA dos CAs a 600 °C 1:1, 1:2 e 1:3 (a-c) em atmosfera oxidante e as respectivas massas (3,33mg, 3,19mg, 3,74mg).	46
Figura 18 - Micrografia da matéria-prima (a, b) e dos carvões ativados a 500 °C (c, e, g) e 600 °C (d, f, h).	48
Figura 19 - Micrografia da matéria-prima carbonizada a 500 °C (a) e 600 °C (b).	49
Figura 20 - Efeito da proporção do agente ativante nas características das Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a 77K.....	50

Figura 21 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K dos carvões ativados a 500 °C e 600 °C (a-f).	52
Figura 22 - Variação da área superficial de BET e da área superficial externa em função da proporção de agente ativante NaOH.	53
Figura 23 - Distribuição e diâmetro dos poros para os carvões ativados a 500 °C e 600 °C (a-f).	54
Figura 24 - Espectros de FT-IR da matéria-prima (pecíolo) e amostras de carvão ativado a 500 °C.	57
Figura 25 - Espectros de FT-IR da matéria-prima (pecíolo) e amostras de carvão ativado a 600 °C.	57
Figura 26 - Isoterma de adsorção do corante Azul de metileno-AM para amostras de CA (a-d).	59
Figura 27 - Isoterma de adsorção do corante Orange G para amostras de CA (a-d).	60

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	15
1 INTRODUÇÃO	15
CAPÍTULO 2	17
2 Objetivo	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
CAPÍTULO 3	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 Buriti	18
3.2 Carvão ativado	20
3.3 Produção do carvão ativado	21
3.3.1 Ativação física	21
3.3.2 Ativação química	22
3.4 Propriedades físico-químicas do carvão ativado	23
3.4.1 Porosidade	23
3.4.2 Área superficial Específica	25
3.4.3 Grupos de superfície	26
3.4.4 Cinzas	27
3.5 Processo de adsorção	28
3.5.1 Isotermas de adsorção	28
3.5.2 Isoterma de Langmuir	30
3.5.3 Isoterma de Freundlich	32
3.5.4 Isoterma de BET	33
CAPÍTULO 4	35
4 PARTE EXPERIMENTAL	35
4.1 Preparação das amostras de carvão ativado utilizando o pecíolo do buriti	35

4.1.1 Ativação química e carbonização	35
4.2 Caracterização dos carvões ativados	36
4.2.1 Análise térmica.....	37
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura	38
4.2.3 Propriedades texturais	38
4.2.4 Determinação dos grupos de superfície ácidos e básicos pelo método de titulação de Boehm ..	39
4.2.4.1 Determinação dos grupos ácidos	39
4.2.4.2 Determinação dos grupos básicos	40
4.2.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	40
4.2.6 Isotermas de adsorção	41
CAPÍTULO 5	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Análise térmica (TG-DTA) em atmosfera inerte para a matéria-prima.....	43
5.1.1 Análise térmica (TG-DTA) em atmosfera oxidante para as amostras de carvão ativado a 500 °C	44
5.1.2 Análise térmica (TG-DTA) em atmosfera oxidante para as amostras de carvão ativado a 600 °C	46
5.2 Estudo das propriedades morfológicas do material	47
5.3 Análise textural	50
5.3.1. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio	50
5.3.2. Área Superficial Específica (BET)	53
5.3.2.1. Área Superficial Interna e Externa	53
5.3.3. Distribuição do diâmetro de poros	54
5.4 Determinação dos grupos de superfície	55
5.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	56
5.6 Isotermas de adsorção	59
CAPÍTULO 6	62
6 CONCLUSÃO	62
CAPÍTULO 7	64
7 REFERÊNCIAS.....	64

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A maioria dos resíduos industriais apresenta algum tipo de substância tóxica ou indesejável que necessita ser separada e passar por um tratamento adequado antes do seu descarte ou reutilização, tratamento este, que deve estar de acordo com as legislações ambientais. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA é responsável pelo controle e fiscalização dos padrões de lançamento de efluentes, de acordo com a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 [1].

Com o avanço no desenvolvimento do setor industrial, a quantidade dos resíduos gerados tende a aumentar e com isso, medidas corretivas e preventivas devem ser tomadas. Os resíduos provenientes do setor industrial são os mais distintos possíveis, desde efluentes contendo íons metálicos (galvanoplastia), gases tóxicos, efluentes do setor têxtil, entre outros. Para minimizar os impactos ambientais várias técnicas para o tratamento destes rejeitos são estudadas e aprimoradas.

Os métodos mais empregados para descontaminação de efluentes contendo compostos orgânicos e inorgânicos são aqueles que utilizam processos de troca iônica, adsorção por carvão ativado, separação por membrana, processos biológicos, eletroquímicos e a precipitação química [2]. Dentre as várias metodologias empregadas, o método de adsorção por carvão ativado (CA) é amplamente utilizado por apresentar elevada capacidade de remoção de íons metálicos e afinidade por compostos poluentes, como: corantes orgânicos, agrotóxicos, e ainda participar de processos de purificação e desodorização [3].

O carvão ativado ainda apresenta algumas vantagens como: fácil aplicação, seletividade dos contaminantes (devido aos grupos de superfície), alta eficiência, obtenção relativamente barata, recuperação do material adsorvido e regeneração do adsorvente [4].

Dentre os principais precursores para produção de carvão ativado em escala comercial estão as madeiras do pinus, do eucalipto e o endocarpo do coco-da-baía. Contudo, o principal destino das madeiras do pinus e eucalipto são para produção de papel e celulose. Embora os resíduos da fabricação de madeira e do coco-da-baía venham desempenhando um papel importante no setor de produção de carvão ativado no Brasil, o mercado ainda apresenta carência por materiais de baixo custo e de fácil obtenção que possam ser empregados como adsorventes [5].

Dessa forma, o pecíolo (talo) do buriti foi tema de interesse por se tratar de uma biomassa renovável coletada a partir das folhas mortas da palmeira (*Mauritia flexuosa L.f.*) restrita à América do Sul e encontrada em grande abundância em áreas úmidas do cerrado brasileiro. Para avaliar a possibilidade de utilização do pecíolo na produção de CA foi empregado o método de ativação química com hidróxido de sódio, visando o aumento da porosidade, e conseqüentemente, da área superficial específica [6,7].

CAPÍTULO 2

2 Objetivo

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a preparação de carvão ativado com o agente ativante hidróxido de sódio e a avaliação da capacidade adsortiva do material utilizando corantes catiônico e aniônico.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir os carvões ativados utilizando temperaturas de pirólise de 500 °C e 600 °C, sob atmosfera inerte de gás nitrogênio em diferentes proporções de agente ativante;
- Estudar os grupos de superfície através da técnica de titulação clássica pelo método de Boehm e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR);
- Avaliar a capacidade adsortiva dos carvões ativados em função das temperaturas de pirólise e proporções de agente ativante.

CAPÍTULO 3

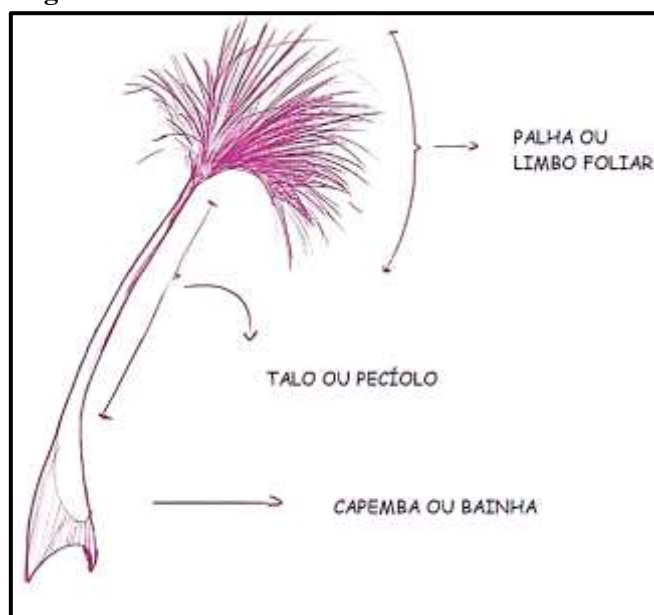
3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Buriti

O buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) é o nome popular de uma espécie de palmeira de grande porte da família Arecaceae. É uma palmeira restrita à América do Sul e ocorre naturalmente em áreas onde o solo permanece encharcado durante o ano todo, como nas margens de rios, lagoas, córregos e veredas. No Brasil, o buriti apresenta distribuição em vários ecossistemas, e principalmente, nas regiões centro-oeste, norte e sudeste. Também é encontrado em outros países como Bolívia, Peru, Equador, Colômbia, Venezuela, Trinidad e Tobago, Guiana, Suriname e Guiana Francesa [6,7].

O buriti é uma palmeira dióica, de caule ereto, raramente inclinado, com diâmetro variando de 13 a 55 cm e pode chegar até 40 m de altura, e cada buriti adulto possui de 20 a 30 folhas. Cada folha é composta de três partes: a capemba, o talo (pecíolo) e a palha. A capemba é a parte mais larga do talo que fixa a folha ao caule do buriti e possui de 1,0 a 2,56 m de comprimento. O talo é coberto por uma fibra dura, conhecida como tala, que pode ser retirada para tecer cestos, esteiras e outros artesanatos e possui de 1,6 a 4,0 m de comprimento. A palha é o restante da folha, que geralmente é usada como cobertura para casas. A Figura 1 ilustra as partes da folha de um buriti [6,8].

Figura 1 – Desenho ilustrativo da folha do buriti.



Fonte: Adaptado de SAMPAIO (2011) [7].

Existem dois tipos de buritis macho e fêmea. Para produção dos frutos é necessária à existência de ambos em conjunto. Enquanto os machos produzem cachos que só dão flores, as fêmeas produzem os cachos com flores que se tornarão frutos. O período desde o surgimento do cacho do buriti até o completo amadurecimento e queda dos frutos demora mais de um ano. A época da floração varia bastante entre regiões, sendo que no Cerrado, geralmente a floração ocorre nos meses chuvosos de novembro a abril, mas os frutos amadurecem de setembro a fevereiro [7,8].

A grande importância econômica se deve ao aproveitamento de seus frutos, folhas e talo. Os frutos são ricos em vitaminas A, B, C, E, em fibras, óleos insaturados e ferro. É uma das frutas que mais contém vitamina A (caroteno). Sua polpa é bastante apreciada e após a fermentação fornece o vinho de buriti, consumido com açúcar e farinha de mandioca. Também é empregada no preparo de doces, sorvetes, picolés, refrescos, etc. As folhas são utilizadas na cobertura de moradias, as fibras no artesanato e o pecíolo na confecção de móveis, brinquedos e gaiolas. As folhas e pecíolos, quando morrem, podem demorar vários meses na palmeira. Quando as folhas são retiradas da palmeira, a maior parte do pecíolo fica no tronco ou é descartada em seguida, sem nenhuma reutilização [8].

Em virtude da procura por materiais de baixo custo e que possam ser reaproveitados da natureza, o pecíolo do buriti pode oferecer viabilidade na produção de carvão ativado, contribuindo, com o interesse por sua preservação e propagação. Na Figura 2 pode-se observar um típico buritizal em solo encharcado.

Figura 2 – Foto ilustrativa de um buritizal em solo encharcado.



Fonte: Adaptado de SAMPAIO (2011) [7].

3.2 Carvão ativado

O termo carvão ativado refere-se a um material carbonáceo de estrutura porosa caracterizado por possuir uma elevada área superficial, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas tanto na fase líquida como gasosa. Sua estrutura é constituída por uma base grafítica onde os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos como, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais [9].

A produção do carvão ativado baseia-se na carbonização da matéria-prima e, posterior, ativação química ou física do material já carbonizado [10].

Na escolha da matéria-prima, o ideal é que o precursor apresente um elevado teor de carbono fixo e baixo teor de minerais. Dentre as matérias-primas de maior interesse para a obtenção de carvão ativado estão os produtos de origem vegetal, em geral, materiais lignocelulósicos, que têm como componentes químicos fundamentais a celulose, hemicelulose, lignina e componentes inorgânicos. Entre os produtos de origem vegetal, uma variedade de rejeitos agrícolas, incluindo madeiras, vegetais, ossos, cascas de coco, bagaço de cana-de-açúcar, sementes de frutas entre outros, apresentam boas propriedades para produção de carvão [11,12].

As propriedades adsorventes do CA derivam da estrutura e composição. As propriedades físicas da superfície são caracterizadas de acordo com a área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem do tipo de grupos formados e da presença ou não, de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície. A principal característica do carvão ativado é a grande superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde ocorre a maior parte do processo de adsorção. O tamanho e a forma dos poros também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular [13].

De acordo com a IUPAC os carvões ativados são classificados em função do diâmetro dos poros, que podem ser macroporoso, mesoporoso e microporoso. Esta heterogeneidade geométrica da superfície do carvão é um aspecto importante para avaliação de seu desempenho na adsorção de moléculas tanto na fase líquida como gasosa de diferentes tamanhos [12].

3.3 Produção do carvão ativado

Para Ramos *et al.* [14], a produção de carvão ativado envolve duas etapas: a carbonização ou pirólise da matéria-prima em atmosfera inerte e a ativação do material carbonizado.

A etapa de carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor sob atmosfera inerte à temperatura superior a 300 °C. Nesta etapa ocorre a decomposição térmica da matéria orgânica com desprendimento dos produtos voláteis (CO, H₂, CO₂ e CH₄). Após a liberação dos produtos voláteis, é produzido um material com uma porosidade primária contendo minerais, rico em carbono, que apresenta baixa área superficial específica, cerca de algumas dezenas de m²g⁻¹ [14].

Na segunda etapa, ocorre a ativação que pode ser de natureza física, química ou a combinação dos dois métodos. Nesta etapa, tanto a ativação química como a física convertem o carvão em um adsorvente com alta porosidade e elevada área superficial específica, favorecendo o processo de adsorção do material [15].

3.3.1 Ativação física

A ativação física consiste em tratar o produto da carbonização com gases oxidantes (vapor d'água e CO₂) usados individualmente ou combinados a uma temperatura entre 800-1000 °C. Nesta etapa o precursor desenvolve uma estrutura porosa aumentando sua área superficial através do tratamento térmico e da propriedade oxidante dos gases. Esses gases atuam na oxidação do interior das partículas do material carbonáceo, resultando na formação e desobstrução dos poros já existentes levando ao desenvolvimento da estrutura porosa do material [16].

Experimentos com grafite mostram que a velocidade de reação do vapor d'água é oito vezes maior que a do CO₂. Ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C. Há diversas reações endotérmicas que se processam simultaneamente na ativação física:

Reações:



Segundo Sudaryanto *et al.* (2006) [17] “a ativação física geralmente ocorre em temperaturas superiores à utilizada na ativação química e apresenta rendimento menor, entretanto, possui vantagem em relação aos baixos teores de gases como CO₂ e CO gerados durante o processo”.

De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção gasosa; enquanto a ativação química gera carvões com poros grandes mais apropriados a aplicações de adsorção de fase líquida [17].

