

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

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO PECÍOLO DO  
BABAÇU**

**GIULYANE FELIX DE OLIVEIRA**

**Dourados-MS  
Março/2016**

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

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO PECÍOLO DO  
BABAÇU**

**GIULYANE FELIX DE OLIVEIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, desenvolvido na Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho.

**Dourados/MS  
Março/2016**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).**

O48p	<p>Oliveira, Giulyane Felix de. Produção de carvão ativado a partir do pecíolo do babaçu. / Giulyane Felix de Oliveira. – Dourados, MS : UFGD, 2016. 86f.</p> <p>Orientador: Cláudio Teodoro de Carvalho. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. Babaçu. 2. Adsorvente. 3. Ativação química. 4. Hidróxido de potássio. 5. Microporos. I. Título.</p> <p>CDD – 669.1</p>
------	---

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.**

**©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.**



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

---

## Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Produção de Carvão Ativado a Partir do Peciolo do Babaçu", de autoria de Giulyane Felix de Oliveira, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.



Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho (Orientador-UFGD)  
Presidente da Banca Examinadora

  
Prof. Dr. Eduardo José de Arruda  
Membro Examinador (UFGD)

  
Prof. Dra. Marcelina Ovelar Solaliendres  
Membro Examinador (UEMS)

Dourados/MS, 02 de março de 2016

*Primeiramente a Deus, por se fazer presente em todos os momentos difíceis, mas superados, graças a sua presença. A minha família, e aos meus amigos que estiveram sempre ao meu lado acreditando, motivando e resignando em favor de um sonho alheio. A estes dedico meu trabalho, sem a ajuda, confiança e compreensão de todos este sonho não teria se realizado.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por iluminar constantemente o meu caminhar, por estar presente em todos os momentos da minha vida e nunca deixar faltar forças para seguir em frente. A minha família como um todo, pois, sem eles nada seria possível, agradeço do fundo de meu coração a minha Mãe, que deu-me uma educação esplêndida, a qual procuro corresponder e fazer bom uso sempre e em memória ao meu Pai, que infelizmente não está mais aqui, mas, permanece para sempre em meu coração.

Gostaria de agradecer a todos os amigos que tenho de longa data, outros que conheci durante esta jornada, mas todos sempre me incentivaram a prosseguir e a nunca desistir, obrigada por estarem presente nos momentos de angústias e alegrias. Aos amigos que não estão tão perto assim hoje, mas nunca perderam seu valor. Entretanto, devo dividir esse mérito com muitas pessoas que considero especiais e foram essenciais nesta conquista.

Agradeço especialmente ao meu amigo Robson Carlos de Andrade por toda ajuda e suporte que foram essenciais para conseguir concluir a dissertação, foi uma pessoa muito amigo e solidário, o qual eu devo muito a agradecer.

Não posso esquecer de agradecer a todos os Professores da Universidade Federal da Grande Dourados que socializaram um aprendizado diferenciado e significativo para compor o meu lado profissional e também pessoal. Assim, me deram um tesouro impagável, o conhecimento. Ao meu orientador professor Cláudio Teodoro de Carvalho, pelo apoio, suporte, pelas suas correções, incentivos, pelo tempo e paciência a mim dedicados e pelos saberes compartilhados no percurso de elaboração desta dissertação que foram essenciais para a conquista deste resultado.

Agradeço a CAPES/Fundect pelo apoio financeiro, a Universidade Federal da Bahia (UFBA) e a Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) por possibilitar a utilização dos equipamentos, que foram cruciais para as análises e obtenção dos resultados.

A todos que direto ou indiretamente fizeram parte desta conquista, o meu sincero muito obrigada.

*"Por mais árdua que seja a luta, por mais distante que um ideal se apresente, por mais difícil que seja a caminhada, existe sempre uma maneira de vencer: A Nossa Fé."*

*Maria Angélica Boitar*

## RESUMO

No presente trabalho utilizou-se o pecíolo da folha da palmeira Babaçu como matéria-prima alternativa para a produção de carvão ativado microporoso, sendo este um material de baixo custo, renovável e encontrado abundantemente, o qual é descartado naturalmente pela palmeira Babaçu. O carvão ativado foi produzido a partir de ativação química, utilizando hidróxido de potássio como agente de ativação. A caracterização foi realizada por termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) para estudo da estabilidade térmica do material, bem como determinar os teores de cinzas. Os óxidos metálicos presentes nas cinzas das amostras dos carvões ativados, bem como na matéria-prima *in natura* foram determinados em um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X. A área superficial e a distribuição do tamanho dos poros foram avaliadas utilizando as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso a 196,15 °C com áreas superficiais estabelecidas entre 718 a 1712 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, enquanto as principais mudanças morfológicas de superfície do material foram elucidadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), os principais grupos de superfícies foram determinados utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. A capacidade de adsorção dos carvões ativados foi determinada empregando o corante catiônico, azul de metileno, com a técnica UV-Vis em comprimento de onda máximo de 664 nm. Os resultados obtidos para os carvões ativados mostram que esses podem ser empregados como excelentes adsorventes de corantes catiônicos dissolvidos em meio aquoso, além de potencial material para retenção de poluentes gasosos em função de sua estrutura microporosa.

**Palavras-chave:** Babaçu, Adsorvente, Ativação Química, Hidróxido de Potássio, Microporos.

## ABSTRACT

The present study we used the palm leaf petiole Babaçu as an alternative raw material, low-cost, renewable, abundantly found, once it is naturally discarded in the nature, for production of microporous activated carbon. The activated carbons were produced from chemical activation using potassium hydroxide as activating agent. The characterization was carried out by simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA) to study the thermal stability of the material and determine the ash content. The metal oxides present in the ashes of the activated carbon samples and in the raw material *in nature* were determined in an energy dispersive X-ray spectrometer. The surface area and pore size distribution were evaluated using the isotherms of adsorption and desorption of nitrogen gas at 196,15 °C, with surface areas established between 718 and 1712 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, while the main morphological changes of the material surface were elucidated by scanning electron microscopy (SEM), and the main surface groups were determined using Fourier transform infrared spectroscopy. The activated carbons adsorption capacity was determined using cationic dyemethylene blue with maximum wavelength of 664 nm in the UV-Vis. The results obtained for the activated carbons were satisfactory, showing their excellent adsorption capacity of cationic dyes dissolved in aqueous solution, and potential use as adsorbent material for removal of gaseous pollutants due to their microporous structure.

**Keywords:** Babassu, Adsorbent, Chemical Activation, Potassium Hydroxide, Micropores.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Capacidade de adsorção de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ )
AM	Azul de metileno
b	Constante de Langmuir
B	Constante que relaciona a adsorção específica ( $q_e/Q^\circ$ ) com concentração em uma faixa muito baixa.
BET	Brunauer, Emmett e Teller
C	Carbono
$C_0$	Concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$^\circ\text{C}$	Graus Celsius
CA	Carvão ativado
CAs	Carvões ativados
$C_e$	Concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_{eq}$	Concentração no equilíbrio do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$\text{Cd}^{2+}$	Íon cádmio
$\text{CH}_4$	Gás Metano
CO	Gás Monóxido de carbono
$\text{CO}_2$	Gás Dióxido de carbono
Conc. ppm	Concentração em partes por milhão ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Cr	Cromo
Cu	Cobre
$\text{Cu}^{2+}$	Íon cobre
DA	Dubinin-Astakhov
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry
DFT	Teoria do Funcional de Densidade do inglês Density Functional Theory
DTA	Análise Térmica Diferencial, do inglês Differential Thermal Analysis
E	Energia livre
EDX	Energia dispersiva de raios-x
FT-IR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, do inglês Fourier transform infrared spectroscopy
$\text{H}_2$	Gás Hidrogênio

Hg <sup>2+</sup>	Íon mercúrio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
K	capacidade de adsorção de Freundlich (mg g <sup>-1</sup> )
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de potássio
K e 1/ n	Constantes de Freundlich
KBr	Brometo de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
m	Massa do material adsorvente (g)
m/m	Relação massa/massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura, do inglês Scanning Electron Microscopy –
SEM	
n	afinidade entre adsorvente e adsorvato
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Fosfato de amônio dibásico
nm	Nanômetro
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
Ni	Níquel
pH	Potencial hidrogeniônico
P/P <sub>0</sub>	Pressão relativa
P <sub>Sat.</sub>	Pressão de saturação do adsorvato à temperatura do leito adsorvivo
q <sub>e</sub>	Quantidade em massa de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente
(mg g <sup>-1</sup> )	
Q°	Valor de saturação da monocamada (mg g <sup>-1</sup> )
Q <sub>eq</sub>	Quantidade de azul de metileno adsorvida por unidade de massa do adsorvente
(mg g <sup>-1</sup> )	
R	Constante relativa dos gases ideais
R <sup>2</sup>	Valor de correlação
rpm	Rotação por minuto
S <sub>BET</sub>	Área de superfície calculada pela equação BET em P / P <sub>0</sub> = 0,05-0,3
Si-Li	Silício e lítio
S <sub>mic</sub>	Área de superfície calculada pelo método Dubinin-Astakhov
TG	Termogravimetria, do inglês Thermogravimetry
T <sub>Leito</sub> e P <sub>Leito</sub>	Temperatura e Pressão no interior do leito
UV-Vis	Ultravioleta – Visível

$V_{total}$	Volume de poros total estimado a partir da quantidade de adsorção em $P / P_0 = 0,98$ .
$V$	Volume do adsorvato (L)
$W$	Gramas adsorvida por gramas do sólido
$Zn^{2+}$	Íon zinco
$ZnCl_2$	Cloreto de zinco
$CaO$	Óxido de cálcio
$SiO_2$	Óxido de silício
$K_2O$	Óxido de potássio
$Fe_2O_3$	Óxido de ferro III
$ZnO$	Óxido de zinco
$CuO$	Óxido de cobre
$SO_3$	Óxido de enxofre
$MnO$	Óxido de manganês

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Classificação dos poros segundo seu diâmetro.....	20
<b>Tabela 2</b> - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.....	26
<b>Tabela 3</b> - Etapas dos processos de ativação e pirólise para produção de carvão ativado.....	44
<b>Tabela 4</b> - Determinação elementar dos óxidos metálicos utilizando a técnica EDX para a matéria-prima <i>in natura</i> e carvões ativados obtidos a 500 e 600 °C.....	60
<b>Tabela 5</b> - Propriedades texturais das amostras dos carvões ativados: área de superfície, área microporosa e volume de poros.....	69
<b>Tabela 6</b> - Resultados da capacidade máxima de adsorção do azul de metileno, para os carvões ativados.....	73
<b>Tabela 7</b> - Parâmetros obtidos para a capacidade de adsorção dos CAs ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich usando como adsorvato o corante catiônico azul de metileno.....	76