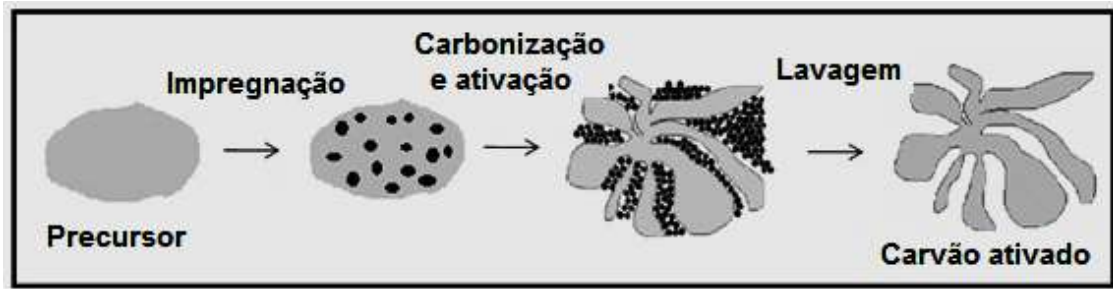
3.3.2 Ativação química

O processo de ativação química consiste em utilizar agentes ativantes com propriedades desidratantes, tais como ZnCl₂, H₃PO₄, HCl, HNO₃ e H₂SO₄, além dos hidróxidos de metais alcalinos, como KOH, NaOH e outros agentes oxidantes. Dentre esses agentes ativantes, o cloreto de zinco é o mais empregado na preparação de carvão ativado. Porém, apesar de permitir um bom desenvolvimento de poros, apresenta elevado custo e exige elevadas temperaturas nas ativações [18].

A grande vantagem da ativação química está relacionada ao baixo custo energético, já que as temperaturas de ativação podem ser mais brandas, próximas a 500 °C [19,20].

Na ativação química, o precursor é impregnado com o agente ativante por um período de 24 horas a temperaturas próximas de 100 °C. Nesta etapa ocorre à desidratação do precursor pela ação do agente ativante, causando a degradação da celulose, juntamente com outros componentes presentes no material iniciando a formação de poros. Após a impregnação, a carbonização e ativação são realizadas em uma única etapa a uma temperatura estabelecida para se obter um material com elevada área superficial específica e porosidade. Para a desobstrução dos poros do carvão ativado, o excesso de agente ativante é removido através de lavagens com água ou soluções ácidas. Um carvão ativado eficiente deve apresentar uma elevada área superficial com tamanho de poro adequado para adsorver a espécie requerida e uma carga de superfície oposta à do adsorbato [20, 21]. O esquema do processo de ativação química pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 - Etapas do processo de ativação química.



Fonte: Adaptado de PUZIY *et al.* (2007) [19].

3.4 Propriedades físico-químicas do carvão ativado

As propriedades do carvão dependem da estrutura porosa e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade do material, enquanto que as propriedades químicas estão relacionadas à presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre esta superfície.

3.4.1 Porosidade

A rigor, qualquer sólido apresenta um grau de porosidade, detectável ou não, resultante da presença de cavidades, canais ou interstícios que são formados a partir de processos pelo qual o material é submetido para o aumento da porosidade interna. Como consequência, a porosidade desenvolvida em um sólido pode assumir diferentes formas e tamanhos de poros [22].

Para a identificação da porosidade de materiais, Barret, Joyner e Halenda propuseram o método matemático denominado BJH que é utilizado no cálculo da distribuição do tamanho dos poros através da equação de Kelvin, que relaciona o esvaziamento progressivo dos poros cheios com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção quanto ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação [22,23].

Esta distribuição do tamanho dos poros e volume específico total permite o acesso de gases e líquidos na superfície dos materiais porosos, conferindo a eles, características de um adsorvente. Com base nas propriedades de adsorção a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) estabelece uma classificação para os poros de acordo com o diâmetro [24, 25, 27].

Tabela 1 - Classificação dos poros de acordo com o diâmetro.

Classificação	Diâmetro ϕ (nm)
Microporos	$\phi_m < 2$
Mesoporos	$2 < \phi_m < 50$
Macroporos	$\phi_m > 50$

Fonte: SING (1985) [27].

De modo geral, os poros são responsáveis pelo aumento da área superficial de um adsorvente e pela capacidade de adsorção de determinadas substâncias.

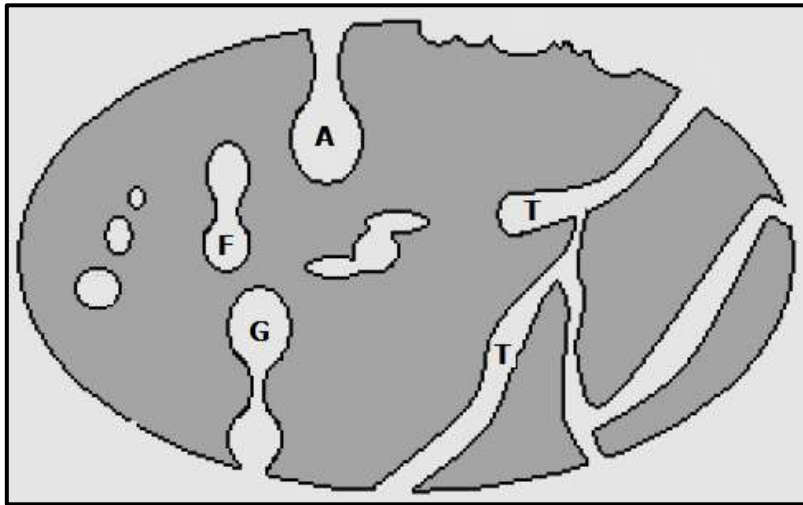
Medeiros [13] mostra que todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com a natureza do material precursor e o método de ativação utilizado, bem como, a temperatura de ativação e a proporção de matéria-prima/agente ativante.

Os microporos contribuem para a maior parte da área superficial, proporcionando alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os mesoporos são importantes para adsorção de moléculas grandes, tais como, corantes, e suportam uma quantidade maior de adsorbato por poro. Os macroporos são de pouca importância devido à grande relação entre o tamanho dos poros e à dimensão das moléculas do adsorbato, a ponto destes serem tomados como dutos de transporte do adsorbato, sendo assim, considerados como porosidade de superfície externa. Entretanto, um bom adsorvente deve possuir uma distribuição bem balanceada dos três tipos de poros, de acordo com a aplicação requerida [26].

Quanto à forma os poros são classificados como abertos, fechados, de transporte ou tipo gaiola.

Os poros abertos são aqueles que se comunicam com a superfície externa. Os poros fechados consistem em cavidades isoladas e os poros de transporte são os que permitem o fluxo de um fluido através do CA, podendo apresentar braços que são chamados de gaiola [25]. Na Figura 4 pode-se observar as principais formas de poros.

Figura 4 - Classificação dos diferentes tipos de poros quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.



Fonte: Adaptado de GREGG (1982) [13].

3.4.2 Área superficial Específica

A área superficial específica do carvão ativado é um dos parâmetros mais importantes na determinação de sua capacidade adsorviva. Normalmente, quanto maior seu valor, maior será a área disponível para que ocorra o processo de adsorção [28].

Nos sólidos a área superficial é descrita de dois tipos: externa, relacionada aos espaços compreendidos entre as partículas, e interna, situada entre as paredes dos sulcos, poros e cavidades mais profundas, que representa a maior parte da área total dos sólidos [29].

Uma grande parte dos materiais carbonáceos possui significativo grau de porosidade natural, com área superficial entre 10 e 15 m² g⁻¹. No decorrer da ativação, esta área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono, podendo apresentar valores acima de 800 m² g⁻¹. Entretanto, existem carvões ativados comerciais que apresentam área na faixa de 600 - 2000 m² g⁻¹ [30].

Para determinação da área superficial específica (S) dos sólidos o método matemático de BET, criado em 1938, por Brunauer, Emmett e Teller é o mais utilizado. O método é baseado na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido (-196,15 °C) em condições isotérmicas e em sistema fechado. O volume de nitrogênio (V_m) necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido é encontrado através da equação de BET, desenvolvida com o

objetivo de relacionar os valores obtidos a partir das isotermas com a área específica de um sólido [31,32,33].

3.4.3 Grupos de superfície

A estrutura do carvão ativado é basicamente constituída por camadas hexagonais paralelas formadas de carbono tetraédrico, que estão interligadas pelos vértices dos átomos de carbono. Esta região pode acomodar uma série de elementos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio que podem estar na forma simples ou como grupos funcionais [34].

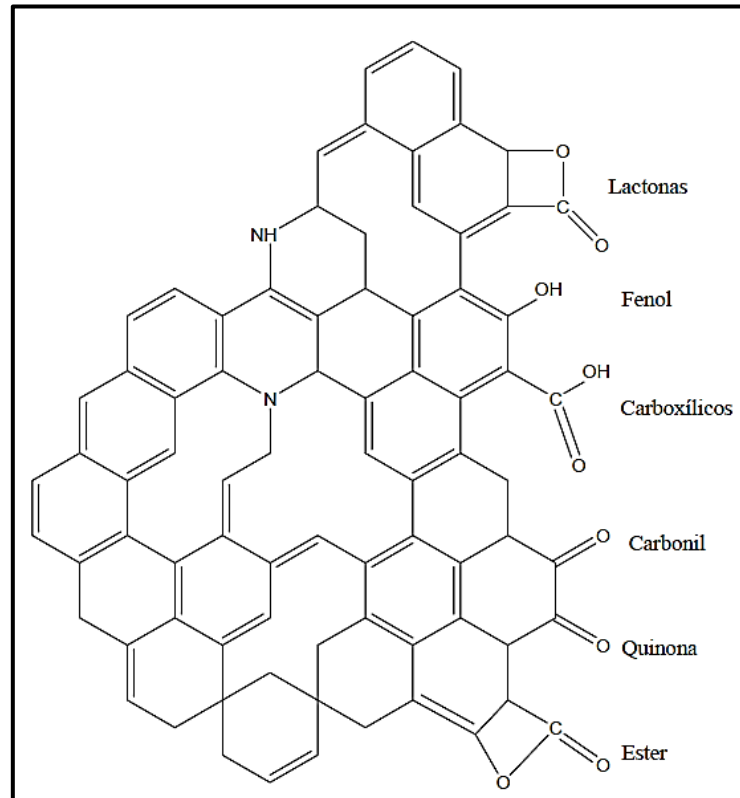
O oxigênio é o principal átomo que aparece na rede de carbono, aparecendo principalmente como grupos funcionais carbonila, carboxila, hidroxila e enóis. Estes grupos influenciam na reatividade, na carga da superfície e nas propriedades de adsorção do material. Dessa forma o carvão ativado pode ser modificado através de tratamento térmico, oxidação e impregnação com vários compostos inorgânicos [35].

A presença de grupos funcionais como, hidroxila, carbonila e carboxila confere ao carvão ativado um caráter anfótero, podendo ter um comportamento ácido ou básico. O fator determinante para uma superfície ácida ou básica depende da presença, concentração e da constante ácida e básica dos mesmos. De forma intuitiva, um carvão com caráter básico terá maior preferência por substâncias ácidas, e um carvão ácido por substância com propriedades básicas [16].

Os principais grupos que conferem o caráter ácido ao carvão ativado, segundo Boehm, são os grupos carboxílico, lactônico e fenólico que tornam o carvão mais hidrofílico e ácido, diminuindo o valor do pH e o ponto de carga zero. Por outro lado, o grupo cetona e os éteres podem ser responsáveis pelas propriedades básicas da superfície do carvão, juntamente com as pironas e os cromenos, pelo fato de que alguns complexos superficiais de oxigênio são aptos a atuar como sítios básicos, devido à existência de regiões ricas em elétrons π que atuam como base de Lewis, doando pares de elétrons para espécies em solução [36,37].

FIGUEIREDO e colaboradores [38] lembram que os grupamentos éter e cetona costumam ter caráter neutro ou básico, porém, a realidade é que as propriedades básicas da superfície de um carvão ainda não são bem compreendidas.

Figura 5 - Principais grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados.



Fonte: Adaptado de FIGUEIREDO *et al.* (2010) [38].

3.4.4 Cinzas

As cinzas são compostas por substâncias inorgânicas ocluídas nos poros do carvão. São principalmente óxidos, e em menor quantidade, fosfatos, sulfatos, cloretos, carbonatos e silicatos de potássio, sódio, cálcio, magnésio, ferro e alumínio, solúveis em água e em ácidos diluídos [39].

Essas impurezas (cinzas) são indesejáveis durante o processo de obtenção do carvão ativado. A composição e quantidade do conteúdo de cinzas dependem, diretamente, do material precursor, e das condições de produção do carvão ativado. O elevado teor de cinzas ocasiona um efeito prejudicial ao processo de adsorção, uma vez, que, atua bloqueando a porosidade da matriz carbônica e adsorvendo preferencialmente água, devido a seu caráter hidrofílico [15,16]. O conteúdo de cinzas no material poderá atingir valor superior a 10% em peso, quando originário de materiais lignocelulósicos, ou ser inferior a 1% em peso para carvões preparados a partir de precursores relativamente puros [40].

3.5 Processo de adsorção

O processo de adsorção é designado como sendo um acúmulo de substâncias no estado líquido ou gasoso sobre a superfície de um sólido. O sólido é denominado de adsorvente e o gás ou líquido de adsorbato. Quando as moléculas adsorvidas deixam a superfície do sólido e retornam para a fase líquida ou gasosa, o fenômeno é chamado de dessorção [41].

A adsorção pode ser classificada como física ou química de acordo com a natureza, das interações produzidas entre o adsorbato e a superfície do adsorvente.

A adsorção física ocorre quando as forças de ligação entre as moléculas são fracas como as forças de ligação de Van der Waals e as forças devido às ligações eletrostáticas de polarização. Este tipo de adsorção é um processo reversível, rápido e geralmente limitado pelos fenômenos de difusão. As forças de interações envolvidas no processo de adsorção física estão compreendidas entre 10 e 50 KJ mol⁻¹, consideradas relativamente fracas [41].

Na adsorção química há a transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, formando uma ligação química entre ambos. A energia de adsorção está compreendida entre 50 e 200 KJ mol⁻¹, tornando o processo irreversível e lento. Os compostos adsorvidos quimicamente só conseguem ser dessorvidos com uma grande quantidade de energia provida de aquecimento em altas temperaturas [41].

3.5.1 Isotermas de adsorção

A capacidade de retenção de um adsorbato por um carvão ativado é mais comumente avaliada através de isotermas de adsorção. A forma da isoterma é a primeira ferramenta no diagnóstico da natureza da adsorção [16]. Uma isoterma de adsorção consiste de uma série de medidas da quantidade adsorvida em função da pressão de equilíbrio do gás em temperatura constante ou da concentração no equilíbrio no caso da adsorção em solução [42]. Adsorção física é o processo predominante para um gás, com pressão de vapor de saturação P_0 . A pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 . A quantidade adsorvida pode ser expressa pela massa de gás ou volume produzido nas condições normais de pressão e temperatura CNTP (cm³) por unidade de adsorvente (g). O formato da isoterma está relacionado com o tipo de porosidade do sólido, sendo que várias são as isotermas conhecidas, porém, todas são variações das cinco principais, que foram sugeridos por Brunauer, Emmett e Teller em 1938 e podem ser convenientemente agrupadas em cinco classes, os tipos de I a V da classificação original. Cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo de poro envolvido [31].

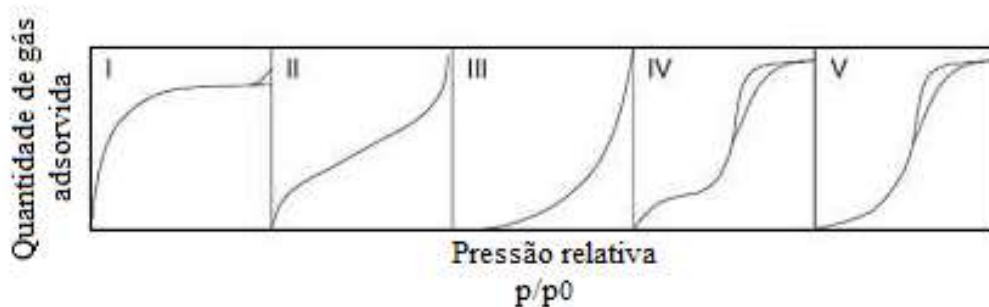
A isoterma do tipo I é característica de sólidos cujo volume de microporos é elevado e ocorre em baixas pressões. A isoterma é caracterizada pela formação de um grande patamar indicando uma baixa formação de multicamadas [31]. Na isoterma do Tipo II o fenômeno de adsorção está relacionado a sistemas macroporosos ou não porosos em multicamadas.

As isotermas do tipo III e V são características de sistemas nos quais as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido, ou seja, a interação adsorbato-adsorvente é fraca, sendo o tipo III associado à superfície macroporosa ou não porosa, e o tipo V associado a sólidos microporosos com formação de multicamadas [43].

No tipo IV, a isoterma é típica de sólidos mesoporos com formação de histerese atribuída ao fenômeno de condensação capilar, e os dois patamares observados resultam da formação de duas camadas sucessivas de adsorbato na superfície do sólido. Neste caso, os sítios de adsorção da segunda camada só começam a ser preenchidos quando a primeira camada está cheia, fenômeno de multicamadas [44].

A Figura 6 ilustra as cinco principais isotermas sugeridas por BET [44].

Figura 6 - Isotermas de adsorção classificadas por BET.



Fonte: Adaptado de BRUNAUER *et al.* (1940) [44].

Nas isotermas IV e V observa-se que o fenômeno de dessorção não coincide com a adsorção. Essa mudança de trajetória na dessorção é chamada de histerese. As diferentes formas de histerese correspondem as diferentes geometrias que os poros podem assumir [45].

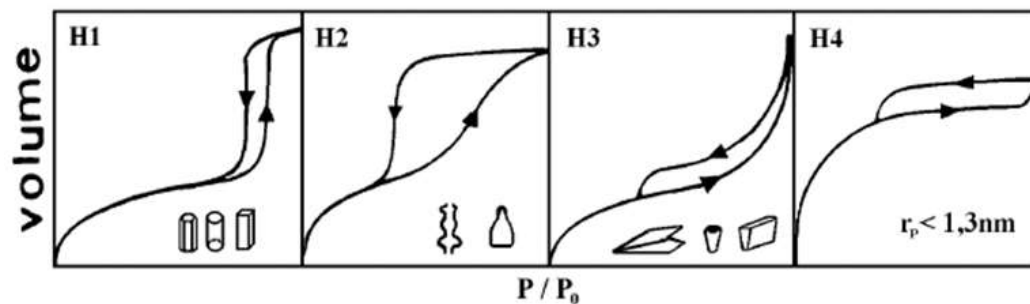
Este fenômeno de histerese de adsorção é explicado satisfatoriamente pela teoria da condensação capilar que está usualmente associado com a condensação capilar em mesoporos e aparece na faixa de adsorção em multicamadas. A histerese significa que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção. A adsorção em monocamada sobre a parede do poro em baixas pressões ocorre no ramo de adsorção da isoterma, já a adsorção em multicamadas com eventual, condensação do adsorbato, ocorrem com o aumento da pressão. A geometria da interface é assumida ser diferente daquela da adsorção, durante a dessorção,

porque a pressão durante a evaporação do menisco, dada pela equação de Kelvin é diferente da pressão de saturação de vapor, P_0 . Devido à pressão de saturação não ser igual para a condensação e evaporação no interior dos poros, isso resultará no fenômeno de histerese [45].

O fenômeno da histerese pode ser identificado, basicamente, em quatro tipos (H1-H4) de acordo com a Figura 7, e cada tipo está relacionado com a forma do mesoporo envolvido. A histerese tipo H1: é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme. Este tipo de histerese é geralmente relacionado a mesoporos de formato cilíndrico. Histerese tipo H2: está relacionada a poros com gargalo estreito e corpo largo, formato tipo garrafa. Histerese tipo H3 está associada a poros com formato de cunha, cone ou placas paralelas, enquanto a tipo H4 pode ser relacionada a poros estreitos tipo cunha e cone [46].

A classificação segundo a IUPAC para os quatro tipos de histerese designados, como H1, H2, H3 e H4 são representados na Figura 7.

Figura 7 - Tipos de histerese presentes tipicamente nas isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de SING *et al.* (1985) [47].

3.5.2 Isoterma de Langmuir

Em 1918, Langmuir propôs o modelo matemático para explicar a adsorção em monocamada. A teoria de Langmuir admite que para formação da monocamada, o sistema é considerado ideal; onde as moléculas do adsorbato se aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos sobre uma superfície homogênea até a adsorção máxima, que corresponde à saturação da monocamada que recobre todo o material [48].

O modelo considera que os estados de energia das moléculas adsorvidas são independentes da presença de outras moléculas adsorvidas na vizinhança, sendo que cada molécula ocupa um sítio de ligação específico [48].

Assume-se ainda, que as moléculas adsorvidas estão em equilíbrio dinâmico com as moléculas na fase gasosa, ou seja, a taxa de moléculas na fase gasosa que colidem com a

superfície do sólido e condensam em sítios desocupados é igual à taxa de moléculas que evaporam dos sítios ocupados [49].

A isoterma de Langmuir é caracterizada por uma aproximação monotônica a uma quantidade limite de adsorção que se admite corresponder à formação de uma monocamada, comportamento esperado para a quimissorção [50]. A forma da isoterma utilizada com maior frequência pode ser expressa, pela equação (1).

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

q_e = quantidade adsorvida na partícula no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} = capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg g^{-1});

b = grau de afinidade (L g^{-1}), constante de equilíbrio de adsorção;

C_e = concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1});

b e $q_{m\acute{a}x}$ = são estimadas através da linearização, vista na equação (2).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e \quad (2)$$

A constante de equilíbrio de Langmuir K_L pode ser determinada pela equação (3).

$$K_L = q_{max} \cdot b \quad (3)$$

K_L = constante de adsorção;

q_{max} = capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg g^{-1});

b = grau de afinidade (L g^{-1}), constante de equilíbrio de adsorção.

As constantes de Langmuir, $q_{m\acute{a}x}$ e K_L são obtidas da inclinação e interseção, respectivamente, da reta gerada pelo gráfico (C_e/q_e) versus C_e . A isoterma de Langmuir falha em muitos aspectos e essas falhas são atribuídas, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície. No entanto, apesar das limitações, a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. As características essenciais da isoterma de

Langmuir podem ser explicadas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio, RL, definido pela equação (4) que possibilita avaliar a forma da isoterma conforme mostra a tabela 2 [51,52].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot q_{max}} \quad (4)$$

Tabela 2 - Fator de separação e tipo de isoterma.

Fator de separação	
RL	Tipo de isoterma
RL > 1	Desfavorável
RL = 1	Linear
0 < RL < 1	Favorável
RL = 0	Irreversível

Fonte: RAO *et al.* (1985) [52].

3.5.3 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico utilizado para descrever o equilíbrio de adsorção em superfícies heterogêneas. Este modelo matemático corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. A equação (5) é a representação da equação de Freundlich [48,49,50].

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde:

Q_e = quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg g⁻¹ carvão);

C_e = concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L⁻¹);

K_F e n = constantes de Freundlich.

Onde, K_F e $1/n$ são os parâmetros empíricos de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a capacidade de adsorção do adsorvente e com a

intensidade da adsorção respectivamente [49,53]. O expoente $1/n$ dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de $1/n$ no intervalo de $0,1 < 1/n < 1$ representam condições de adsorção favorável. Quanto mais próximo de 1 for o valor de $1/n$, mais favorável é a adsorção.

Os parâmetros da isoterma de Freundlich, K_F e $1/n$ são obtidos respectivamente da interseção e inclinação da reta gerada pela construção do gráfico $\ln Q_e \times \ln C_e$ [53].

3.5.4 Isoterma de BET

Brunauer, Emmett e Teller (BET) em 1938, reformularam o modelo matemático proposto por Langmuir (teoria da monocamada), introduzindo novos conceitos para explicar o fenômeno de adsorção em multicamadas sobre superfícies sólidas não porosas. Entretanto, a teoria de BET se estende a sólidos porosos quando a relação P/P_0 é menor que 0,3. Apesar do modelo matemático sofrer críticas ao considerar que os sítios de adsorção são energeticamente idênticos, desprezar a interação entre as moléculas vizinhas e não explicar a diminuição das forças adsorptivas na formação das camadas, ainda é considerado o modelo matemático que melhor descreve o fenômeno de adsorção sobre sólidos [31].

O modelo matemático das multicamadas de BET leva em consideração os fatores a seguir:

- A adsorção ocorre em multicamadas independentes e imóveis;
- O equilíbrio é alcançado para cada camada;
- Após a primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação.

A isoterma BET na forma linearizada é representada pela equação (6):

$$\frac{C}{(C_s - C) \cdot X/M} = \frac{1}{B \cdot q} + \frac{B-1}{B \cdot q} \cdot \frac{C}{C_s} \quad (6)$$

Onde:

x/M = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});

C = concentração do soluto remanescente na solução no equilíbrio (mg L^{-1});

C_s = concentração de saturação do soluto (mg L^{-1});

q = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (mg L^{-1});

B = Constante expressiva da energia de interação com a superfície.

Valores negativos das constantes de BET e de Langmuir não têm sentido físico. Indicam que estes modelos não se ajustam para explicar o processo de adsorção, ou seja, não seguem as hipóteses consideradas no modelo [31].

CAPÍTULO 4

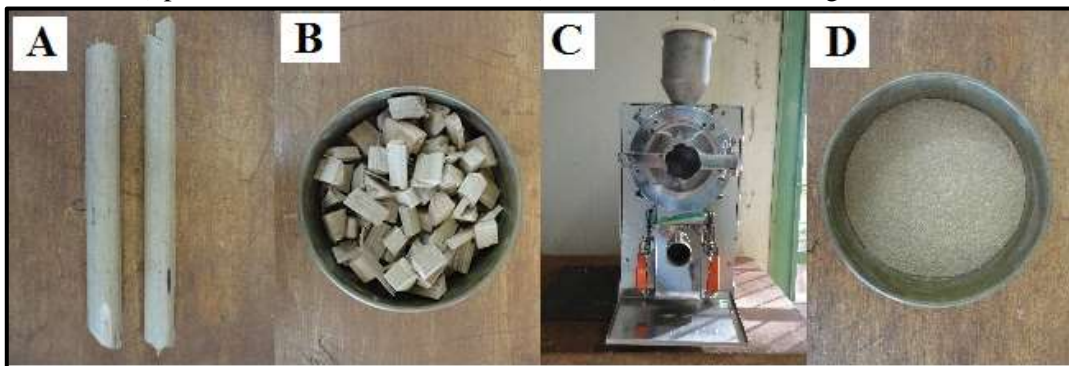
4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Preparação das amostras de carvão ativado utilizando o pecíolo do buriti

O pecíolo (talo) do buriti, matéria-prima utilizada para a produção dos carvões foi coletada a partir da folha morta da palmeira buriti na região de Coxim no estado de Mato Grosso do Sul.

Inicialmente, o precursor passou por um processo de retirada da fibra externa do pecíolo. Posteriormente, o pecíolo sem a parte fibrosa foi cortado em partes menores e triturado em um moinho de facas. Em seguida, o material foi separado de acordo com o diâmetro em peneiras granulométricas de 0,30 mm (48 mesh) e armazenado para etapa de ativação química e carbonização do material. A Figura 8 ilustra as etapas de preparação da matéria-prima.

Figura 8 – Foto ilustrativa da sequência de preparação da matéria-prima de A-D. A) pecíolo do buriti; B) pecíolo cortado e sem a fibra; C) Triturador; D) Peneira granulométrica.



Fonte: Desenvolvido pelo autor (2014).

4.1.1 Ativação química e carbonização

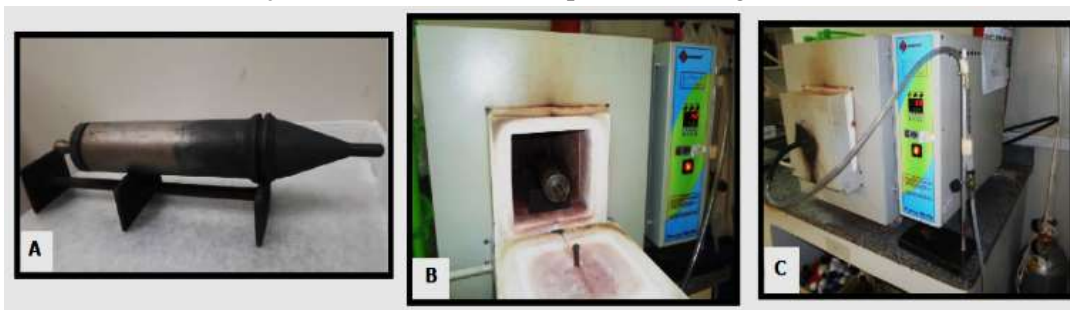
Para produção de carvão ativado pelo método de ativação química utilizou-se como agente ativante, o reagente hidróxido de sódio na forma de lentilhas da marca Merck com 99% de pureza. As amostras de matéria-prima (talo do buriti) foram impregnadas com soluções de hidróxido de sódio obedecendo às proporções 1:1; 1:2 e 1:3 de matéria-prima/agente ativante relação m/m. Após a impregnação, as amostras foram mantidas por 24 horas em estufa a 115 °C.

As amostras já impregnadas com o agente ativante foram carbonizadas em atmosfera inerte (N_2) com vazão de 20 mL min^{-1} , usando um forno tubular de aço inox de 20 cm de comprimento por 5 cm de diâmetro inserido em um forno mufla, Figura 9. Os parâmetros utilizados no processo de carbonização estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados no processo de carbonização.

Amostras	Isotermas de ativação / °C	Tempo de ativação / h	Proporção de matéria-prima/NaOH	Nomenclatura
1	500	3	1:1	CA 500 °C 1:1
2	500	3	1:2	CA 500 °C 1:2
3	500	3	1:3	CA 500 °C 1:3
4	600	3	1:1	CA 600 °C 1:1
5	600	3	1:2	CA 600 °C 1:2
6	600	3	1:3	CA 600 °C 1:3

Figura 9 – Foto ilustrativa do esquema adaptado para o processo de carbonização de A-C. A) forno tubular de aço inox; B e C) mufla adaptada com N_2 gasoso.



Fonte: Desenvolvido pelo autor (2014).

As amostras após serem carbonizadas passaram por um processo de lavagem com água destilada para remoção do agente ativante até que o pH das águas de lavagem estivessem próximos da neutralidade.