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Representação simbólica dos principais tipos de canais (poros), os quais podem ser classificados de acordo com o diâmetro em macroporos, mesoporos e microporos.....	20
<b>Figura 2</b> - Classificação dos principais tipos de poros quanto ao formato: (T) poro de transporte, (B) poro aberto, (C) poro fechado, (I) interconectado e (R) conjunto de poros rugosos.....	21
<b>Figura 3</b> - Esquema simplificado mostrando as principais etapas envolvidas no processo de ativação química.....	23
<b>Figura 4</b> - Esquema simplificado mostrando as principais etapas envolvidas no processo de ativação física.....	24
<b>Figura 5</b> - Perfis de isotermas em função da adsorção-dessorção gasosa na superfície do material adsorvente.....	27
<b>Figura 6</b> - Representação do fenômeno de histerese.....	28
<b>Figura 7</b> - Principais tipos de histerese presentes nas isotermas de adsorção e dessorção.....	29
<b>Figura 8</b> - Isotermas de adsorção.....	30
<b>Figura 9</b> - Estrutura molecular do corante azul de metileno.....	37
<b>Figura 10</b> - Foto ilustrativa da palmeira Babaçu.....	37
<b>Figura 11</b> - Imagem ilustrativa da folha da palmeira Babaçu.....	39
<b>Figura 12</b> - Foto ilustrativa da sequência de preparação da matéria-prima: a) pecíolo da palmeira Babaçu; b) pecíolo da palmeira Babaçu sem fibra; c) moinho de facas; d) pecíolo da palmeira Babaçu moído e peneirado.....	42
<b>Figura 13</b> - Foto ilustrativa da etapa de impregnação: a) matéria-prima impregnada com agente ativante; b) matéria-prima impregnada após secagem.....	43
<b>Figura 14</b> - Foto ilustrativa das etapas de produção do carvão ativado: a) forno tubular; b) forno mufla; c) forno mufla com N <sub>2</sub> gasoso; d) lavagem; e) carvão ativado.....	44
<b>Figura 15</b> - Foto ilustrativa do Espectrômetro de energia dispersiva de raios-X EDX-720 (Shimadzu).....	45
<b>Figura 16</b> - Foto ilustrativa do Microscópio eletrônico de varredura Jeol, JSM-6610LV.....	46
<b>Figura 17</b> - Foto ilustrativa do Porosímetro, ASAP 2020 da Micromeritics.....	47
<b>Figura 18</b> - Foto ilustrativa do Espectrômetro JASCO FT/IR - 4100.....	48
<b>Figura 19</b> - Foto ilustrativa das soluções do corante azul de metileno utilizadas para a construção da curva de calibração.....	49

<b>Figura 20</b> - Foto ilustrativa dos testes de adsorção do carvão ativado com o corante azul de metileno empregando a agitadora Shaker.....	50
<b>Figura 21</b> - Foto ilustrativa do Espectrofotômetro UV-Vis modelo Varian Cary-50.....	50
<b>Figura 22</b> - Curvas TG-DTA da matéria-prima <i>in natura</i> , pecíolo do Babaçu, obtidas sob atmosfera oxidante de ar com vazão de 100 mL min <sup>-1</sup> com razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> e utilizando cadinho de $\alpha$ -alumina.....	53
<b>Figura 23</b> - Curvas TG-DTA dos carvões ativados produzidos a 500 °C, sob atmosfera oxidante de ar com vazão de 100 mL min <sup>-1</sup> , razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> , cadinho de $\alpha$ -alumina; a) CA 1:0,5; b) CA 1:1; c) CA 1:2 e d) CA 1:3.....	54
<b>Figura 24</b> - Curvas TG-DTA dos carvões ativados produzidos a 600 °C, sob atmosfera oxidante de ar vazão de 100 mL min <sup>-1</sup> razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> e cadinho de $\alpha$ -alumina; a) CA 1:0,5; b) CA 1:1; c) CA 1:2 e d) CA 1:3.....	57
<b>Figura 25</b> - Micrografia da matéria-prima <i>in natura</i> , pecíolo da palmeira Babaçu.....	61
<b>Figura 26</b> - Micrografias das amostras de carvões ativados produzidos a 500 e 600 °C utilizando KOH como agente ativante.....	62
<b>Figura 27</b> - Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> a -196,15 °C dos carvões ativados a 500 °C (a) e 600 °C (b). Os símbolos preenchidos representam a adsorção e não preenchidos a dessorção.....	64
<b>Figura 28</b> - Distribuição e diâmetro de poros dos carvões ativados a 500 °C: a) CA 1:0,5; b) CA 1:1; c) CA 1:2 e d) CA 1:3.....	65
<b>Figura 29</b> - Distribuição e diâmetro de poros para os carvões ativados a 600 °C: a) CA 1:0,5; b) CA 1:1; c) CA 1:2 e d) CA 1:3.....	67
<b>Figura 30</b> - Espectro de FT-IR da matéria-prima <i>in natura</i> , pecíolo da palmeira Babaçu.....	70
<b>Figura 31</b> - Espectros de FT-IR para as amostras dos carvões ativados a 500 e 600 °C.....	71
<b>Figura 32</b> - Curva de calibração para o azul de metileno no intervalo linear de 0,0-6,40 mg L <sup>-1</sup> .....	72
<b>Figura 33</b> - Isotermas de adsorção para carvões ativados a 500 °C empregando o corante azul de metileno. a) CA 1:0,5; b) CA 1:1; c) CA 1:2 e d) CA 1:3.....	74
<b>Figura 34</b> - Isotermas de adsorção para carvões ativados a 600 °C empregando o azul de metileno. a) CA 1:0,5; b) CA 1:1; c) CA 1:2 e d) CA 1:3.....	74

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>17</b>
2.1	CARVÃO ATIVADO	17
2.2	PROPRIEDADES TEXTURAIS DO CARVÃO ATIVADO	19
2.2.1	Área superficial e porosidade	19
2.2.2	Formato dos poros	21
2.3	PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO: ATIVAÇÃO E PIRÓLISE	22
2.4	ADSORÇÃO	24
2.4.1	Isotermas de Adsorção	29
2.4.2	Isoterma de Langmuir	31
2.4.3	Isoterma de Freundlich	32
2.4.4	Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET)	32
2.4.5	Isoterma de Dubinin-Astakhov	33
2.5	POLUENTES DE EFLUENTES INDUSTRIAIS: CORANTES	35
2.6	BABAÇU COMO FONTE DE MATÉRIA-PRIMA ALTERNATIVA	37
2.7	CARACTERÍSTICAS DO AGENTE ATIVANTE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO	39
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>41</b>
3.1	OBJETIVO GERAL	41
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>42</b>
4.1	PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	42
4.1.1	Otimização dos processos de obtenção dos carvões ativados utilizando o pecíolo da palmeira Babaçu como matéria prima	42
4.1.2	Produção do carvão ativado: ativação química e pirólise	43
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	45
4.2.1	Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)	45
4.2.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDX)	45
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
4.2.4	Caracterização textural	47
4.2.5	Estudo dos grupos de superfície por Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	48
4.2.6	Isotermas de Adsorção empregando o corante catiônico azul de metileno	48
4.2.6.1	Modelo de Langmuir	51
4.2.6.2	Modelo de Freundlich	51
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>52</b>
5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL SIMULTÂNEA (TG-DTA)	52
5.1.1	Análise TG-DTA da matéria-prima in natura, pecíolo da palmeira Babaçu	52
5.1.2	Análise TG-DTA dos carvões ativados a 500 °C	53
5.1.3	Análise TG-DTA dos carvões ativados a 600 °C	56
5.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	61
5.3	CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO	63
5.3.1	Área superficial	63
5.3.2	Determinação da distribuição e diâmetro de poros	64
5.4	ESTUDO DOS GRUPOS DE SUPERFÍCIE POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	69
5.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA OS CARVÕES ATIVADOS EMPREGANDO O CORANTE AZUL DE METILENO COMO ADSORVATO	72
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>77</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>78</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Devido à grande preocupação com a preservação do meio ambiente, é crescente o interesse pela busca de materiais alternativos e de baixo custo, como resíduos de biomassa, por exemplo, que possam ser utilizados como adsorventes para eliminação de contaminantes presentes em efluentes aquosos. Dentre os materiais mais empregados neste tratamento, o carvão ativado se destaca por apresentar excelentes características adsorventes [1]; este vem sendo utilizado em uma ampla variedade de aplicações, tais como, adsorvente de gases poluentes, purificação de água e do ar em indústrias químicas e petroquímicas, suporte catalítico na remoção de gases nocivos dispersos no ar, na recuperação de solvente, entre outras aplicações [2-5].

Algumas dessas aplicações exemplificam a utilidade do carvão ativado como um produto de interesse nos setores industriais, entretanto essas aplicações são restritas devido ao alto custo de produção comercial, especialmente para os países em desenvolvimento [6]. Para resolver os problemas de custos associados à produção dos carvões ativados, muitos pesquisadores optaram por precursores alternativos, como resíduos de biomassa, agrícolas e industriais. Por meio destes resíduos, pode ser possível a obtenção de materiais com características adsorventes semelhantes às do carvão ativado comercial, porém com um custo de produção mais baixo [7,8]. Os resíduos contendo lignocelulose provenientes da agricultura são tipos de recursos reprodutíveis, renováveis, de baixo custo e com elevado teor de carbono (geralmente mais de 45 %), bem como baixo teor de matéria inorgânica [9-11]. Muitos precursores têm sido utilizados com sucesso para a produção de carvão ativado, incluindo bambu [11], casca de arroz [12], haste de algodão [13], microalgas [14], sementes de uva [15], talo da uva e resíduos vegetais [10], agrícolas [16,17], de pneu [18], dentre outros equivalentes.

Nesse sentido, o pecíolo da palmeira Babaçu pode ser usado como um precursor atrativo para a produção de carvão ativado, pois, é um material renovável e pode ser usado de forma sustentável, já que é descartado naturalmente pela palmeira, além de poder ser obtido em abundância e a baixo custo o que agregará valor econômico ao produto, e também valor à cadeia produtiva do Babaçu. No presente estudo, o hidróxido de potássio (KOH) foi utilizado como o agente de ativação, e o material obtido a partir da palmeira Babaçu, pecíolo, foi o escolhido como precursor para preparar as amostras de carvão ativado, utilizando o método de ativação química, para a obtenção de um material com elevada área superficial e com desenvolvimento de uma estrutura altamente microporosa.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Carvão ativado

O carvão ativado, CA, é um material inerte, rico em carbono, com área superficial específica de grande capacidade de adsorção e elevada porosidade [19]. O poder adsorvente é proveniente de uma elevada área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. O CA é basicamente constituído por uma estrutura grafítica em cujos vértices e bordas podem acomodar vários elementos químicos, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, na forma de grupos funcionais. O principal átomo que está presente no CA é o oxigênio, estando na rede de carbono, aparece nos grupos funcionais como a carbonila, carboxila, hidroxila e os enóis [20].

Os grupos funcionais presente na superfície do CA estão diretamente ligados à reatividade e às propriedades de adsorção do material. Existem muitos estudos que comprovam que tanto as interações físicas e químicas, quanto às propriedades ácido-base da superfície, controlam a adsorção de compostos orgânicos no CA [20].

Superfícies que possuem uma grande quantidade de átomos de oxigênio são consideradas de caráter ácido com propriedades de troca de ânions, e as superfícies que têm uma pequena quantidade de átomos oxigênio são denominadas de caráter básico responsável pelas trocas de cátions [21].

O CA pode ser encontrado em duas diferentes formas físicas: granular e em pó, a escolha do tipo físico do carvão ativado vai depender do tipo de aplicação a qual este será utilizado [22]. O adsorvente citado é produzido em grande escala, sendo que sua produção mundial anual, em 1998, girava em torno de 360.000 toneladas, sendo 1/3 deste valor proveniente da madeira [23].

Com a crescente preocupação com a preservação do meio ambiente, o interesse pela busca de materiais de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes está cada vez mais atraente, do ponto de vista econômico e ambiental. Dentre os materiais adsorventes mais empregados destaca-se o CA que apresenta excelentes características adsorventes, sendo considerado um material muito versátil [1].

Os registros do uso do CA datam desde antes de Cristo, quando os Egípcios já utilizavam o carvão vegetal e animal no tratamento de doenças e também para a purificação de água [24]. O CA teve sua primeira aplicação industrial em 1794, na Inglaterra, o qual foi aplicado como agente de descoloração na produção do açúcar. Os carvões ativados (CAs) desenvolveram-se

durante a Primeira Guerra Mundial, em 1872, os quais eram utilizados na forma de granulados nas máscaras de gases, e com o passar dos anos esta tecnologia de produção ampliou-se consideravelmente [25].

Inúmeros são os ramos industriais em que o CA tem sido amplamente utilizado, sendo na separação de gases, recuperação de solventes e na remoção de poluentes orgânicos da água com o objetivo de adequá-la aos parâmetros de potabilidade, para o consumo humano [26]. Entre as aplicações, pode-se destacar sua utilização na remoção de íons metálicos, especialmente  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir de soluções aquosas [11, 27], como adsorvente de poluentes líquidos e gasosos eliminando cor, odor e sabor desagradável da água, isso ocorre, basicamente, devido a suas propriedades texturais e em função da natureza química da sua área superficial que fornece ao material uma elevada capacidade de adsorção [19].

Devido às inúmeras aplicações dos carvões ativados (CAs), a atual demanda por este adsorvente é alta e deve crescer cada vez mais, devido às rigorosas regulamentações ambientais [7]. Convencionalmente, ele é produzido a partir da madeira, turfa (carvão fóssil) e carvão de pedra (brasa) [1]; no entanto, com o grande aumento da demanda por esses materiais nos últimos anos, a produção industrial de CA vem enfrentando o problema da escassez de matérias-primas para a produção desses materiais, o que torna o seus custos mais elevados [9]. A utilização de elevadas temperaturas empregadas na sua obtenção, em geral superiores a 700 °C, também limita o seu uso [1], tornando este material mais caro quando comparado com outros adsorventes, como zeólitas, sílica-gel, alumina ativada, entre outros [26].

Assim, a busca por materiais adequados, com baixo custo e que apresentem características renováveis e sustentáveis tem recebido destaque considerável para a preparação de CA, tornando-se um alvo atraente na pesquisa [9].

Os resíduos lignocelulósicos provenientes da agricultura são tipos de recursos reprodutíveis, baratos e abundantes, sendo considerados matéria-prima eficiente para a produção de CA, devido ao seu alto teor de carbono [28], além de produzir baixo teor de resíduo inorgânico [16]; dentre eles se destacam ramo da amoreira [9], talo da uva [16], a casca de arroz [23], resíduos de planta [26], óleo de palma [29], os resíduos de café [30], lignina [31], talo do algodão [32], bagaço de cana [33], casca de cacau, semente de seriguela [34], casca de nozes [35], e outros que têm sido utilizados, com resultados positivos, na produção de carvão ativado, visando diminuir os custos com a eliminação desses resíduos, agregar valor aos produtos obtidos de materiais de baixo custo e ajudar na proteção ao meio ambiente.

Leal e colaboradores [36] estudaram a adsorção do corante azul de metileno, um corante catiônico, no mesocarpo do Babaçu em pó, sendo que o material proveniente do Babaçu não

passou por nenhum tratamento térmico ou químico. A utilização deste material, nessas condições, teve como objetivo agregar valor ao material, muitas vezes, descartado sem qualquer reaproveitamento e que poderia ser utilizado como um adsorvente para o tratamento da água utilizada nas indústrias têxteis de forma sustentável.

Os resultados obtidos com o processo descrito mostraram-se promissores, dada a alta porcentagem de remoção, sendo uma capacidade de  $22 \text{ mg g}^{-1}$ , obtida com o material *in natura*.

Angin e colaboradores [37] estudaram a utilização de biocarvão quimicamente modificado com o reagente hidróxido de potássio (KOH). A área superficial do carvão ativado obtida foi de  $1.277 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e o volume de microporos para o carvão ativado foi de  $0,4952 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Esse material foi obtido com propriedades comparadas às propriedades de um carvão ativado comercial comumente empregado na remoção de corantes reativos presentes nas águas residuais.

Açıkyıldız em colaboração com outros pesquisadores [26] estudaram a produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais, tais como serragem de pinho e outros dois tipos de sementes. Esses carvões foram obtidos por meio de ativação química com o sal cloreto de zinco,  $\text{ZnCl}_2$ , e a caracterização de área realizada por isoterma de nitrogênio a  $-196,15 \text{ }^\circ\text{C}$  com valor de área superficial de  $1825 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e adsorção do corante azul de metileno igual a  $300 \text{ mg g}^{-1}$ .

## **2.2 Propriedades texturais do carvão ativado**

### **2.2.1 Área superficial e porosidade**

As propriedades texturais dos CAs fundamentam-se em dois parâmetros muito importantes: distribuição e tamanho do poro e área superficial total. A metodologia utilizada para determinar a área superficial total é descrita pelo modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET): por meio da isoterma de adsorção de nitrogênio gasoso, utilizando um Porosímetro [38].

Os materiais adsorventes, normalmente, possuem uma forma microcristalina derivada do processo de aumento da porosidade interna e da área superficial. A porosidade de um material pode ser classificada de acordo com o tamanho dos poros em macro, meso e microporos, sendo que essa característica pode estar intrinsicamente ligada ao material precursor, ao processo de ativação e à pirólise, as quais vão definir uma estrutura, distribuição e a quantidade de poros de diferentes tamanhos, já que todos os carvões contêm, em diferentes

proporções, os macros, mesos e microporos [24]. A classificação dos poros dos carvões ativados segundo a IUPAC pode ser observada na Tabela 1 [37].

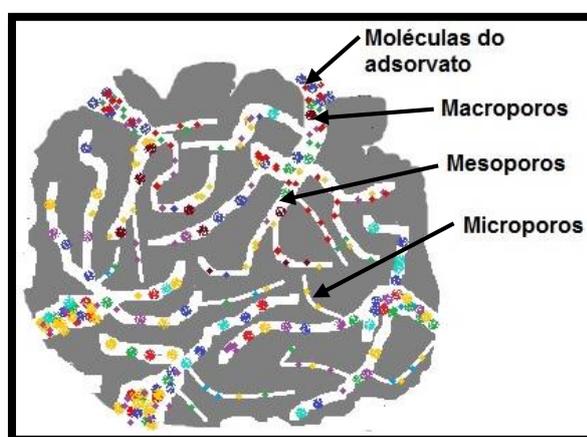
**Tabela 1-** Classificação dos poros segundo seu diâmetro.

Dimensão dos poros	Classificação
Diâmetro < 20 Å ou 2 nm	microporos
Diâmetro entre 20 e 500 Å ou 2 e 50 nm	mesoporos
Diâmetro > 500 Å ou 50 nm	macroporos

Os tipos de poros em cada material são importantes para orientar sua aplicação, por exemplo, os microporos, são empregados na adsorção de moléculas de dimensões pequenas, peso molecular pequeno, tais como gases e solventes comuns [39].

Os mesoporos são empregados na adsorção de moléculas grandes, peso molecular elevado, e suportam uma quantidade maior de adsorvato por poro. Os macroporos são, normalmente, considerados sem importância para o processo de adsorção, isso ocorre em virtude da relação entre o tamanho dos poros e a dimensão das moléculas do adsorvato. Portanto, a sua função limita-se, basicamente, como um duto de transporte; ou seja, deve permitir que as moléculas do adsorvato passem rapidamente para os poros menores, que estão situados no interior do CA; desse modo, esse tipo de poro é considerado como porosidade de superfície externa [40]. A representação simbólica da dimensão dos poros esta apresentada na Figura 1.

**Figura 1** - Representação simbólica dos principais tipos de canais (poros), os quais podem ser classificados de acordo com o diâmetro em macroporos, mesoporos e microporos.



Fonte: Autor, 2016.

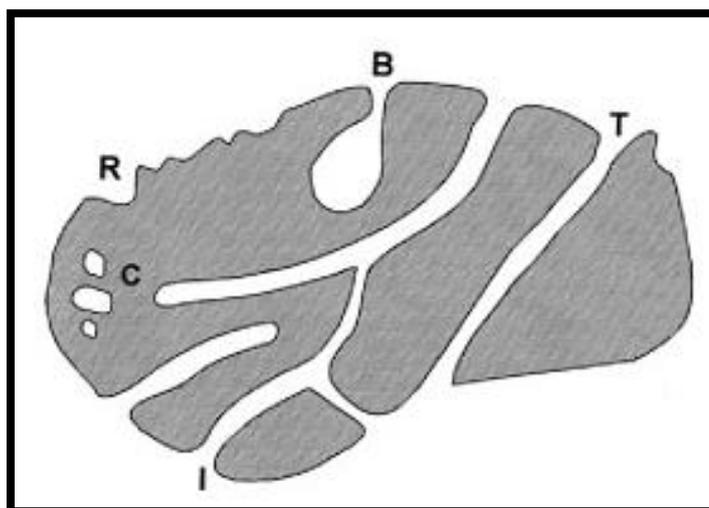
Para um material ser classificado como um bom adsorvente, uma das características é que ele deve possuir uma distribuição balanceada dos três tipos de poros, de acordo com a aplicação desejada.

### 2.2.2 Formato dos poros

Quanto ao formato do poro, utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar as cavidades existentes em materiais sólidos. Os poros abertos são aqueles que se comunicam com a superfície externa, e os poros fechados correspondem às cavidades isoladas [41].

Se um poro aberto permite o fluxo de um fluido, é designado poro de transporte e este pode apresentar braços que são chamados de gaiola e não contribuem para o fenômeno de transporte. O poro fechado não está associado com o fenômeno de adsorção e de permeabilidade de moléculas, no entanto ele possui influência nas propriedades mecânicas dos materiais sólidos. Os principais formatos de poros presentes em um sólido estão apresentados na Figura 2 [41].