4.2 Caracterização dos carvões ativados

Para cada amostra de carvão ativado obtido foram realizadas as caracterizações por Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG-DTA) para o estudo da melhor temperatura de carbonização e quantificação do teor de cinzas. A análise

morfológica dos materiais foi realizada utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades texturais dos carvões ativados foram realizadas utilizando a técnica de adsorção gasosa de N₂ a -196,15 °C para determinação da área superficial específica pelo método BET e a distribuição do diâmetro dos poros aplicando-se o modelo matemático BJH. A investigação da natureza química da superfície dos carvões foi estudada empregando-se duas metodologias, uma clássica, a partir da titulação ácido-base pelo método de Boehm, e outra instrumental, utilizando a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR).

4.2.1 Análise térmica

As análises de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG-DTA) foram realizadas em uma termobalança, modelo SDT 2960 da TA Instruments, no laboratório de Análise térmica Ivo Giollito – UNESP. As amostras de carvão ativado foram analisadas em atmosfera de ar com fluxo de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ no intervalo de 30 a 1000 °C.

Figura 10 – Foto ilustrativa do Termoanalisador, SDT 2960, da TA Instruments.



Fonte: Desenvolvido pelo autor, Unesp-Araraquara (2014).

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um equipamento SM-300, empregando tensão de 25 KV. As amostras foram inseridas sobre uma plataforma de alumínio, utilizando-se fita de carbono dupla face e, em seguida, metalizadas com uma fina camada de ouro em evaporador Bal-Tec SCD 050.

Figura 11 – Foto ilustrativa do microscópio eletrônico de varredura SM - 300.



Fonte: Desenvolvido pelo autor, Unesp-Araraquara (2014).

4.2.3 Propriedades texturais

As propriedades texturais dos carvões ativados foram realizadas em um microporosímetro ASAP 2000 (Accelerated Surface Area and Porosimetry) da Micromeritics, utilizando a técnica de adsorção gasosa de N_2 a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram submetidas, inicialmente, ao processo de desgaseificação a $139,85\text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente 3 horas. As medidas de área superficial específica foram calculadas a partir do método BET (Brunauer, Emmett and Teller) e a distribuição do diâmetro dos poros foi obtida aplicando-se o método BJH (Barret, Joyner and Halenda).

Figura 12 – Foto ilustrativa do Microporosímetro ASAP 2000.



Fonte: Desenvolvido pelo autor, Unesp - Araraquara (2014).

4.2.4 Determinação dos grupos de superfície ácidos e básicos pelo método de titulação de Boehm

Os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados foram determinados pelo método de Boehm e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR).

4.2.4.1 Determinação dos grupos ácidos

Foram preparadas soluções padronizadas de hidróxido de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio e ácido clorídrico todas na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. A solução de NaOH foi padronizada com o padrão primário hidrogenoftalato de potássio.

Adicionou-se em três erlenmeyers de 250 mL, 0,250 g de carvão em pó, pesado em balança analítica e 30,0 mL de uma das bases. As misturas de carvão ativado e solução de base foram fechadas e colocadas sob agitação, por 24 horas à temperatura ambiente. Após filtração da mistura, uma alíquota de 10,0 mL do filtrado foi misturada com 15 mL da solução de HCl e o excesso do ácido titulado por retorno com solução $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, usando-se o indicador fenolftaleína. Foi também executado um teste em branco (sem adição do adsorvente) [54].

A quantidade de grupo ácido em termos de mmol g^{-1} foi determinada a partir da diferença do volume de solução de NaOH gasto na titulação da amostra e do branco.

A quantidade de grupos carboxílicos foi dada pelo valor calculado a partir da reação com o bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos lactônicos foi encontrada a partir da diferença entre a quantidade de grupos determinados na reação com carbonato de sódio e bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos fenólicos foi dada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrada na titulação com hidróxido de sódio e carbonato de sódio [54,55,56].

4.2.4.2 Determinação dos grupos básicos

Pesou-se utilizando balança analítica 0,250 g de cada amostra do CA e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL, junto com 30,0 mL da solução padrão do HCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Os erlenmeyers foram fechados com filme plástico e colocados sob agitação por 24 horas, à temperatura ambiente. Após filtração da mistura, alíquotas de 10,0 mL do filtrado foram tituladas com solução padrão de NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, usando fenolftaleína como indicador. Foi também realizado um teste em branco (sem adição do carvão). Assim, a diferença do volume de HCl consumido na titulação do branco pela amostra foi convertido em milimols de base neutralizada pelo ácido por grama de carvão [54,55,56].

4.2.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) para as amostras de carvão ativado foram obtidos em um espectrofotômetro modelo Jasco - 4100 com faixa espectral de 4.000 a 700 cm^{-1} , utilizando o acessório de reflectância total atenuada (ATR) com janela de seleneto de zinco. As amostras de CA foram submetidas a um pré-tratamento térmico a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas para remoção da água adsorvida.

Figura 13 – Foto ilustrativa do Espectrofotômetro, modelo Jasco – 4100.



Fonte: Desenvolvido pelo autor, UFGD - Dourados (2014).

4.2.6 Isotermas de adsorção

Para o estudo de adsorção dos carvões ativados, inicialmente, preparou-se uma solução padrão estoque do corante catiônico, azul de metileno (AM) e do corante aniônico, laranja ácido 10 (Orange G- OG) para construção das curvas analíticas de calibração (curva padrão) no intervalo de $0,18 - 6,15 \text{ mgL}^{-1}$.

Na obtenção das isotermas de adsorção em fase líquida, $10,0 \text{ mg}$ das amostras de carvão ativado (CA) foram deixadas em contato com $10,0 \text{ mL}$ das soluções dos adsorbatos (AM) e (OG) sob agitação constante de 120 rpm a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, por 2 (duas) horas. Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente dos adsorbatos foi determinada por um espectrofotômetro UV-Vis (Cary-50), nos respectivos, comprimentos de onda de máxima absorvância para o AM e OG. Foi utilizado carvão comercial (CAC), Sigma, como padrão de referência.

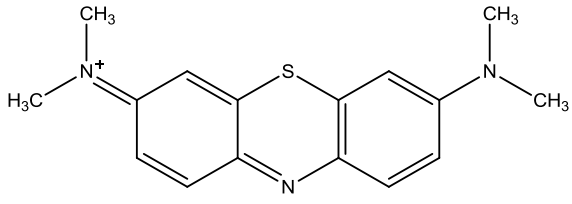
A quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente Q_{eq} (mg g^{-1}) foi calculada utilizando a Equação 7 e as características dos adsorbatos empregados no teste de adsorção podem ser observados na Tabela 4.

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot v}{m} \quad (7)$$

Tabela 4 - Características dos adsorbatos empregados nas isotermas.

Adsorbatos	Natureza	Massa molar (g mol ⁻¹)	$\lambda_{\text{máximo}}$ (nm)
Azul de metileno (AM)	Corante catiônico	319,8	472
Orange G (OG)	Corante aniônico	452,37	665

AM



OG

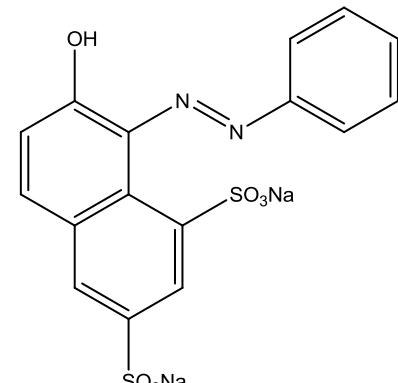


Figura 14 – Foto ilustrativa do Espectrofotômetro UV-Vis modelo Varian Cary-50.

Fonte: Desenvolvido pelo autor, UFGD - Dourados (2014).

CAPÍTULO 5

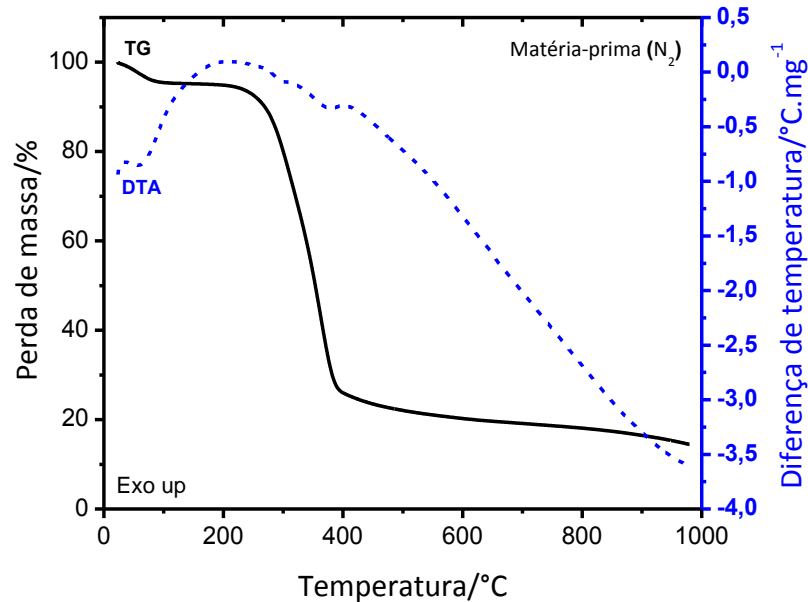
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos através das técnicas de caracterização para os carvões ativados com NaOH são discutidos em relação ao teor de cinzas, área superficial específica, distribuição do diâmetro dos poros, grupos de superfície e capacidade máxima de adsorção dos materiais em função das diferentes temperaturas de carbonização e proporções de agente ativante.

5.1 Análise térmica (TG-DTA) em atmosfera inerte para a matéria-prima

Os resultados obtidos para o estudo térmico e o teor de cinzas para matéria-prima (pecíolo) podem ser observados na Figura 15.

Figura 15 - Curvas TG-DTA da matéria-prima em atmosfera inerte de N₂ (m_i = 3,52mg).



Inicialmente a análise térmica foi realizada para matéria-prima (talo do buriti) em atmosfera inerte (N₂) com o objetivo de monitorar a melhor temperatura ou intervalo de temperatura para a produção dos carvões ativados.

A partir das curvas TG-DTA é possível observar que a decomposição da matéria-prima com massa inicial de 3,52 mg ocorre basicamente em três etapas na curva TG,

correspondentes, a um evento endotérmico para a primeira etapa e exotérmicos para as demais etapas (DTA).

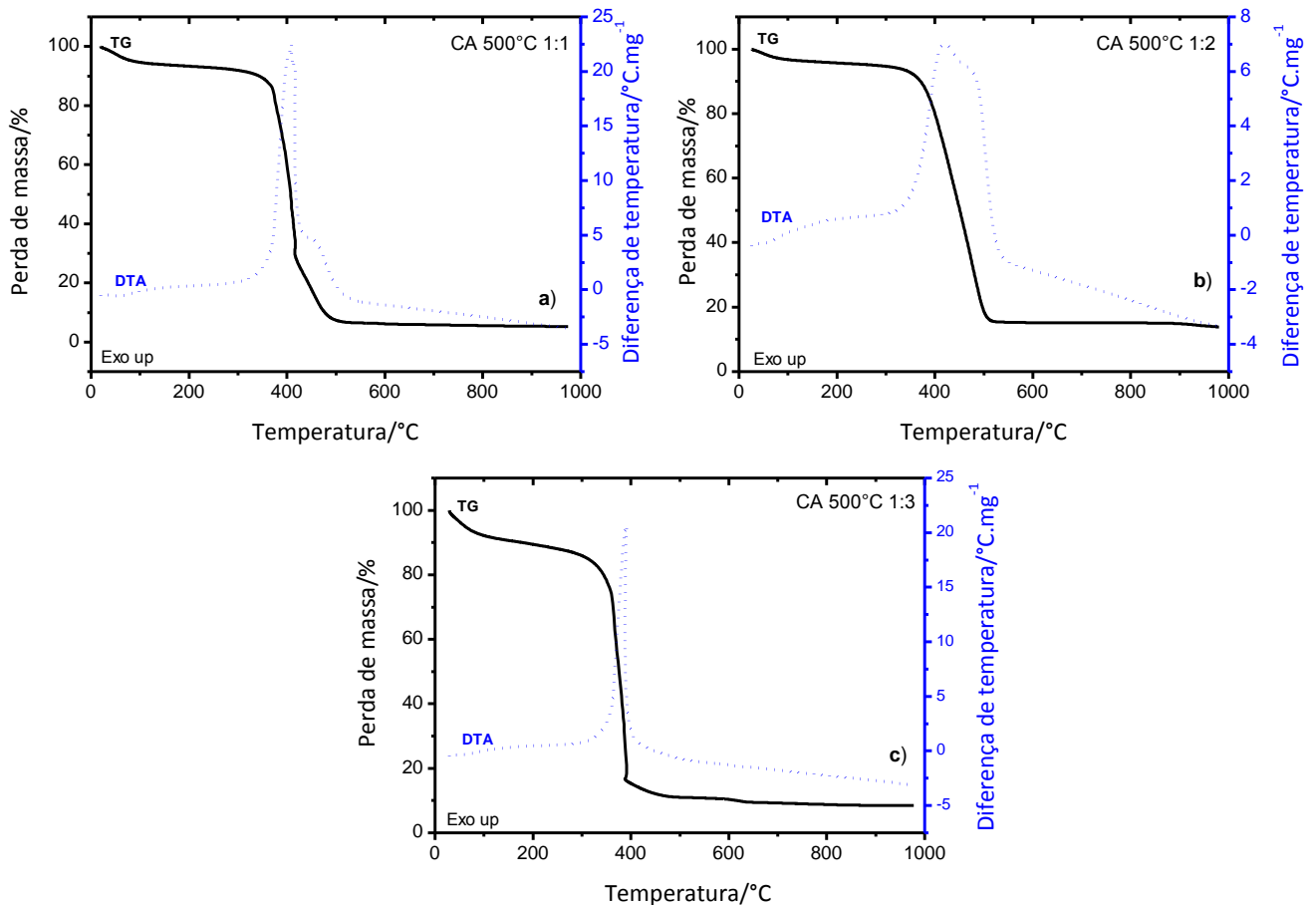
A primeira etapa com perda de massa de 4,5 % até 100 °C é referente à água adsorvida pelo material, uma vez que ele não foi seco previamente. A segunda perda de 69,4 % com início em 228 °C refere-se à degradação térmica da matéria orgânica, constituída basicamente de hemicelulose, celulose e lignina, bem como liberação de voláteis.

Na terceira etapa, com início a partir de 411 °C observa-se que a decomposição lenta do material carbonáceo com perda de 11,7% até 1000 °C levando a formação de um resíduo correspondente a 14,4 % (0,51 mg) da massa inicial. Em síntese, o material analisado apresenta temperatura adequada para a produção de carvão ativado acima de 411 °C.

5.1.1 Análise térmica (TG-DTA) em atmosfera oxidante para as amostras de carvão ativado a 500 °C

As amostras de carvão ativado obtidas foram analisadas em atmosfera oxidante de ar para o estudo, principalmente, da estabilidade térmica e quantificação do teor de resíduos minerais (cinzas) presentes nas amostras. As curvas TG-DTA para as amostras de carvão ativado na temperatura de 500 °C obtidas nas proporções 1:1, 1:2 e 1:3 de matéria-prima / agente ativante, podem ser observadas na Figura 16 (a-c).