**Figura 2** - Classificação dos principais tipos de poros quanto ao formato: (T) poro de transporte, (B) poro aberto, (C) poro fechado, (I) interconectado e (R) conjunto de poros rugosos.



Fonte: ROUQUEROL 2014 [41].

### 2.3 Produção do carvão ativado: ativação e pirólise

A ativação é o processo responsável pela conversão de um material de origem vegetal, animal ou mineral em um adsorvente com área superficial elevada, bem como aumento do diâmetro dos poros e a formação de novos poros nesses materiais [42].

O objetivo da ativação é promover em um determinado material, pouco poroso ou sem porosidade, o aumento da área superficial, e o aumento da porosidade em consequência da oxidação dos átomos de carbonos. Esses materiais carbonáceos alternativos utilizados na produção de CA, possuem, na sua maioria, grau de porosidade com área superficial variando de 10 a 15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, sendo que, após a ativação, esse grau de porosidade poderá apresentar área próxima ou superior a 800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [24].

A etapa de ativação provoca reações secundárias no material que contribuem diretamente para a obtenção de um material poroso com elevada área superficial por meio da eliminação de componentes que possam obstruir os poros [30]. Ademais, a produção desse material é realizada com a utilização de atmosfera inerte porque evita a queima da matéria orgânica, ao mesmo tempo em que serve como um meio de transporte para o calor, promovendo, assim, a decomposição térmica; ou seja, a quebra das ligações carbono-carbono formando ligações do tipo carbono-oxigênio [24].

Pirólise é o tratamento térmico do material precursor impregnado realizado sob uma atmosfera inerte (na ausência de gás oxidante ou redutor), a uma temperatura superior a 400 °C. A etapa de preparação do material ocorre com remoção de componentes voláteis e gases leves, como CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> provenientes da decomposição térmica da matéria orgânica com eliminação dos componentes não carbônicos produzindo uma massa fixa de carbono [39].

Distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, dentre outros são características requeridas e controladas do material precursor para determinadas e diferentes aplicações do carvão. A ativação pode ser realizada por meio de dois processos: ativação química e ativação física [24].

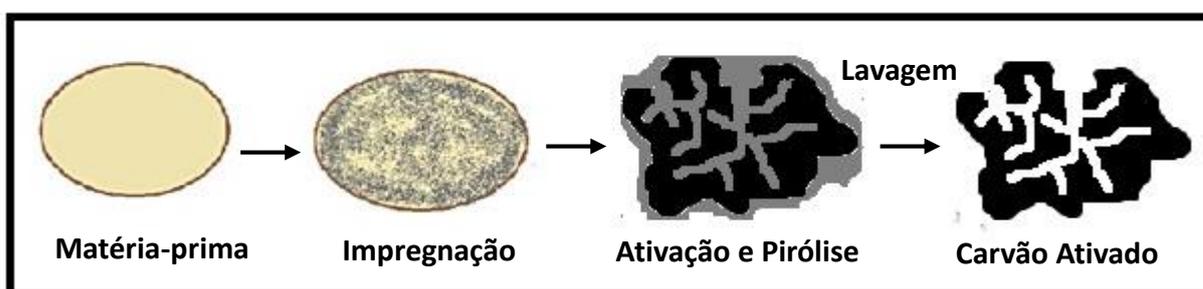
Ativação química: O material precursor é impregnado com um agente químico ativante, dentre os mais utilizados destacam-se sais, ácidos e bases, como, por exemplo, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [9, 16, 29, 32, 43, 44], e após a impregnação, o precursor é pirolisado. A pirólise e a ativação química ocorrem em uma única etapa [37].

Na ativação química, utilizam-se temperaturas próximas a 600 °C, com alta eficiência na produção do carvão, quando comparada com a ativação física; essa metodologia empregada oferece vantagens importantes: utiliza-se temperatura mais baixa no processo, simplicidade e

menor tempo de ativação, desenvolvimento da estrutura porosa e o rendimento da ativação química tende a ser maior [26, 37].

Na ativação química, o efeito de desidratação de agentes ativante inibe a formação de alcatrão, que contribui para aumentar o rendimento de carbono poroso e diminuir o tempo e a temperatura de ativação, quando comparado com o método de ativação física [45]. O esquema do processo de ativação química é mostrado na Figura 3.

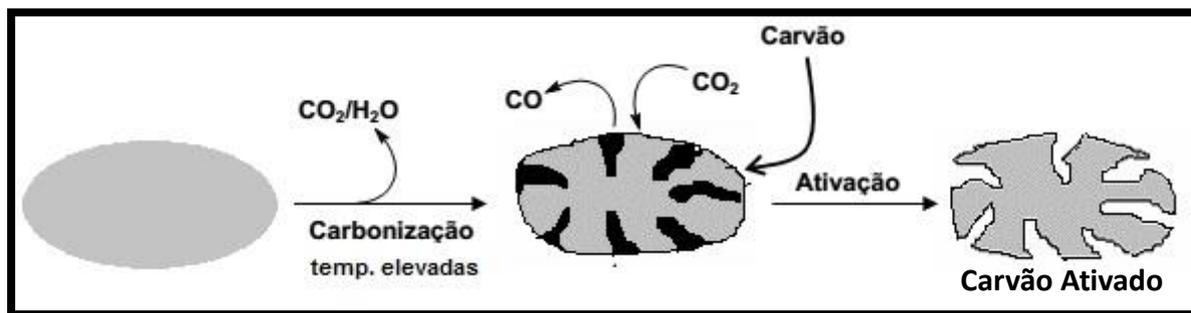
**Figura 3** – Esquema simplificado mostrando as principais etapas envolvidas no processo de ativação química.



Fonte: Autor, 2016.

Na ativação física, o carvão ativado produzido é obtido depois de duas etapas: a primeira consiste na pirólise do material precursor carbonáceo a uma temperatura elevada (500 °C a 1000 °C), geralmente em atmosfera inerte, a fim de eliminar o máximo de elementos de oxigênio e hidrogênio. A segunda é o tratamento do produto da pirólise, à mesma temperatura da pirólise ou a temperatura mais elevada, na presença de gás oxidante, geralmente são utilizados vapor d'água, dióxido de carbono ou mistura dos dois [46]. Nesse processo, o carbono reage com o agente oxidante produzindo óxidos de carbono, esta reação provoca a remoção do material carbonáceo que está no interior das partículas promovendo a criação e desobstrução dos poros existentes e resultando no desenvolvimento da estrutura porosa do material [47]. O esquema do processo de ativação física está representado na Figura 4.

**Figura 4** - Esquema simplificado mostrando as principais etapas envolvidas no processo de ativação física.



Fonte: Adaptado de COSTA 2007 [48].

Muitos são os parâmetros de ativação que podem influenciar diretamente na formação da estrutura dos CAs, tal como o tipo de ativação (física ou química), agente ativante, temperatura de ativação, a proporção de impregnação (relação entre o precursor e o agente ativante) e a sequência da ativação. A escolha do agente ativante exerce papel fundamental à formação de determinados grupos de superfície na produção de CAs [49].

A natureza do material precursor, o tamanho das partículas (grânulo ou pó) também são parâmetros que vão definir a capacidade de adsorção dos carvões ativados [19]. Nesse sentido, o tamanho e estrutura dos poros, também desempenham funções inerentes a essas características [37].

## 2.4 Adsorção

Adsorção é considerada um processo espontâneo no qual as moléculas permeiam e ficam retidas nas superfícies de um sólido, devido às interações existentes nessas superfícies. Este processo é um dos fenômenos físicos mais utilizados para estudar os sólidos porosos [23]. A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual o soluto é removido de uma fase gasosa ou líquida e transferido para a superfície de uma fase sólida; ou seja, na adsorção, o sólido é chamado de adsorvente, como: carvão vegetal, carvão ativado, argilas ativadas, alumina etc.; e o líquido ou o gás que está sendo adsorvido é chamado de adsorvato [50].

Processos para a remoção de poluentes pela adsorção são utilizados na indústria para a separação de gases, recuperação de vapores de solventes valiosos, desodorização de esgotos, cozinhas e sanitários, secagem de gases, remoção de contaminantes em efluentes industriais, dentre muitas outras aplicações [21].

Deve-se considerar que, para a obtenção de um adsorvente ideal, seria interessante que ele pudesse apresentar características como, boa resistência mecânica, inércia química, regeneração das propriedades adsorptivas, e baixo custo de produção. Geralmente, esses adsorventes são obtidos como material sólido poroso, com elevada área superficial e, na maioria dos casos, são materiais amorfos ou possuem uma estrutura pouco cristalina ou microcristalina [51].

Além da natureza do adsorvato e do adsorvente, outros fatores influenciam o processo de adsorção, como: temperatura, energia de interação e o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato [23].

Existem dois tipos de adsorção, física e química, a diferença fundamental entre elas está nas forças e intensidade de ligação entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente [52].

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido (líquido ou gasoso) e do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. Este tipo de adsorção, é chamada de forças de Van der Waals, é um processo rápido e reversível decorrente da ação de forças de atração com ligações do tipo intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Entretanto, como não há formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. Outro fator característico da adsorção física é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas sobre a superfície do sólido [21].

Na adsorção química, ou quimissorção, há o envolvimento de ligações químicas entre o líquido ou gás adsorvido e o sólido adsorvente, em que ocorre a transferência de elétrons, devido à formação de novas ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido. Geralmente a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorvato do adsorvente. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Na adsorção física pode haver a formação de várias camadas moleculares sobrepostas, sendo que, na adsorção química, só há a formação de uma única camada molecular adsorvida (monocamada) [21]. As principais diferenças entre adsorção física e química estão exemplificadas na Tabela 2.

**Tabela 2-** Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de Van der Waals.	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
Não há transferência de elétrons.	Há transferência de elétrons.
Calor de adsorção = 2 - 6 Kcal mol <sup>-1</sup>	Calor de adsorção = 10 - 200 Kcal mol <sup>-1</sup>
Fenômeno geral para qualquer espécie.	Fenômeno específico e seletivo.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica.	Somente há formação de monocamadas.
Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	Acontece também a altas temperaturas.
Lenta ou rápida.	Instantânea.
Adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente altamente modificado na superfície.

Fonte: Revista Química Nova, vol. 24, N° 6, 808-818,2001 [53].

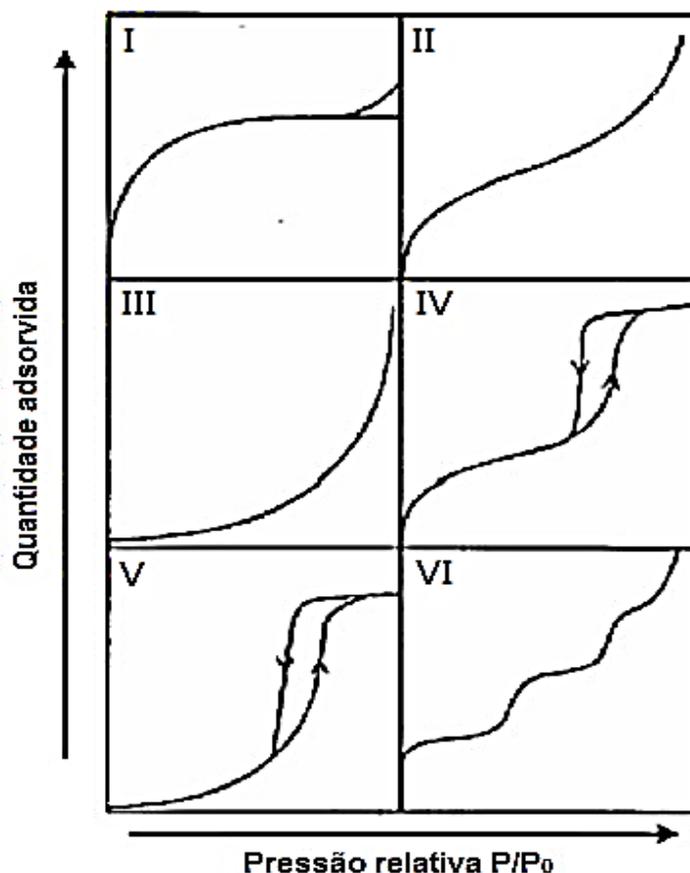
Quando um adsorvente está em contato com um adsorvato, por um determinado tempo, a solução entrará em equilíbrio, assim a reprodução gráfica da relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente, em função da concentração de adsorvato restante na solução em equilíbrio, a uma temperatura constante, é definida como isoterma de adsorção [22].

A capacidade adsortiva do adsorvente depende de vários fatores experimentais, como temperatura, características físicas e químicas do adsorvato e do adsorvente e as concentrações utilizadas. A partir da isoterma de adsorção é possível obter informações relevantes sobre o material adsorvente, como a determinação da área superficial, o volume e distribuição dos poros e o calor de adsorção [51].

A capacidade adsortiva do carvão ativado pode ser avaliada a partir de um conjunto de metodologias, entre elas, índice de adsorção de corante aniônico e/ou catiônico, determinação da área superficial dos poros e distribuição de tamanho dos poros; assim, a partir desses parâmetros, define-se a melhor aplicação para o adsorvente produzido [22].

Segundo a IUPAC (*International of pure and applied chemistry*) as isotermas de adsorção podem ser classificadas a partir de seis perfis principais, como mostrado na Figura 5:

**Figura 5** - Perfis de isotermas em função da adsorção-dessorção gasosa na superfície do material adsorvente.



Fonte: Adaptado de Nunes, 2009 [54].

Conforme a Figura 5, o formato da isoterma corresponde a um tipo característico de poro presente no adsorvente sólido.

A isoterma do tipo I é classificada como isoterma de Langmuir e está relacionada à adsorção por adsorventes microporosos, ou seja, com poros de diâmetros menores que 2,0 nm em que a monocamada é completamente preenchida a baixas pressões [55].

A isoterma do tipo II corresponde ao processo de adsorção em multicamadas por adsorventes não porosos ou de poros relativamente grandes, com diâmetros superiores a 50 nm, classificados como macroporos [55].

Na isoterma do tipo III, a adsorção inicial é lenta devido às forças de adsorção serem fracas. Ela representa a adsorção em superfícies não porosas ou macroporosas, que interagem fracamente com as moléculas de adsorvente, caracterizadas, principalmente, por calores de

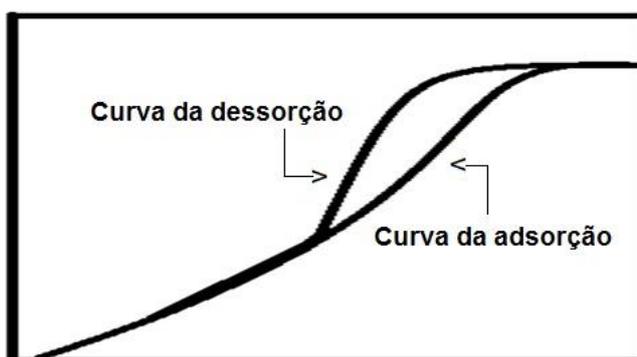
adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorvato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorvato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção do adsorvato com a superfície do adsorvente [55].

A isoterma do tipo IV é representada por casos raros, nos quais a adsorção ocorre em um sólido não poroso de superfície quase uniforme [55].

Nas isotermas do tipo IV e V, a dessorção e adsorção não se sobrepõem, formando uma histerese, que é um fenômeno característico de materiais com superfícies mesoporosas. A diferença entre estas duas isotermas, tipo IV e V, é que as interações entre o adsorvente e o adsorvato são muito fracas na isoterma do tipo V [55].

O fenômeno de histerese, Figura 6, ocorre devido às pressões da saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros, ou seja, a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção [56].

**Figura 6** - Representação do fenômeno de histerese.

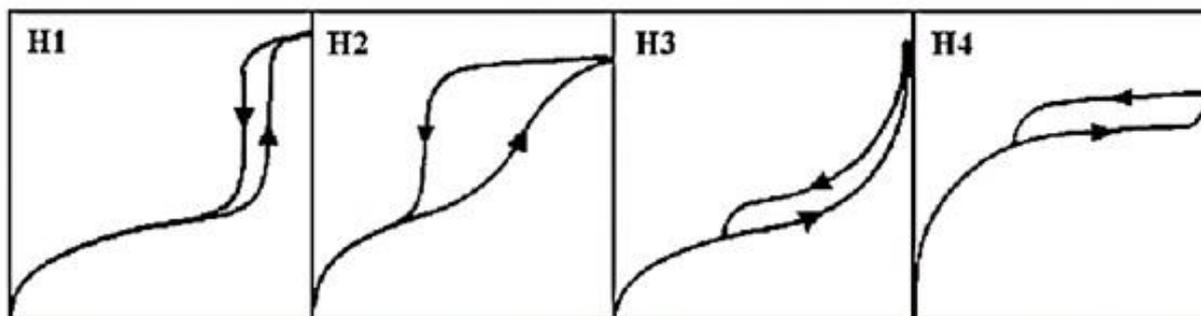


Fonte: Autor, 2016.

O fenômeno da histerese pode ser identificado basicamente em quatro tipos, como ilustrado na Figura 7, cada tipo está relacionado com o formato do mesoporo presente no sólido.

Histerese tipo H1: Este tipo de histerese está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme, ou seja, poros no formato cilíndrico. Histerese tipo H2: Ocorre quando somente o ramo de dessorção é praticamente vertical, indica a presença de poros com gargalo estreito e corpo largo, do tipo de garrafa. Histerese tipo H3: Caracterizada por dois ramos assintóticos relativamente vertical com pressão relativa igual a 1 ( $P/P_0=1$ ) e é associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placas paralelas, originando poros do tipo fenda e cone. Histerese tipo H4: é representada por dois ramos praticamente horizontais e paralelos indicando a presença de poros estreitos do tipo de cone e cunha [56].

**Figura 7** – Principais tipos de histerese presentes nas isotermas de adsorção e dessorção.



Fonte: Adaptado de Sing, 1985 [57].

### 2.4.1 Isotermas de Adsorção

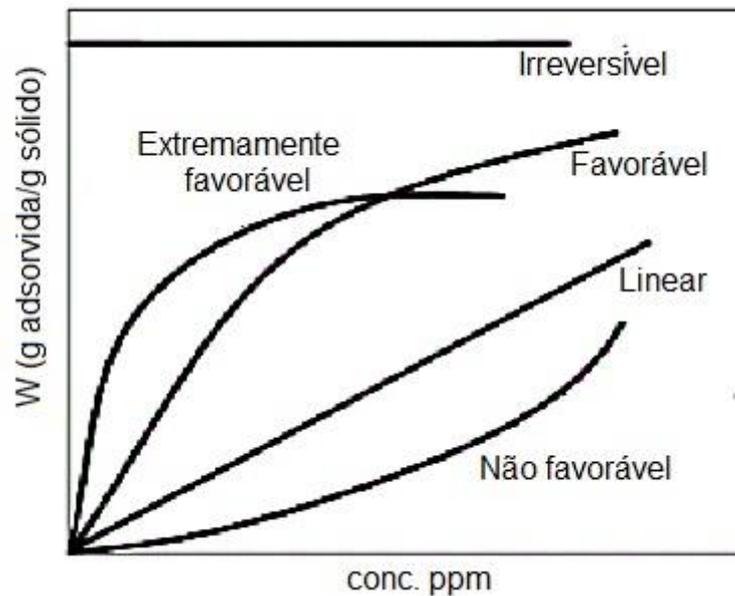
O formato da isoterma fornece a natureza da adsorção, ou seja, é a primeira ferramenta que diz se a adsorção é favorável ou desfavorável [58].

A capacidade de adsorção é avaliada quantitativamente por meio das isotermas [58].

Esta análise consiste em deixar a solução contendo o material a ser adsorvido em contato com diferentes massas do adsorvente até atingir o equilíbrio. Em seguida, a mistura é filtrada podendo-se obter a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de material adsorvido. Desta forma, obtém-se as curvas, denominadas isotermas [59, 60].

O formato das isotermas fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. As isotermas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma temperatura constante. Estas apresentam a eficiência da adsorção e, a partir de uma isoterma, pode-se prever a quantidade de CA necessária para a retirada total ou parcial do adsorvato de um meio [59, 60]. Algumas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 8.

**Figura 8 -** Isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Cussler, 1997 [61].

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorvato do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações do adsorvato [59, 60].

Na isoterma “favorável”, pode-se dizer que a parte inicial é praticamente uma reta e indica que, nessa região, a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio. Existem consideráveis sítios na superfície do adsorvente que permanecem livres. A parte da isoterma quase horizontal corresponde aos valores mais elevados de concentração em que a superfície do material adsorvente encontra-se completamente saturada com o adsorvente [54].

A estrutura do sólido deve ser avaliada, uma vez que esta é responsável pelas suas propriedades adsorptivas. Quando se discutem as propriedades superficiais de sólidos, com grandes áreas superficiais, é conveniente distinguir a superfície externa e a interna de um sólido. A linha de demarcação entre os dois tipos de superfície é feita de forma arbitrária. Porém, a superfície externa pode ser tomada como aquela que inclui todas as proeminências e todas as rachaduras que são mais largas que profundas, a superfície interna compreende as paredes de todas as rachaduras, poros e cavidades, as quais são mais profundas que largas [54].

Apesar da arbitrariedade, a distinção entre superfícies interna e externa é bastante útil.