Figura 16 - Curvas TG-DTA dos CAs a 500 °C 1:1, 1:2 e 1:3 (a-c) em atmosfera oxidante e as respectivas massas (3,58 mg, 2,98 mg, 2,13 mg).



As curvas TG para os carvões ativados a 500 °C apresentam etapas com perfis semelhantes de decomposição térmica para todas as proporções de agente ativante, sendo formadas por duas ou três etapas de perda de massa, a primeira com pequeno evento endotérmico na curva DTA é referente à água adsorvida pelo material e as demais etapas, com picos exotérmicos nas curvas DTA, são referentes à oxidação do material carbonáceo e/ou matéria orgânica levando a formação de resíduo final estável (cinzas). As amostras de carvão ativado CA 500 °C 1:1, CA 500 °C 1:2 e CA 500 °C 1:3 apresentaram teor de cinzas de 6, 15 e 9%, respectivamente. A quantidade de resíduo formado pode estar relacionada aos minerais (cinzas) provenientes da matéria-prima ou do processo de ativação química, sendo que as amostras de CA a 500 °C apresentaram valores relativamente baixos, evidenciando, um bom

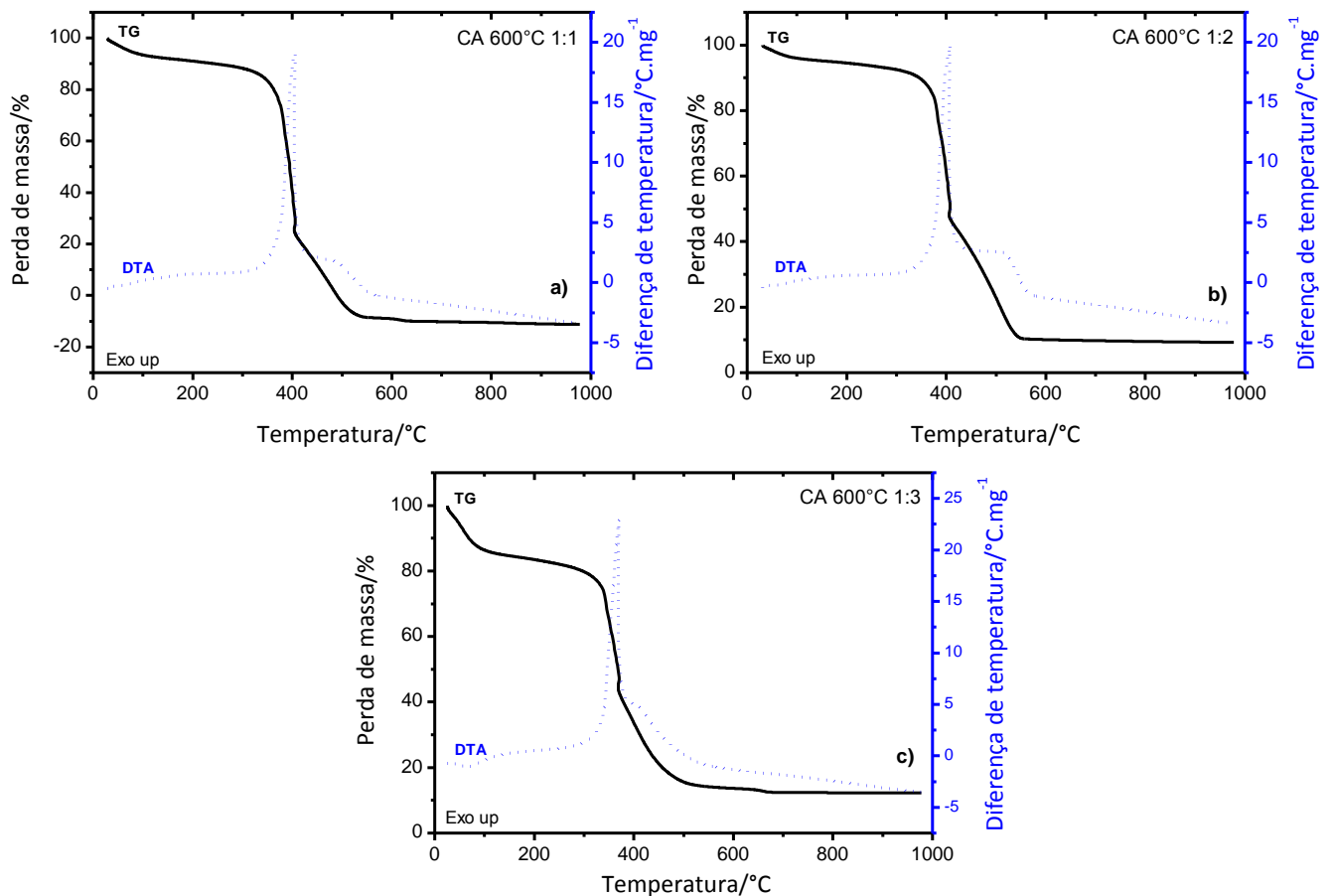
processo de ativação e eficiente lavagem do carvão ativado, uma vez que quantidades altas de cinzas tornam o processo de adsorção desfavorável [16].

Em relação á estabilidade térmica dos CAs, foi observado que o aumento da proporção de agente ativante (NaOH) não influenciou de forma significativa na decomposição térmica do material.

5.1.2 Análise térmica (TG-DTA) em atmosfera oxidante para as amostras de carvão ativado a 600 °C

Os resultados de estabilidade térmica e teor de cinzas para as amostras de CA a 600 °C nas diferentes proporções são observadas na Figura 17 (a-c).

Figura 17 - Curvas TG-DTA dos CAs a 600 °C 1:1, 1:2 e 1:3 (a-c) em atmosfera oxidante e as respectivas massas (3,33 mg, 3,19 mg, 3,74 mg).



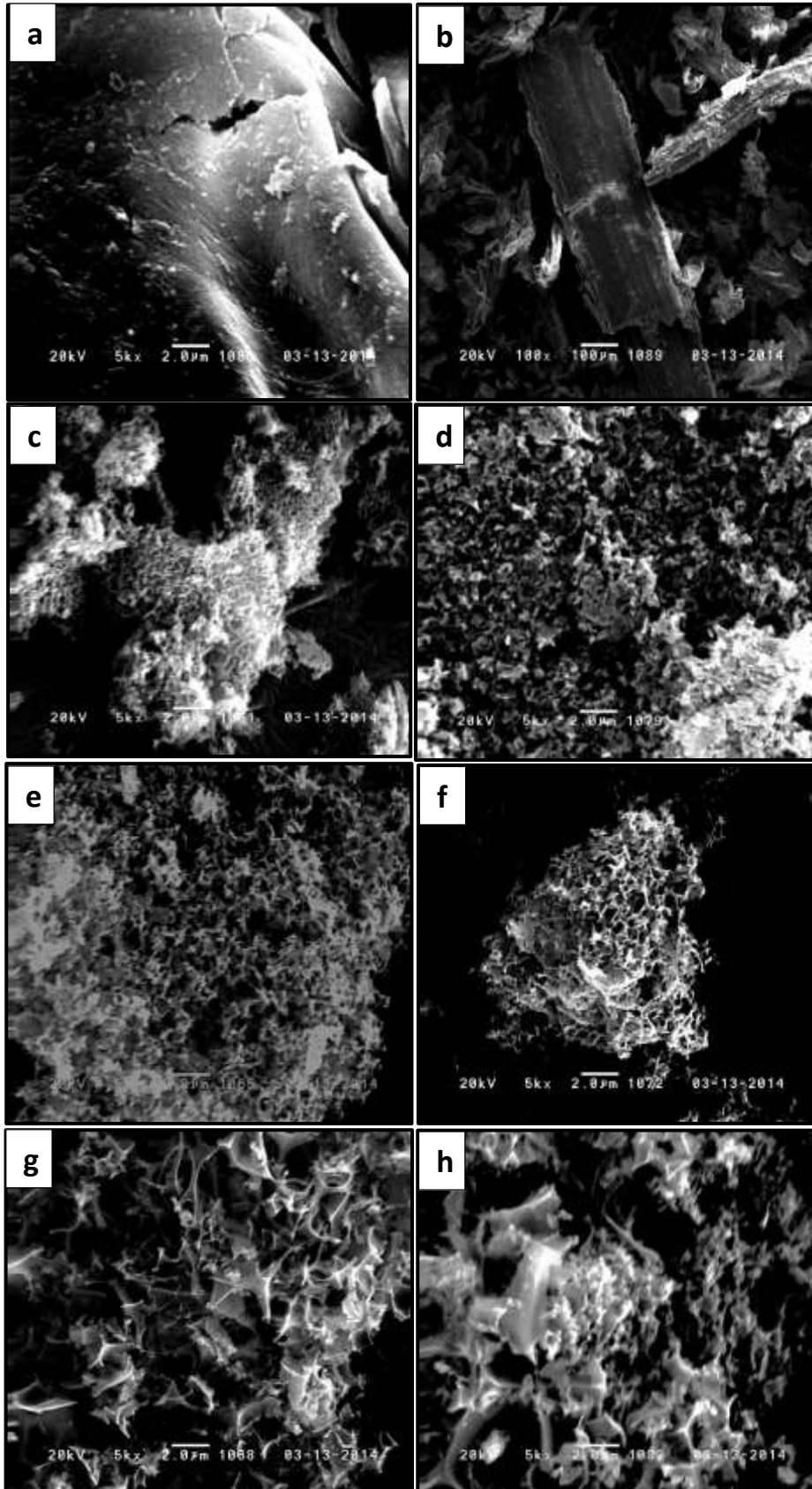
As curvas TG-DTA das amostras de carvão ativado a 600 °C nas diferentes proporções decompõe-se, basicamente, em três etapas, conforme curva TG. A primeira etapa de perda de massa, com pico endotérmico na DTA, está relacionada à água adsorvida pelo material durante o armazenamento. As demais etapas de decomposição, com picos exotérmicos na DTA, estão relacionadas à oxidação do material carbonáceo levando a formação de um resíduo inorgânico estável (cinzas) acima de 700 °C. Resíduo de 1 % para o CA 600 °C 1:1, 11% para CA 600 °C 1:2 e 12 % para o CA 600 °C 1:3.

O comportamento térmico para as amostras de CA a 600 °C não mostrou diferenças significativas na decomposição térmica em função da proporção do agente ativante. Além do mais, as duas últimas etapas de decomposição podem, provavelmente, estar relacionadas às características intrínsecas do material como decomposição de grupos de superfície combinadas com a fragmentação de grupos de heteroátomos ligados ao esqueleto carbônico, enquanto a última etapa relacionada à decomposição de anéis aromáticos.

5.2 Estudo das propriedades morfológicas do material

As análises das amostras de CA foram feitas por MEV antes e após a ativação com o intuito de visualizar o precursor e comparar as diferenças morfológicas decorrente do processo de ativação química e podem ser observadas na Figura 18 (a-h).

Figura 18 - Micrografia da matéria-prima (a, b) e dos carvões ativados a 500 °C (c, e, g) e 600 °C (d, f, h).



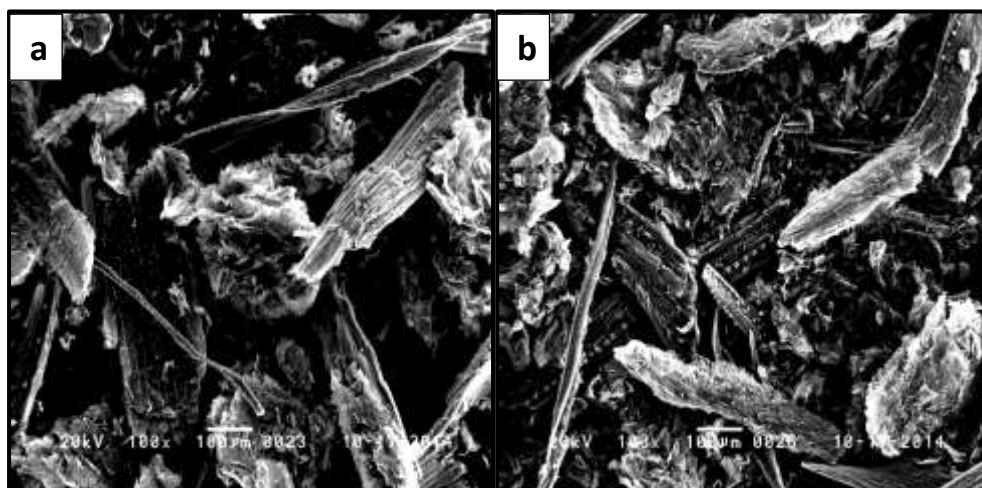
Na Figura 18 (a, b), referente à micrografia da matéria-prima. Nota-se que o aumento de 5.000x proporciona a visualização de uma superfície lisa e irregular, já no aumento de 100x é possível observar a parte fibrosa da matéria-prima, e em alguns pontos, pequenos orifícios (poros). Por critério de comparação todas as amostras de CA após o processo de ativação foram submetidas ao aumento de 5.000x

As micrografias das amostras dos carvões ativados observadas na Figura 18 (c, e, g) para os CAs a 500 °C (1:1, 1:2 e 1:3), e na Figura 18 (d, f, h) para os CAs a 600 °C (1:1, 1:2 e 1:3), respectivamente, apresentam mudanças morfológicas decorrentes das diferentes proporções de agente ativante e temperaturas de carbonização quando comparadas à matéria-prima, com a formação de uma estrutura rugosa e irregular na presença de cavidades bem desenvolvidas decorrente do processo de ativação química, a qual pode estar intrinsecamente ligadas à porosidade do material e, conseqüentemente, a um aumento da sua área superficial. Além disso, as micrografias mostram indícios da formação de novos poros e o aumento dos poros já existentes, dessa forma, o aumento da porosidade será elucidado através do método BET em relação à área superficial específica.

Visualmente, a diferença entre as amostras de 500 °C e 600 °C é pouco perceptível, mas quando analisadas a partir dos valores da área superficial de BET, podemos dizer que as amostras a 600 °C contribuem para um desenvolvimento maior de cavidades e colaboram de forma mais efetiva para o aumento da área superficial das amostras.

As análises morfológicas a seguir, Figura 19 (a-b), são referentes à matéria-prima submetida ao tratamento térmico de 500 °C e 600 °C sem a atuação do agente ativante, hidróxido de sódio.

Figura 19 - Micrografia da matéria-prima carbonizada a 500 °C (a) e 600 °C (b).



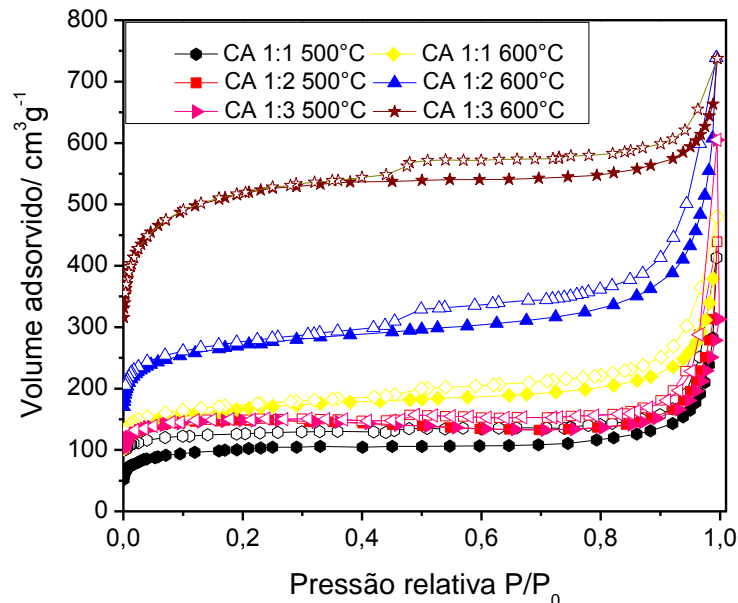
As amostras de matéria-prima carbonizadas na ausência do agente ativante foram analisadas com o intuito de verificar se o aumento da área superficial específica está relacionado com o tratamento térmico, químico ou ambos os processos. Os resultados apresentados quando corroborados com as micrografias de 500 °C e 600 °C sob o efeito do agente ativante evidenciam que o material tem a formação dos poros intensificada quando submetido a ambos os processos.

5.3 Análise textural

5.3.1. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio

O perfil das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os carvões ativados produzidos são mostradas na Figura 20. “Símbolos hachurados” - adsorção e “símbolos não hachurados” - dessorção.

Figura 20 - Efeito da proporção do agente ativante nas características das Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77K.

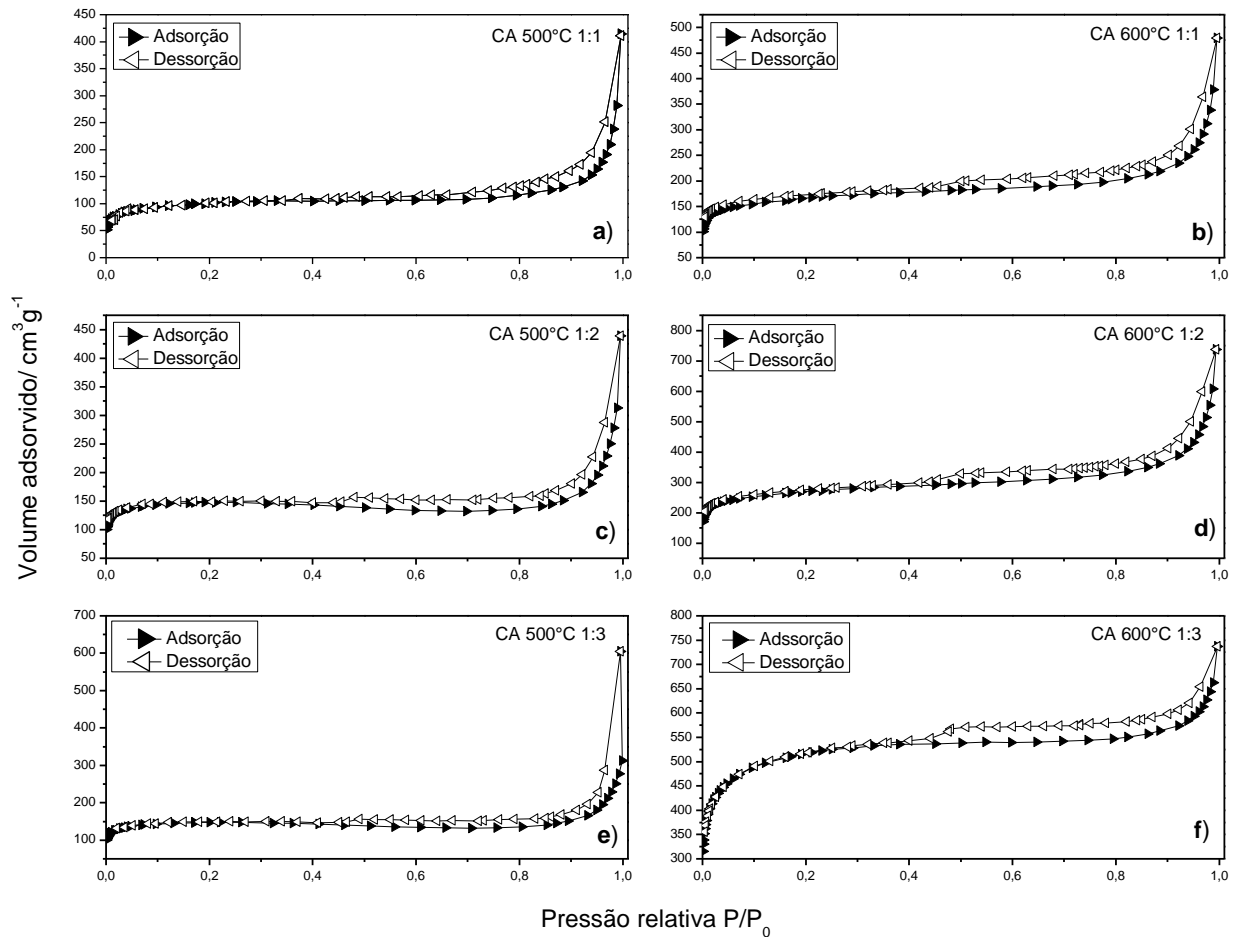


As isotermas para os carvões ativados obtidos a 500 °C e 600 °C usando diferentes proporções de agente ativante apresentaram comportamento misto entre o tipo I e II de acordo com a classificação de BET [44,47]. Em baixas pressões relativas, na faixa de 0,2 observa-se

que as isotermas dos carvões ativados possuem perfis para materiais microporosos com diâmetros menores que 2 nm, isoterma tipo I, onde a adsorção ocorre a baixas pressões devido a forte interação entre as paredes porosas e o adsorbato [31]. O segundo comportamento observado para as isotermas é o tipo II, relacionado a superfícies macroporosas com diâmetros maiores que 50 nm. No perfil II observa-se ao redor da pressão relativa de 0,2-0,8, uma região com tendência à linearidade (formação da multicamada), seguida de uma região convexa para o eixo P/P_0 que indica o recobrimento total do sólido por diversas camadas até a pressão de vapor de saturação (condensação capilar). O fenômeno de histerese apresentado tanto para as isotermas a 500 °C quanto a 600 °C, devido à condensação capilar nos poros, indica a presença de materiais mesoporosos com diâmetros na faixa de 2 - 50 nm.

Na Figura 21 são observadas o fenômeno de histerese nas isotermas de adsorção/dessorção dos carvões ativados a 500 °C (a, c, e) e 600 °C (b, d, f), individualmente.

Figura 21 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K dos carvões ativados a 500 °C e 600 °C (a-f).



O formato de histerese observado nas isotermas dos carvões ativados produzidos permite associá-las a poros com formato de cunha, cone ou placas paralelas, característica de histerese tipo H3, segundo a IUPAC [46].

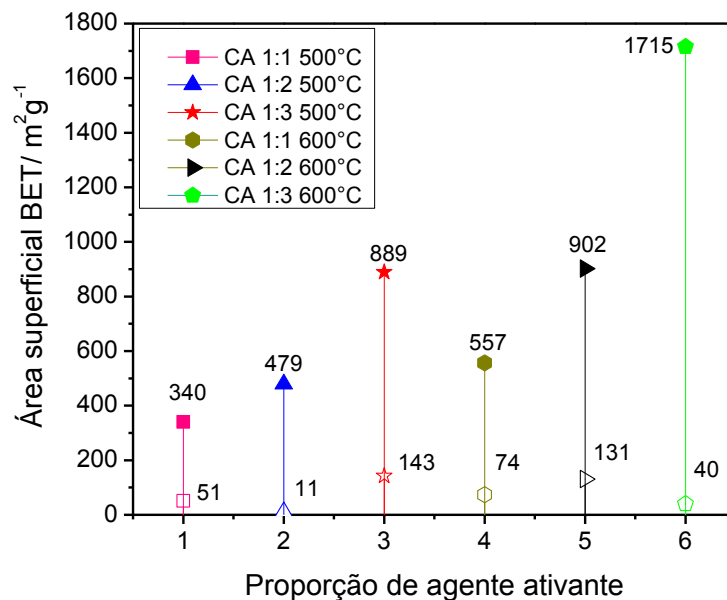
Os ciclos de histerese observados nas isotermas ocorrem devido ao mecanismo de condensação de nitrogênio nos poros. Este fenômeno pode ser explicado pela diferença nas pressões de saturação durante a adsorção com a condensação de líquido nos poros em pressão relativa alta seguida da dessorção do líquido em pressão relativa menor dando origem ao fenômeno de histerese que caracteriza a existência de uma estrutura mesoporosa [47]. Nas histereses das amostras de carvão ativado é observado um comportamento semelhante variando em volume adsorvido.

5.3.2. Área Superficial Específica (BET)

5.3.2.1. Área Superficial Interna e Externa

Na Figura 22 são mostradas as correlações entre a variação de área superficial específica de BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e a área externa dos carvões produzidos a 500 e 600 °C.

Figura 22 - Variação da área superficial de BET e da área superficial externa em função da proporção de agente ativante NaOH.



A área superficial específica dos CAs obtidas pelo método BET está representada pelos símbolos hachurados, os quais correspondem à soma das áreas de superfície externa e interna (porosidade), enquanto os símbolos não hachurados são referentes à área externa. A diferença significativa entre os valores relativos de área superficial de BET e a área externa é sempre desejável em um bom adsorvente, uma vez que estes se relacionam diretamente com a formação dos poros em função de um determinado tratamento químico e térmico para a produção de CA.

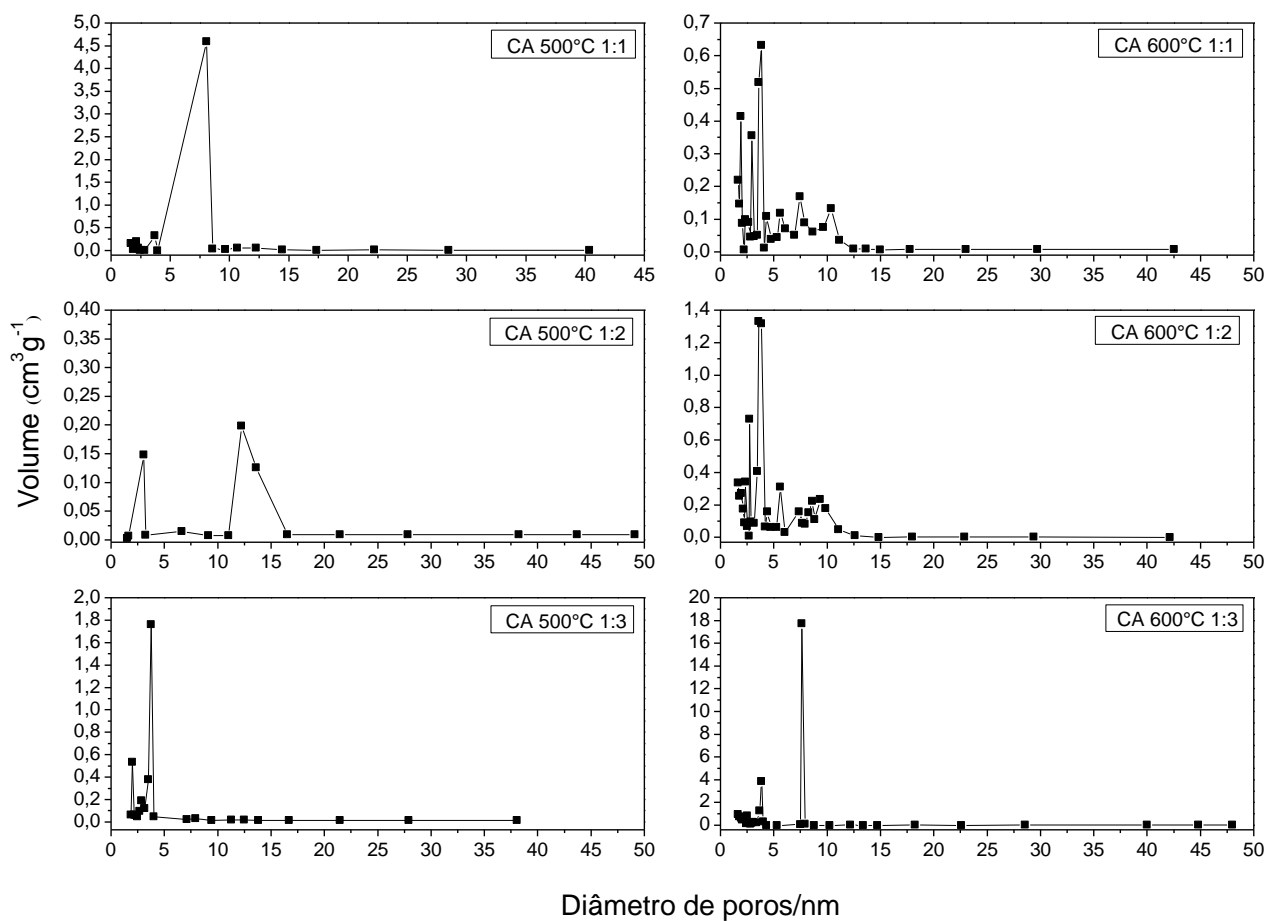
Além do mais na Figura 22 pode-se observar que o aumento da área específica está relacionado com o aumento da proporção de agente ativante, tanto para os carvões ativados produzidos a 500 °C como a 600 °C. Com esses resultados é possível estabelecer uma relação da temperatura com o aumento do agente ativante, sendo que o aumento da temperatura, bem

como do agente ativante pode contribuir significativamente na formação de poros no material e com destaque para as amostras de CA produzidas a 600 °C nas razões 1:2 com $902 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e 1:3 com $1715 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área superficial específica. Comparando todas as amostras de CA, em relação ao volume adsorvido de nitrogênio, a amostra de CA 600 °C 1:3 apresenta o maior volume de gás adsorvido corroborando com a sua área superficial determinada pelo método BET.

5.3.3. Distribuição do diâmetro de poros

Os resultados referentes à distribuição dos poros para as amostras de CA a 500 °C e 600 °C podem ser observados na Figura 23.

Figura 23 - Distribuição e diâmetro dos poros para os carvões ativados a 500 °C e 600 °C.



A distribuição e o diâmetro dos poros mostram que a estrutura dos carvões ativados a 500 °C e 600 °C utilizando diferentes proporções de agente ativante apresenta predominância de poros na região de mesoporos, compreendida entre 2 a 50 nm. Portanto, os CAs produzidos possuem características adequadas para a utilização como materiais adsorventes que podem ser empregados na adsorção de substâncias orgânicas ou inorgânicas presentes em meio aquoso [26].

Para as amostras de CA a 500 °C nas diferentes proporções de agente ativante (1:1, 1:2 e 1:3) observa-se que o maior volume de nitrogênio dessorvido para o CA a 500 °C 1:1, encontra-se na região entre 3,0 e 8,0 nm, para o CA 500 °C 1:2 entre 11 e 13 nm e para o CA 500 °C 1:3 de 2 a 4 nm.

Para as amostras de CA produzidas a 600 °C o diâmetro de poros variou entre 3 e 9 nm, sendo que o CA 600 °C 1:1 apresentou diâmetros entre 3 – 4 nm, CA 600 °C 1:2 entre 2 – 4 nm e CA 600 °C 1:3 entre 7 - 9 nm.