Uma variedade de sólidos porosos possui superfície interna em várias ordens de grandeza maior que a superfície externa, portanto com superfície total predominantemente

interna. Por outro lado, sólidos em baixa granulometria de várias substâncias possuem grande superfície externa e pequena, até mesmo negligenciável, superfície interna [54].

### 2.4.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é considerada um dos modelos mais simples utilizado para representar as isotermas de adsorção. Nesse tipo de isoterma, considera-se a aproximação monoatômica a uma quantidade limite de adsorção, e que se presume corresponder à formação de uma monocamada (comportamento esperado para a quimiossorção) [50].

Ela é apropriada para adsorção em monocamada em superfícies que possuam um número finito de sítios na superfície do adsorvente. O modelo desta isoterma segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados. Cada um destes sítios ativos liga-se a apenas uma molécula, obedecendo à regra da monocamada, sendo que esta molécula não interage com outras adsorvidas vizinhas, a energia de adsorção de cada espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e é independente da presença ou ausência de outras substâncias retidas nas vizinhanças [24].

A equação de Langmuir tem ampla aplicação, podendo representar sistemas tanto em fase gasosa quanto em fase líquida. A equação (1) representa o modelo da isoterma de Langmuir [51]:

$$\frac{q_e}{Q^\circ} = \frac{BC_e}{1 + BC_e} \quad (1)$$

Em que:

$q_e$  é a quantidade em massa de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente [ $\text{mg g}^{-1}$ ];

$Q^\circ$  é o valor de saturação da monocamada [ $\text{mg g}^{-1}$ ];

$C_e$  é a concentração de equilíbrio [ $\text{mg L}^{-1}$ ];

$B$  é a constante que relaciona a adsorção específica ( $q_e/Q^\circ$ ) com concentração em uma faixa muito baixa. O valor de  $B$  pode ser relacionado com a energia de adsorção específica do sistema [51].

A isoterma de Langmuir possui falhas em muitos aspectos e isso se deve, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície do adsorvente. Entretanto, apesar das limitações, a equação ajusta-se bem aos dados experimentais de muitos sistemas [51].

### 2.4.3 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é um outro modelo de isoterma que é frequentemente aplicado. É possível interpretá-lo teoricamente em termos de adsorção no caso de superfícies energeticamente heterogêneas. Sendo um modelo que se aplica bem em dados experimentais de faixa de concentração limitada [62].

Sendo este modelo de isoterma aplicado somente abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação) a partir da qual ocorre a condensação ou cristalização no momento em que a adsorção não é mais significativa [62]. A equação (2) é a representação da equação de Freundlich [63].

$$Q_{eq} = KC_e^{1/n} \quad (2)$$

A equação de Freundlich pode ser linearizada, equação (3) [63]

$$\ln Q_{eq} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

Sendo que K e 1/n são os parâmetros empíricos de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais e estão diretamente relacionados com a capacidade máxima de adsorção do adsorvente e com a intensidade da adsorção respectivamente. O expoente 1/n fornece 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 [63].

Os parâmetros da isoterma de Freundlich são obtidos, respectivamente, da interseção e inclinação da reta gerada a partir do gráfico  $Q_{eq} \ln * \ln C_e$  [63].

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que não prevê a saturação da superfície e considera a existência da adsorção em multicamadas. É um modelo alternativo ao proposto por Langmuir que considera o sólido heterogêneo e distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. Os parâmetros empíricos de Freundlich são constantes dependentes de vários fatores experimentais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado [54].

### 2.4.4 Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

As áreas superficiais dos carvões ativados são determinadas usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), o qual emprega a adsorção de nitrogênio, a diferentes pressões,

à temperatura do nitrogênio líquido (-196,15 °C). A área de superfície de acordo com método BET é determinada pelo produto da área da secção transversal da molécula de nitrogênio, do número de Avogadro e da capacidade específica de uma monocamada de nitrogênio, a qual é obtida por uma equação proposta por BET com modificações adicionais. Comumente, para a determinação do volume de poros, o procedimento mais utilizado é meio das medidas de adsorção de nitrogênio. O volume total de poros é estimado a partir da quantidade de nitrogênio absorvido na maior pressão relativa e o volume de microporos é calculado a partir das isotérmicas de adsorção de nitrogênio, utilizando modelos de equação matemática [64].

A partir da isoterma de BET alguns fatores devem ser levados em consideração [50]:

- A adsorção ocorre em multicamadas, independentes e “imóveis”, podendo assim determinar a capacidade da monocamada e a área superficial do carvão;
- Para cada camada, o equilíbrio é alcançado;
- Além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação;

A isoterma BET pode ser representada a partir da equação (4).

$$X_{eq} = \frac{X_0 \cdot b \cdot C_{eq}}{\left( C_s - C_{eq} \cdot \left[ 1 + (b-1) \cdot \frac{C_{eq}}{C_s} \right] \right)} \quad (4)$$

Sendo que  $X_{eq}$  e  $X_0$  possuem o mesmo significado na isoterma de Langmuir,  $b$  está relacionado com a saturação em todas as camadas,  $C_{eq}$  é a concentração do equilíbrio no fluido e  $C_s$  é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas [50].

#### 2.4.5 Isoterma de Dubinin-Astakhov

A equação de Dubinin e Astakhov (1970) possui parâmetros em que  $n$  na equação de Dubinin-Astakhov (DA) foi originalmente considerado como valor inteiro e  $n = 1, 2$  e  $3$ , no qual correspondem à adsorção na superfície, em estrutura microporosa e ultramicroporosa, respectivamente, e a molécula adsorvida perde 1, 2 ou 3 graus de liberdade. Quando  $n = 2$ , e quando  $n = 1$ , a equação é reduzida à equação de Freundlich [62]. No entanto,  $n$  não é necessariamente um valor inteiro, pois é função da magnitude relativa do tamanho molecular do adsorvato e do tamanho do poro [24].

Os materiais adsortivos formados por uma estrutura macroporosa e mesoporosa podem ser representados pelas equações de BET e Langmuir, pois o adsorvato forma, na superfície sólida, mono e multicamadas. Por outro lado, em materiais com estrutura microporosa predominante, o preenchimento do volume destes poros, ocorre de acordo com a teoria de

equilíbrio, e adsorção de gases e vapores levando em conta que todo o poro é preenchido com volume máximo, expressa o volume dos microporos por massa unitária de adsorvente anidro, esta teoria foi desenvolvida por Dubinin [50, 65].

A teoria de adsorção de gases e vapor em adsorventes microporosos inicia-se da teoria de adsorção de Polanyi, na qual o potencial de adsorção ( $A$ ) pode ser representado pela equação (5) de trabalho de compressão isotérmico:

$$A = R \cdot T_{Leito} \cdot \ln \left( \frac{P_{Sat.}}{P_{Leito}} \right) \quad (5)$$

Em que  $P_{Sat.}$  é a pressão de saturação do adsorvato à temperatura do leito adsortivo,  $T_{Leito}$  e  $P_{Leito}$  é a pressão no interior do leito,  $R$  é a constante relativa dos gases ideais [50, 65].

De acordo com a teoria de Dubini-Astakhov, a relação existente entre o volume ocupado pelo adsorvato, com o volume máximo do poro e com o potencial de adsorção é mostrada pela equação (6):

$$W = W_o \exp \left( - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right) \quad (6)$$

Em que  $E$  é a energia livre característica do par e contém os parâmetros da microporosidade do adsorvente e à afinidade do adsorvato pelo adsorvente [50,65].

Substituindo a equação (5) em (6) temos a equação (7):

$$W = W_o \cdot \exp \left( - \left( \frac{R}{E} \right)^n \left( T_{Leito} \cdot \ln \left( \frac{P_{Sat.}}{P_{Leito}} \right) \right)^n \right) \quad (7)$$

Multiplicando-se ambos os lados da equação (7) pela densidade do adsorvato, obtém-se:

$$X = X_o \cdot \exp \left( -D \cdot \left( T_{Leito} \cdot \ln \left( \frac{P_{Sat.}}{P_{Leito}} \right) \right)^n \right) \quad (8)$$

Onde as constantes  $\left( \frac{R}{E} \right)^n$  foram substituídas pela constante  $D$ .

Quando a pressão no leito adsortivo é igual à pressão de saturação do adsorvato no condensador ou no evaporador as equações (6) e (7), são modificações, através da equação (8) conhecida como equação de Clapeyron [50, 65].

$$\ln P_{Sat} = B - \left( \frac{C}{T_{Sat}} \right) \quad (9)$$

$$\ln P_{Sat} = B - \left( \frac{C}{T_{Leito}} \right) \quad (10)$$

$$\ln P_{\text{Leito}} = B - \left( \frac{C}{T_{\text{Sat}}} \right) \quad (11)$$

Os coeficientes B e C são específicos para cada adsorvato.

Substituindo as equações (9) e (10) em (7) temos:

$$X = X_o \cdot \exp \left( -K \cdot \left( \frac{T_{\text{Leito}}}{T_{\text{Sat}}} - 1 \right) \right) \quad (12)$$

Onde,

$$K = D \cdot C \quad (13)$$

## 2.5 Poluentes de efluentes industriais: corantes

A preocupação mundial com a degradação do meio ambiente é crescente, principalmente com relação à qualidade da água para fins domésticos. O elevado descarte de resíduos industriais e de aglomerados urbanos em rios e lagos torna o problema de contaminação dos mananciais evidente, causando um impacto negativo e prejudicial ao meio ambiente [52].

O setor industrial têxtil é um dos maiores responsáveis pela contaminação dos mananciais, ocasionando o aumento na demanda química e bioquímica de oxigênio, elevação de temperatura, de acidez, de basicidade, além da contaminação por outros poluentes, causando graves problemas ambientais em todo o mundo, isso ocorre devido os efluentes que contem milhares de toneladas de corantes orgânicos sintéticos, alta quantidade de surfactantes, sólidos dissolvidos, e metais pesados como Cr, Ni e Cu, e serem descartados nas vertentes, rios, barragens etc [52].

A alta produção e o uso de corantes a nível mundial podem ser considerados uma problemática para o meio ambiente já que, muitas vezes, os resíduos industriais são descartados diretamente, sem receber nenhum devido tratamento, nos rios e lagos causando assim agressões nocivas ao meio ambiente. Portanto, é evidente a importância da remoção de materiais residuais como corantes da água e, por isso, tem recebido atenção considerável ao longo das últimas décadas [32]. Estes corantes têxteis podem permanecer por cerca de 50 anos em ambientes aquáticos, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas, os ciclos naturais e a vida em seu entorno. Os produtos da degradação de grande parte dos corantes podem ser mais nocivos que os próprios pigmentos, tanto para o meio ambiente, quanto para o homem [52].