5.4 Determinação dos grupos de superfície

O estudo dos principais grupos de superfície ácidos e básicos foi realizado tanto para matéria-prima quanto para os carvões ativados a 600 °C 1:2 e 1:3, como dado representativo das demais amostras. Os resultados para os grupos de superfície existentes, obtidos pelo método de titulação de Boehm, são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais grupos de superfície ácidos e básicos presentes na matéria-prima e amostras de carvão ativado.

Amostras CA 600 °C	Grupos ácidos (mmol g ⁻¹)			Grupos básicos (mmol g ⁻¹)
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	
MP	3,26	0,30	0,45	3,00
1:2	2,42	0,24	0,08	2,81
1:3	2,25	0,27	0,06	2,71

MP = matéria-prima, as razões 1:2 e 1:3 são correspondentes a MP/agente ativante, respectivamente, mmol g⁻¹ = milimol por grama de material.

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que a matéria-prima sem tratamento químico ou térmico apresenta tanto grupos ácidos como básicos em sua superfície. Embora tenha sido determinada a presença de dois tipos de grupos, os grupos ácidos se sobrepõem na superfície do precursor que, de acordo com Boehm [54], seriam constituídos pelos grupos

carboxílicos, lactônicos e fenólicos. Desses três grupos que caracterizam as propriedades ácidas de um carvão ativado, a matéria-prima apresenta em maior concentração os grupos carboxílicos com $3,26 \text{ mmol g}^{-1}$, seguidos dos grupos fenólicos e lactônicos com 0,45 e $0,30 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente.

Após o processo de ativação química da matéria-prima observa-se que o tratamento químico com o NaOH favoreceu a diminuição da concentração tanto dos grupos ácidos como básicos na superfície do esqueleto carbônico. Entretanto, a diminuição dos grupos ácidos nas amostras de CA $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 1:2 e CA $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 1:3 foi mais acentuada em relação aos grupos básicos, resultando em uma concentração superior de grupos básicos na superfície dos CAs.

O caráter básico dos CAs pode estar atribuído aos grupos funcionais hidroxila, carbonila e carboxila que apresentam propriedade anfótera ao CA, juntamente com os grupos cetona, éter, pirona e cromeno [36,37].

Através dos dados apresentados, referentes aos possíveis grupos de superfície, é possível sugerir que o carvão ativado produzido a partir do talo do buriti terá maior afinidade, relativa, por sítios catiônicos em função dos grupos aniônicos formados na superfície dos CAs. Verificou-se, ainda, que ambos os CAs produzidos a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ nas razões 1:2 e 1:3 (matéria-prima/agente ativante) seguiram o mesmo comportamento, não apresentando variações significativas em relação ao aumento do agente ativante.

5.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros do FT-IR da matéria-prima e dos carvões ativados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e $600 \text{ }^\circ\text{C}$ podem ser observados nas Figuras 24 e 25. A região utilizada para análise dos grupos orgânicos presentes na superfície dos carvões ativados foi de 4000 a 700 cm^{-1} .

Figura 24 - Espectros de FT-IR da matéria-prima (pecíolo) e amostras de carvão ativado a 500 °C.

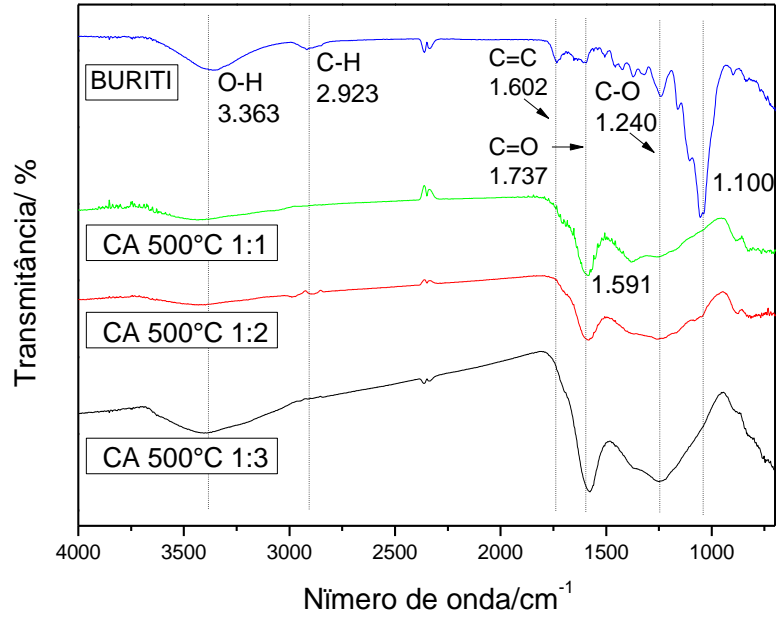
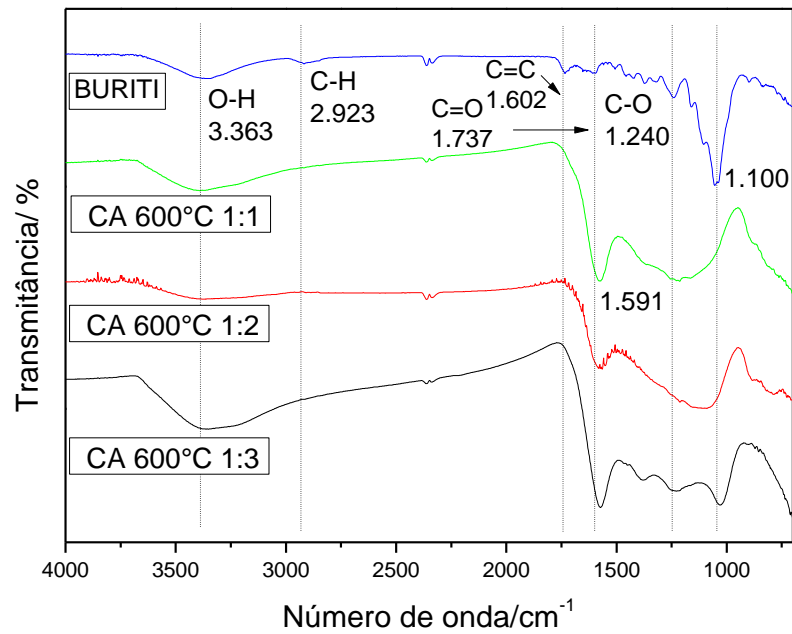


Figura 25 - Espectros de FT-IR da matéria-prima (pecíolo) e amostras de carvão ativado a 600 °C.



No espectro no infravermelho para a matéria-prima, uma banda larga na região de 3.363 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo O-H devido à água adsorvida pelo material e uma banda na região de 2.923 cm^{-1} atribuída a estiramentos C-H. Enquanto, as duas bandas localizadas em 1.602 e 1.737 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C=C de anéis aromáticos, bem como ao estiramento C=O conjugado. O pico observado a 1.240 cm^{-1} pode ser referente às ligações C-O de grupos éteres, fenóis e hidroxilas presentes na superfície da matéria-prima, os quais fazem parte da matriz celulósica [57].

A absorção na região de 1.100 e 1.047 cm^{-1} pode ser atribuídas, provavelmente, ao estiramento de grupos C-O-C, contudo, não podem ser distinguido do estiramento observado na presença de aluminossilicatos que aparece na região entre 1.100 e 1.050 cm^{-1} com sobreposição dessas bandas.

Para as amostras de carvões ativados a 500 °C e 600 °C foram observadas mudanças nas intensidades de absorção, e também o desaparecimento de bandas de absorção em relação ao espectro da matéria-prima. Porém, as bandas de estiramento vibracional do grupo O-H permaneceram devido à água adsorvida pelo material. O surgimento de um pico intenso em 1.591 cm^{-1} referente ao estiramento C=O evidencia a presença de carbonilas conjugadas a anéis aromáticos, que podem estar relacionadas ao perfil básico da superfície dos CAs após a ativação com NaOH [57].

O espectro também mostra uma banda larga entre 1.000 e 1500 cm^{-1} , provavelmente, relacionada ao estiramento C-O para os grupos éteres, álcoois, fenólicos e a deformação O-H em fenóis, álcoois e grupos carboxílicos. Além do mais, observa-se o desaparecimento dos picos inerente ao estiramento C-H, podendo ser relacionado ao rico teor de material carbonáceo [57,58].

As informações obtidas pelos espectros de FT-IR sobre os principais grupos de superfície dos carvões ativados corroboram as informações obtidas por titulação de Boehm, evidenciando, a existência de grupamentos como, carboxílico e fenólico que haviam sido determinados pelo método de Boehm, e a presença de grupamentos C=O que podem atuar como sítios básicos, devido à existência de regiões ricas em elétrons π [36,37]. Entretanto, as técnicas utilizadas para determinação dos grupos de superfície em um carvão ativado não permitem uma conclusão precisa, mas fornece fortes indícios em relação aos grupos de superfície.

5.6 Isotermas de adsorção

A capacidade de adsorção dos carvões ativados CA 500 °C 1:3, CA 600 °C 1:2, CA 600 °C 1:3 e do carvão ativado comercial (CAC) foi testada utilizando-se dois corantes orgânicos, sendo um catiônico (azul de metileno) e um aniônico (Orange G), empregado na biologia molecular e em muitas formulações. As isotermas de adsorção são apresentadas nas Figuras 26 e 27.

Figura 26 - Isoterma de adsorção do corante Azul de metileno (AM) para amostras de CA (a-d).

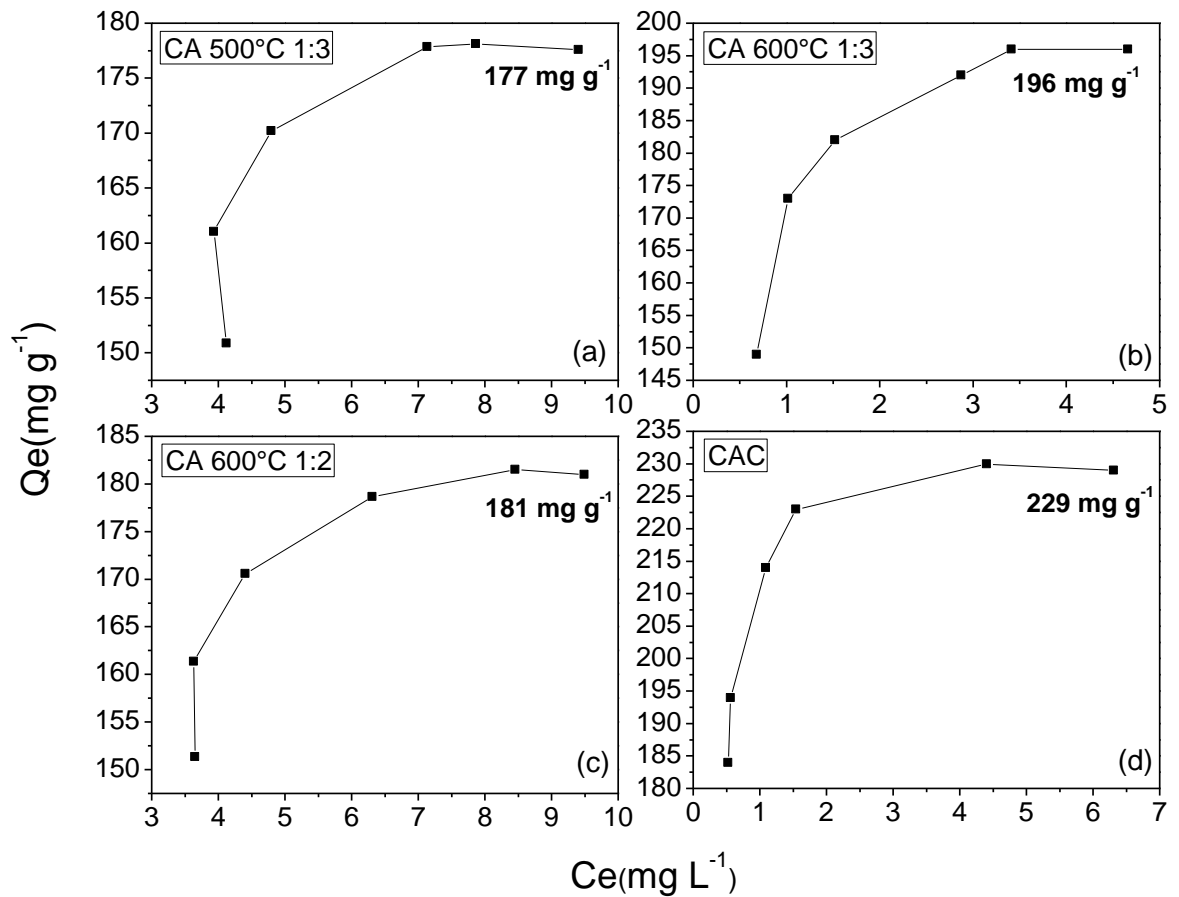
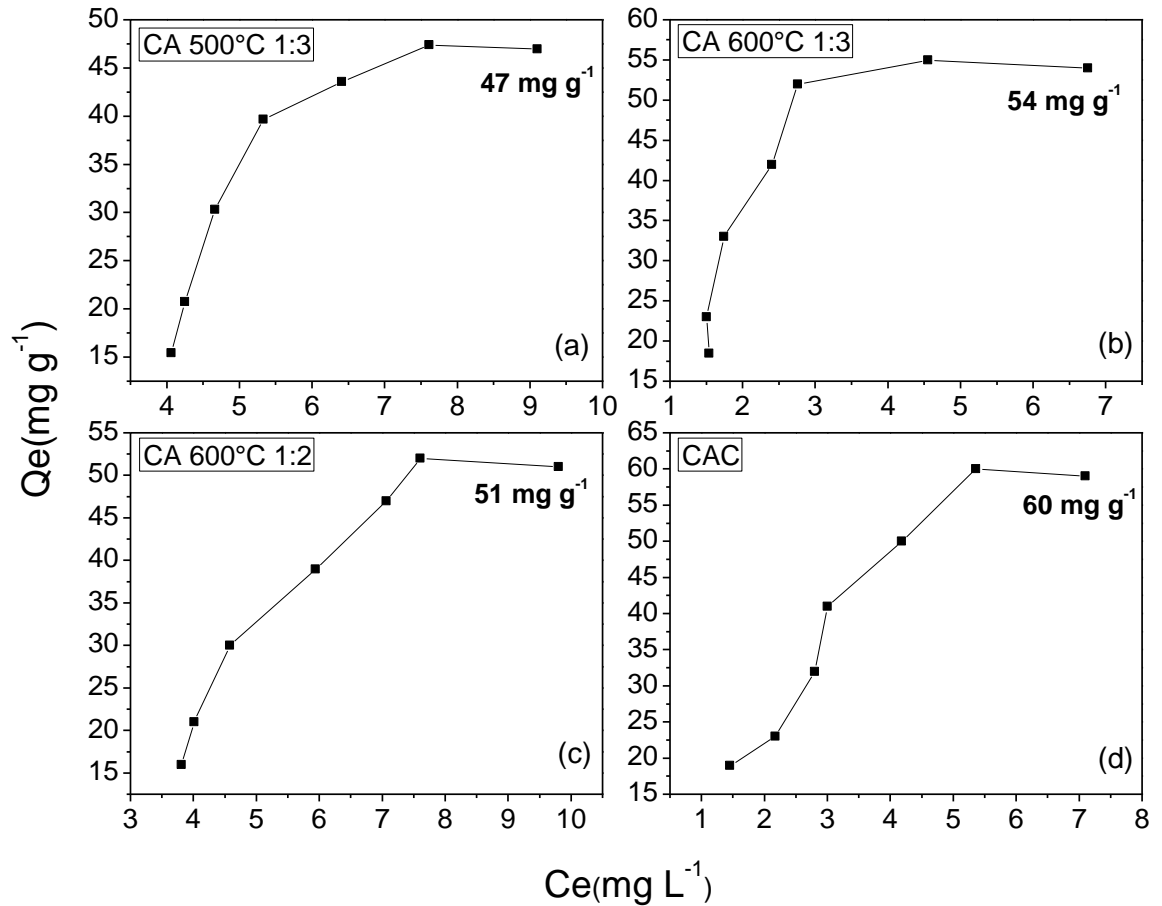


Figura 27 - Isoterma de adsorção do corante Orange G (OG) para amostras de CA (a-d).