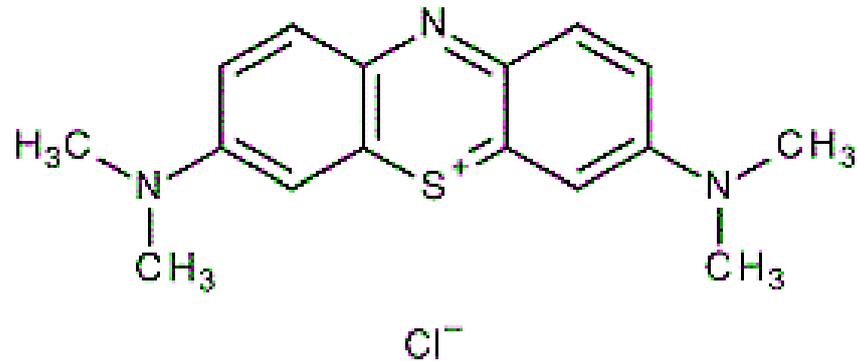
Os corantes são compostos químicos sintéticos, possuem estruturas aromáticas complexas, sendo mais estáveis e difíceis de biodegradar. Além disso, o produto de degradação da maioria dos corantes tem potenciais carcinogênico e tóxico para a vida aquática, bem como para os seres humanos, em alguns casos considerados ainda mais nocivos que os próprios corantes [66]. Os corantes são amplamente utilizados para colorir os produtos nas indústrias têxteis, cosméticos, plásticos, alimentos e farmacêuticas. O grande problema, nos últimos anos, a respeito dos corantes e efluentes da indústria têxtil é a coloração intensa dos efluentes. A maioria dos materiais corantes possuem propriedades que os tornam resistentes às condições ambientais como a luz, efeitos de pH e ataque microbiano. A presença de corantes contido nas águas residuais descarregadas das indústrias pode afetar a atividade fotossintética na vida aquática, impedindo a penetração da luz. Além disso, a maioria dos corantes são prejudiciais à saúde humana, mesmo em baixa concentração em torno de (um)  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , podem ser muito perceptíveis e causar poluição e perturbação para as fontes dos ecossistemas e da água. Nesse sentido, há uma crescente demanda de tecnologias eficientes e econômicas para a remoção de corantes de ambientes e em água [8].

O azul de metileno (AM) é um dos corantes mais utilizados na indústria têxtil e, apesar de não ser considerado um corante muito tóxico, pode ter vários efeitos nocivos sobre a vida dos seres humanos e animais. Uma vez inalado, pode causar batimentos cardíacos acelerados, náuseas e vômitos. Vários são os métodos utilizados para a remoção de corantes dos efluentes industriais. Um dos mais amplamente utilizado é o método de adsorção, tal técnica tem provado ser eficaz para o tratamento de águas com resíduos de corantes por ser considerada também relativamente barata na remoção de corantes [32]. A estrutura molecular do corante azul de metileno está representada na Figura 9.

O tratamento de efluentes industriais por adsorção baseia-se na remoção do corante por meio do contato da amostra com carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de troca iônica, derivados de celulose, entre outros [52].

Dentre todos os adsorventes empregados, o carvão ativado é o mais utilizado para a remoção de corantes, devido a elevada área superficial específica e a reatividade, com apreciável área com sítios ativos disponíveis para a adsorção. Por estas características, este tipo de adsorvente é utilizado em vários processos de remoção de produtos químicos indesejáveis [35].

**Figura 9** - Estrutura molecular do corante azul de metileno.



Fonte: Adaptado PIZZUTTI, 1996 [67].

## 2.6 Babaçu como fonte de matéria-prima alternativa

O Babaçu é uma palmeira nativa da América do Sul pertencente à família botânica Palmae (Arecaceae) (Figura 10). O nome Babaçu refere-se a três diferentes espécies da família das palmeiras: Scheelea, Attalea e Orbigny, sendo que o Babaçu comum se refere à *Orbignya phalerata* [68, 69].

**Figura 10** - Foto ilustrativa da palmeira Babaçu.



Fonte: Autor, 2016.

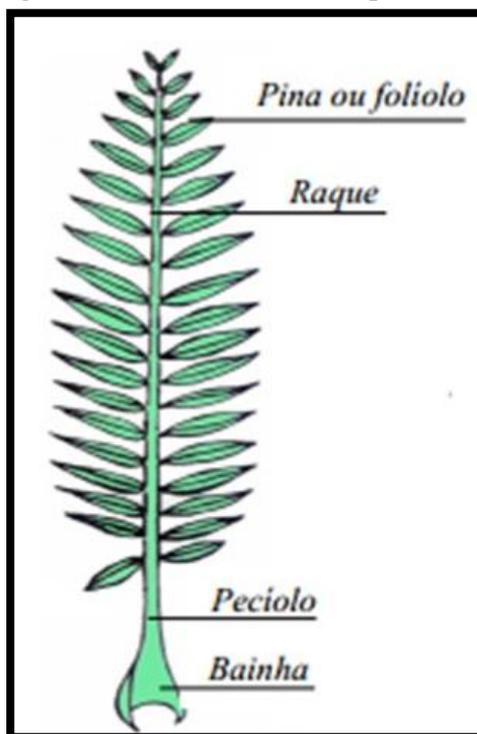
Esta palmeira é encontrada em vários estados brasileiros (Amazônia, Pará, Rondônia, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Tocantins, Goiás, Maranhão, Piauí, Ceará, Bahia e Minas Gerais). Entretanto as maiores concentrações e o uso mais intensivo estão nos estados do Maranhão, Piauí e Tocantins. Estima-se que os babaçuais estão distribuídos por 15 milhões de hectares do território brasileiro [70].

O Babaçu cresce espontaneamente em vários tipos de solo, em climas que variam do semiárido ao tropical e em diversos tipos de vegetação, como nas matas da região amazônica e nos estados centro-oeste. Atinge até 20 metros de altura, suas folhas estão em posição retilínea, com orientação pouco voltada e com frutos drupáceos, contendo sementes oleaginosas comestíveis, elevado número de cocos por cacho (150 a 250) com média de 4 cachos por palmeira [71].

O principal produto do extrativismo do Babaçu são as amêndoas presentes nos frutos, possuindo valor econômico industrial, mas outras partes da palmeira podem ser utilizadas como matéria-prima para diversos fins, por exemplo, as folhas são utilizadas como matéria-prima na fabricação de cestas, cercas, peneiras, gaiolas e outros objetos artesanais, sendo também utilizadas como cobertura de casas e abrigos. O palmito e a seiva são aproveitados na alimentação humana, o caule é geralmente utilizado em estruturas de construções e, quando apodrecido, serve de adubo ou como proposta desse trabalho utilizar os pecíolos como matéria-prima na produção de carvão ativado para o tratamento de efluentes, entre outras aplicações [23, 36, 68, 71].

Não há muitos trabalhos descritos na literatura mostrando a utilização do pecíolo da folha do Babaçu na produção de carvão ativado, apesar dele ser abundante, pode ser utilizado como uma fonte de material renovável e de forma sustentável, além de poder ser obtido a baixo custo, o que agregará valor econômico ao produto, já que é descartado naturalmente pela palmeira. O pecíolo da palmeira Babaçu está representado na Figura 11.

**Figura 11-** Imagem ilustrativa da folha da palmeira Babaçu.



Fonte: Adaptado de Sodré, 2005 [72].

## 2.7 Características do agente ativante hidróxido de potássio

O agente ativante hidróxido de potássio, KOH, é encontrado no estado sólido, na cor branca, pH 14, ponto de ebulição 1320 °C e ponto de fusão 380 °C.

Vários trabalhos comprovam a eficiência da utilização de reagentes alcalinos na produção de carvões ativados, favorecendo a formação de grande área superficial [31, 73-75].

Entre os vários reagentes químicos empregados na ativação química, o KOH é amplamente utilizado, por sua baixa temperatura de ativação e rendimento mais elevado, favorece a formação de uma estrutura microporosa desenvolvida e uma elevada área superficial. A velocidade da reação aumenta com a concentração de KOH e há um aumento correspondente na quantidade de poros formados; no entanto, a concentração de KOH em excesso pode causar reação adicional entre KOH e o átomo de carbono na estrutura microporosa recém-formada, assim, concentrações elevadas de KOH podem destruir a estrutura microporosa, resultando na formação de estrutura com poros alargados; por isso, a quantidade de KOH desempenha um papel fundamental na formação de porosidade do carvão ativado [2, 76-79].

A reação responsável pela formação da estrutura porosa nos materiais carbonáceos impregnados com o agente de ativação KOH é a redução do hidróxido e intercalação de K

metálico na estrutura dos átomos de carbono, desse modo, um aquecimento adicional expulsa o metal da estrutura de carbono desenvolvendo uma estrutura com porosidade elevada e área superficial relativamente grande. A formação da área de superfície, o tamanho e distribuição dos poros, bem como composição elementar do carvão ativado, dependem da concentração de KOH, da temperatura de ativação e do material carbonáceo precursor utilizado [45, 80].

A reação entre o KOH e o carbono do material lignocelulósico ocorre, basicamente, com a redução do KOH a potássio metálico de acordo com a equação (14) [7]:



### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de carvões ativados quimicamente a partir de material lignocelulósico, utilizando como agente ativante o hidróxido de potássio.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Preparação do material lignocelulósico (matéria-prima) obtida da palmeira Babaçu;
- Ativação química da matéria-prima utilizando como agente ativante hidróxido de potássio em diferentes proporções (m/m);
- Caracterização das amostras de carvão ativado empregando as técnicas de análise térmica (TG-DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX);
- Determinar a capacidade de adsorção dos carvões ativados produzidos empregando o corante catiônico azul de metileno em solução aquosa;
- Verificar adequação da isoterma obtida aos modelos de Langmuir e Freundlich;

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

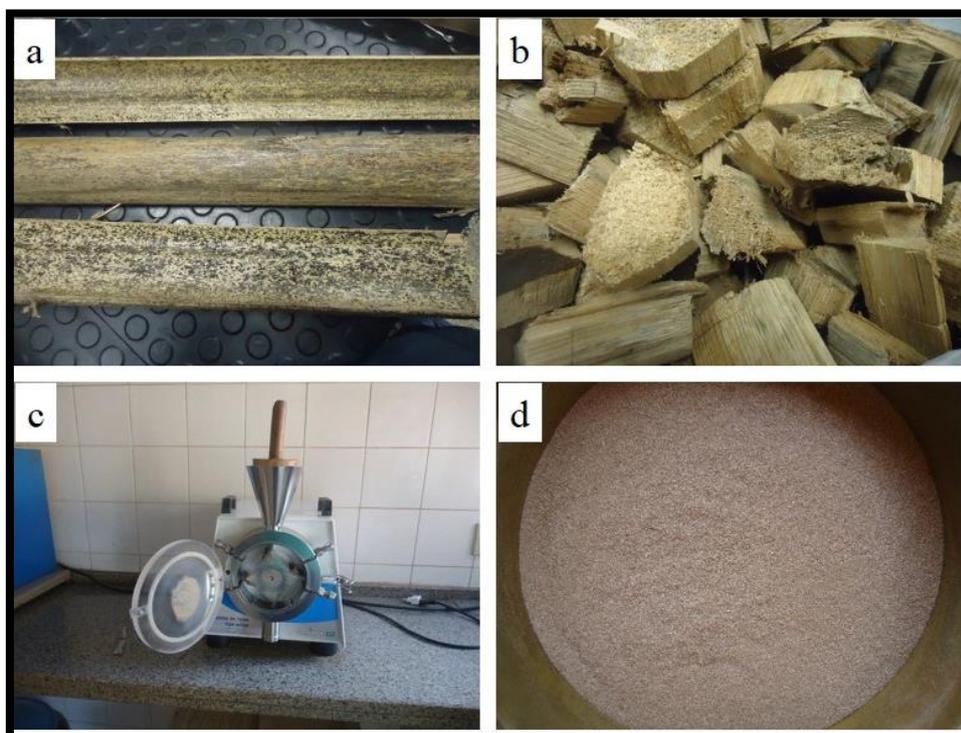
### 4.1 Produção do carvão ativado

#### 4.1.1 Otimização dos processos de obtenção dos carvões ativados utilizando o pecíolo da palmeira Babaçu como matéria prima