Os resultados experimentais obtidos para adsorção dos corantes AM e OG pelos carvões ativados são discutidos em relação ao carvão ativado comercial (padrão), as diferentes proporções de agente ativante, área superficial de BET e o caráter básico ou ácido dos grupos de superfície.

As isotermas de adsorção relacionadas ao corante catiônico azul, Fig. 26 (a-d), para os carvões a) CA 500 °C 1:3, b) CA 600 °C 1:3, c) CA 600 °C 1:2 e d) CAC indicam que os valores máximos de adsorção foram de aproximadamente 177 mg g⁻¹, 196 mg g⁻¹, 181 mg g⁻¹ e 229 mg g⁻¹, respectivamente. Em relação aos carvões ativados obtidos a partir da matéria-prima, buriti, a maior capacidade de remoção do adsorbato é apresentada para a amostra CA 600 °C 1:3 de 196 mg g⁻¹ com área superficial BET de 1715 m² g⁻¹, seguida da amostra de CA 600 °C 1:2 de 181 mg g⁻¹ com área BET de 902 m² g⁻¹ e CA 500 °C 1:3 de 177 mg g⁻¹ com área de 889 m² g⁻¹. Os resultados experimentais indicam que a maior capacidade adsortiva dos

CAs está diretamente relacionada à disposição da área superficial específica BET, que apresenta maiores valores para os carvões nas proporções 1:3 de matéria-prima/NaOH.

Para o corante aniônico, Orange G, Fig. 27 (a-d), observou-se uma diminuição significativa na capacidade de adsorção para as amostras de a) CA 500 °C 1:3, b) CA 600 °C 1:3, c) CA 600 °C 1:2 e d) CAC, sendo, respectivamente de 47 mg g⁻¹, 54 mg g⁻¹, 51 mg g⁻¹ e 60 mg g⁻¹, o carvão ativado experimental com maior área superficial de BET também apresentou maior capacidade adsortiva.

A baixa capacidade de remoção do corante aniônico OG pelas amostras de CA do buriti pode estar diretamente relacionada à afinidade química da superfície dos carvões, já que o corante aniônico será mais atraído por regiões catiônicas, e os carvões ativados a partir da biomassa do buriti evidenciaram de acordo com o método de Boehm e os resultados de FT-IR, grupos de superfície com maior caráter aniônico que favorece a adsorção de corantes catiônicos, como é o caso do corante azul de metileno.

O valor máximo de adsorção mais expressivo para os corantes AM e OG foi obtido para o CAC, Sigma, sendo de 229 mg g⁻¹ para o AM e de 60 mg g⁻¹ para o OG. Entretanto, em relação aos carvões ativados encontrados na literatura provenientes de material lignocelulósico como, o bagaço de cana-de-açúcar e resíduos de erva mate na remoção de corantes orgânicos; a capacidade máxima de remoção encontrada para o corante ácido Orange G foi de 5,78 mg.g⁻¹ e para o azul de metileno de 34,91 mg.g⁻¹ [59,60].

Dessa forma, os resultados experimentais para os CAs do buriti apresentam valores expressivos de remoção dos corantes catiônico AM e aniônico OG.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÃO

A avaliação dos carvões ativados, como materiais adsorventes, produzidos pelo método químico de ativação com hidróxido de sódio, apresentou-se favorável em virtude do grau de porosidade obtido. As modificações morfológicas observadas após o processo de ativação, inerentes à formação de novos poros, contribuiu significativamente para o aumento da área superficial específica.

Os resultados de área superficial específica para as amostras de CA a 500 e 600 °C em diferentes proporções apresentaram valores entre 340 a 1715 m² g⁻¹. O resultado mais satisfatório do estudo foi observado para o carvão produzido a 600 °C na proporção 1:3, ficando evidente a influência térmica e química no aumento da área superficial. A análise referente ao teor de cinzas apresentou resultados entre 1- 15%.

A distribuição do diâmetro dos poros para todas as amostras analisadas evidenciou a maior formação de poros na região mesoporosa, indicada para adsorção de moléculas de alto peso molecular, como corantes.

Com relação aos grupos de superfície, as amostras analisadas por FT-IR e titulação pelo método de Boehm, evidenciaram a formação de grupos básicos, ligeiramente superiores, aos grupos ácidos como carboxílicos, lactônicos e fenólicos. A partir dessas informações conclui-se, previamente, que os CAs possuem uma afinidade relativamente maior por sítios de ligação catiônicos, devido a maior quantidade de regiões aniônicas identificadas na superfície dos CAs após o processo de ativação.

A capacidade máxima de adsorção foi analisada através das isotermas de adsorção para os corantes catiônico (AM) e aniônico (OG). Os resultados indicam que o CA 600 °C 1:3 apresentou maior afinidade para remoção do corante catiônico (AM) com um capacidade de adsorção de 196 mg g⁻¹. A capacidade máxima de adsorção encontrada é superior a dos carvões ativados na literatura de biomassa lignocelulósica apresentando-se como uma forma alternativa na remoção de efluentes aquosos contaminados com corantes orgânicos catiônicos.

Em relação aos aspectos socioambiental e econômico, o pecíolo do buriti, empregado na produção de carvão ativado, apresentou-se favorável uma vez que se trata de um resíduo natural da reprodução da palmeira buriti, e não apresenta valor agregado. Em relação ao processo de ativação química, o material obtido possui aspectos relevantes por utilizar

temperatura de pirólise relativamente baixa e empregar o hidróxido de sódio como agente ativante, sendo um reagente acessível e com custo inferior em relação ao cloreto de zinco.

CAPÍTULO 7

7 REFERÊNCIAS

- [1]. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Publicada no DOU N° 053, Resolução N° 357, 2005.**
- [2]. GAVALLAH, L.; KILBERTUS, G. Recovery of metal íons through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 62, p. 241-286, 1998.
- [3]. NURCHI, V. M.; VILLAESCUSA, I. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. **Coordination Chemistry Reviews**. 252, 1178-1188, 2008.
- [4]. SOTO, M. L; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of food Engineering**, v. 105, p. 1-27, 2011.
- [5]. DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 220-229, 2008.
- [6]. GOMES, L. R. P.; LOPES, M. T. G.; BENTO, J. L. S.; BARROS, W. S.; COSTA NETO, P. G.; CONTIM, L. A. S. Genetic diversity in natural populations of Buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.). **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, v. 11, p. 216-223, 2011.
- [7]. SAMPAIO, M. B. **Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do buriti.** Instituto Sociedade, População e Natureza, v. 2, p. 80, 2011.
- [8]. PASSOS, M. A. B.; MENDONCA, M. S. **Epiderme dos segmentos foliares de *Mauritia flexuosa* L. f. (Arecaceae) em três fases de desenvolvimento.** Acta Amazonica, v. 36, p. 431-436, 2006.
- [9]. PATRICK, J. W. **Porosity and applications.** New York: John Wiley & Sons, 1995.
- [10]. CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** Mestrado em Engenharia Química- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, p.90, 2003.
- [11]. BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M. S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J. P. Preparation and characterization of active carbon from date stones by physical activation with steam. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Amsterdam**, v. 82, n. 1, p. 70-77, 2008.
- [12]. ZABANIOTOU, A.; STAVROPOULOS, G.; SKOULOU, V. Activated carbon from olive Kernels in a two-stage process: industrial improvement. **Bioresource Technology, Arkansas**, v. 99, n. 2, p. 320-326, 2008.
- [13]. GREGG, S. J.; SING, K. S. W. “**Adsorption. Surface Area and Porosity**”. Pag. 4. Academic Press. London, 1982.

- [14]. RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Production and characterization of activated carbon prepared from PVA defect coffee. **Química Nova**. 32: 1139, 2009.
- [15]. EL-SHEIKH, A. H.; NEWMAN, A. P.; LI-DAFFAEE, H. K.; PHULL, S.; CRESSWELL, N. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques, **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 71: 151, 2004.
- [16]. MORENO - CASTILLA, C.; LÓPEZ - RAMÓN, V. M.; CARRASCO-MARIN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, 38, 1995-2001, 2000.
- [17]. SUDARYANTO, Y.; HARTONO, S. B.; IRAWATY, W.; HINDARSO, H.; SMADJI, S. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. **Bioresource Technology**. 97: 734-739, 2006.
- [18]. PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparation of activated carbon at low carbonization temperatures: utilization FeCl_3 as an alternative activating agent. **Química Nova**. 31: 1296, 2008.
- [19]. PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; CASTRO-MUNIZ, A.; SUÁREZ- GARCÍA, F.; TASCÓN, J. M. D. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. **Carbon, Elmsford**, v. 45, n. 10, p. 1941-1950. Sept. 2007.
- [20]. HUIDOBRO, A.; PASTOR, A. C.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon: part IV. **Chemical activation, Carbon, Elmsford**, v. 39, n. 3, p. 389-398, 2001.
- [21]. AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Bioresource Technology**, v. 71, 113-123, 2000.
- [22]. BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isothermas. **Journal of the American Chemical Society**, 73: 373-379, 1951.
- [23]. CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. Editora Moderna: Editora da Universidade de São Paulo - SP, p. 377, 1981.
- [24]. AYGÜN, Y. , S.; DUMAN, I. **Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, Microporous and Mesoporous Materials**, 66: 189, 2003.
- [25]. MIYATA, T.; ENDO, A.; OHMORI, T.; AKIYA, T.; NAKAINA, M., Avaluation of pore size distribution in boundary region of micropore and mesopore using gas adsorption method, **Journal of colloid and interface science**, 262: 116, 2003.

- [26]. WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes phenols from water. **Separation and purification technology**. 47: 10, 2005a.
- [27]. SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry** (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC), vol. 57, No 4. p.603 – 619, 1985.
- [28]. BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, E.; TELLER, W. E. On theory of the van der Waals Adsorption of gases. **Journal of American Chemistry Society**, v.62, p.1723-1732, 1940.
- [29]. TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, 24:808-818, 2001.
- [30]. STREAT, M.; MALIK, D. J.; STRELKO J. V.; PUZY, A. M., **Water Res.** 36, 1527, 2002.
- [31]. BRUNAUER S., EMMETT P.H., TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60, 309-319, 1938.
- [32]. BRUNAUER, S. “**The Adsorption of Gases and Vapors**”, vol 1, Princeton University Press, Princeton, 1945.
- [33]. LE PAGE, J.; COSYNS, J.; COURTY, P. **Applied heterogeneous catalysis design, manufacture, use of solid catalysis**. Paris: Technip, 1987.
- [34]. KARANFIL, T; KILDUFF, J. E. Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1- priority pollutants. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 3217- 3224, 2001.
- [35]. PHILLIPS, J; KELLY, D; RADOVIC, L; XIE, F; Microcalorimetric study of the influence of surface chemistry on the adsorption of water by high surface area carbons. **J. Physical Chemical. B**; v. 104 (34),p.8170-8176, 2000.
- [36]. BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. Taylor e Francis Group, Boca Raton, p.497, 2005.
- [37]. RAMÓN, M. V. L.; STOECKLI, F.; CASTILLA, C. M.; MARÍN, F. C. On the Characterization of acid and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon, Elmsford**, v.37, n.8, p.1215-1221, 1999.
- [38]. FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. **Catalysis Today**, 150, 2-7, 2010.

- [39]. KIKUCHI, Y.; QIAN, Q.; MACHIDA, M.; TATSUMOTO, H. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb (II) adsorption from aqueous solution. **Carbon, Elmsford**. 44: 195-202, 2006.
- [40]. FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado, 2005.
- [41]. SOMANSUNDARAN, P. **Encyclopedia of surfasse and colloid Science**, Taylor and Francis Group, LLC, 2006.
- [42]. HAMDAOUI, O; OUALID; SAOUDI, F; CHIHA, M; NAFFRECHOUX, E. Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, p. 73 - 84, 2008.
- [43]. ANIA, C.O; PARRA, J.B; PIS, J.J, Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal, **Fuel Processing Technology**, v. 77-78, p. 337-343, 2002.
- [44]. BRUNAUER, S., DEMING, L.S., & TELLER, E. **Journal of the American Chemical Society**. 62:1723-1732, 1940.
- [45]. WEBB, P.A., ORR, C., **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, 1997.
- [46]. GUAN-SAJONZ, H., GUIOCHON, G., DAVIS, E., GULAKOWSKI, K., SMITH, D.W., **Study of the physico-chemical properties of some packing materials. III**. Pore size and surfasse area distribution. *J. Chromatogra.* 773, 33-51, 1997.
- [47]. SING, K.S.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEIROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with specil reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**. v.57, n.4, p.603-619, 1985.
- [48]. THINAKARAN, N.; PANNEERSELVAM, P.; BASKARALINGAM, P.; ELANGO, D.; SIVANESAN, S., Equilibrium an kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells, **Journal of Hazardous Materials**, 158: 142, 2008
- [49]. KALAVATHY, M. H., KARTHIKEYAN, T., RAJGOPAL, S., MIRANDA, L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄ – activated rubber wood sawdust, *J. Colloid Interface Sci.*, 292: 354, 2005.
- [50]. GERÇEL, O.; OZCAN, A.; OZCAN, A.S.; GERÇEL, H.F., Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia Rigida by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, **Applied surface Science**, 253: 4843, 2007.
- [51]. NAMASAVAYAM, C.; SANGEETHA, D. **Aplication of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water**, *Desalination*, 219: 1, 2008.

- [52]. RAO, M. B., JENKINS, R. G., STEELE, W. A, **Langmuir**, 1, 137, 1985.
- [53]. JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; WODNICKA, K. Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. **Journal of Food Engineering**. 54, 103-110, 2002.
- [54]. BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**. 32: 759-769, 1994.
- [55]. MEDEIROS, L. L. **Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativado de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais**. João Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB. Tese de Doutorado, p.99, 2008.
- [56]. GUIMARÃES, I. S. **Oxidação de carvões ativado de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 63p., 2006.
- [57]. BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Editora UFV, 189 p., 2008.
- [58]. ZAWADZKI, J. Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons. In: Thrower, P.A. (Ed.) In: **Chemistry and Physics of Carbon**, v. 21. Marcel Dekker, New York, p. 147–386, 1989.
- [59]. VEITI, M. T. Adsorção e dessorção do corante azul de metileno utilizando o palito de erva-mate. **EBA**, SP, 2014.
- [60]. TSAI, J. H.; CHEN, X. G.; JEYASEELAN, S.; GRAHM, N. Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. **Chemosfere**. v.44, p.45-51, 2001.