O material lignocelulósico utilizado na produção do CA foi o pecíolo da palmeira Babaçu, Figura 12(a), oriunda do município de Coxim no Estado de Mato Grosso do Sul. A matéria-prima, após coletada, passou por um processo de retirada da fibra externa e, o material, sem a parte fibrosa, foi cortado em partes menores, Figura 12(b), e triturado em um moinho de facas (Star FT 50), Figura 12(c). Em seguida, o material foi separado de acordo com o diâmetro em peneiras granulométricas de 0,30 mm (48 mesh) para controle do tamanho das partículas, Figura 12(d).

**Figura 12** - Foto ilustrativa da sequência de preparação da matéria-prima:

- a) pecíolo da palmeira Babaçu; b) pecíolo da palmeira Babaçu sem fibra; c) moinho de facas; d) pecíolo da palmeira Babaçu moído e peneirado.

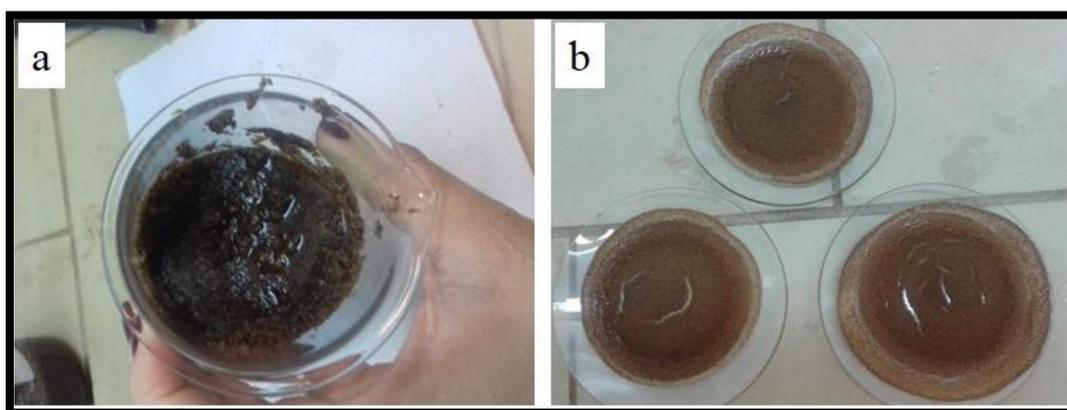


Fonte: Autor, 2016.

#### 4.1.2 Produção do carvão ativado: ativação química e pirólise

As amostras da matéria-prima (pecíolo do Babaçu) foram impregnadas com soluções de hidróxido de potássio (KOH 85 % Vetec), Figura 13(a), obedecendo às seguintes proporções 1:0,5; 1:1; 1:2 e 1:3, de matéria-prima/agente ativante, relação m/m, deixou-se a mistura por 2 horas sob agitação em temperatura ambiente (25°C), para uma melhor homogeneização e, incorporação do agente ativante na matriz carbonácea do precursor. Após a impregnação, as amostras foram mantidas em estufa a 110 °C por um período de 24 horas para eliminação da água adsorvida, Figura 13(b).

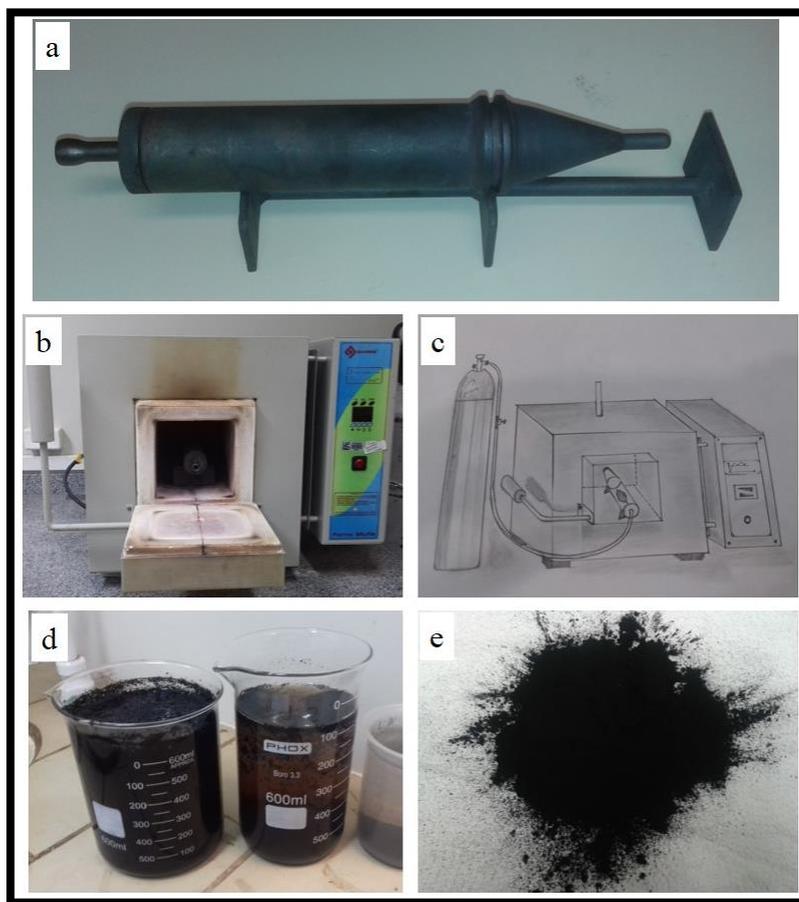
**Figura 13** – Foto ilustrativa da etapa de impregnação: a) matéria-prima impregnada com agente ativante; b) matéria-prima impregnada após secagem.



Fonte: Autor, 2016.

Após a secagem, as amostras impregnadas foram pirolisadas, utilizando, em escala laboratorial, um forno tubular horizontal de aço inoxidável, Figura 14(a), inserido em forno mufla, sob atmosfera de nitrogênio gasoso com vazão de 20 mL min<sup>-1</sup>, Figura 14(b, c), e pirolisado em duas temperaturas 500 e 600 °C durante 3 horas, estas temperaturas utilizadas são temperaturas mais baixas em relação as que são empregadas na produção comercial do carvão ativado, o que diminui o custo energético na produção. Após a pirólise, o material foi lavado com água destilada, Figura 14(d) a temperatura ambiente, até a neutralização da água de lavagem, ou seja, pH próximo de 7. O material depois de lavado foi seco em estufa a 110 °C, por um período de 24 horas, obtendo-se o carvão ativado, Figura 14(e).

**Figura 14** – Foto ilustrativa das etapas de produção do carvão ativado: a) forno tubular; b) forno mufla; c) forno mufla com N<sub>2</sub> gasoso; d) lavagem; e) carvão ativado.



Fonte: Autor, 2016.

As etapas dos processos de ativação e pirólise são mostradas na Tabela 3. Ao analisar a Tabela 3 é possível verificar que com o aumento da proporção do reagente ativante ocorre uma diminuição do rendimento do carvão ativado seco em relação a matéria-prima seca.

**Tabela 3-** Etapas dos processos de ativação e pirólise para produção de carvão ativado.

Nomenclatura	Proporção (Babaçu/KOH) (m/m)	Temperatura de ativação (°C)	Tempo de ativação (minutos)	Rendimento (%)
CA 1:0,5	1:0,5	500	180	53,9
CA 1:1	1:1	500	180	22,3
CA 1:2	1:2	500	180	12,6
CA 1:3	1:3	500	180	12,5
CA 1:0,5	1:0,5	600	180	41,1
CA 1:1	1:1	600	180	24,1
CA 1:2	1:2	600	180	14,4
CA 1:3	1:3	600	180	12,2

## 4.2 Caracterização dos carvões ativados

### 4.2.1 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)

Termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) da matéria-prima *in natura* e das amostras dos carvões ativados foram obtidas em uma termobalança modelo SDT 2960 da TA Instruments, com sensibilidade de 0,1  $\mu\text{g}$ , usando atmosfera de ar com gás de purga utilizando vazão de 100  $\text{mL min}^{-1}$ . A razão de aquecimento adotada foi de 20  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , empregando massas de amostra entre 3,0 e 5,0 mg. Cadinho de  $\alpha$ -alumina, faixa de aquecimento empregada para as análises entre 30 a 1000  $^{\circ}\text{C}$ .

### 4.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDX)

Os óxidos metálicos presentes nas cinzas das amostras de carvões ativados e também na matéria-prima *in natura* foram determinados por um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X, usando um aparelho EDX-720 (Shimadzu). O equipamento EDX está representado na Figura 15.

**Figura 15** - Foto ilustrativa do Espectrômetro de energia dispersiva de raios-X EDX-720 (Shimadzu).



Fonte: Autor, LabCat-UFBA, 2016.

### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia superficial dos materiais foi estudada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Jeol, JSM-6610LV, com voltagem de aceleração de 10,0 kV e distância de foco entre 9 e 10 mm. A faixa de magnificação utilizada, durante a análise, foi de 300x e 3.000x. Antes de proceder às análises, as amostras foram fixadas em fita de carbono e passaram por um processo de metalização por ouro, a fim de se obter condutividade elétrica superficial da amostra. O equipamento MEV está representado na Figura 16.

**Figura 16** - Foto ilustrativa do Microscópio eletrônico de varredura Jeol, JSM-6610LV.



Fonte: Autor, LabCat-UFBA, 2016.

#### 4.2.4 Caracterização textural

As propriedades texturais dos carvões foram analisadas por adsorção e dessorção de nitrogênio a  $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , utilizando o equipamento ASAP 2020 da Micromeritics, numa faixa de pressão relativa de  $10^{-7}$  a  $0,99\text{ P/P}_0$ . Antes das análises, todas as amostras foram degaseificadas a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 10h em  $0,5\mu\text{m Hg}$  de vácuo. A área superficial específica foi avaliada pelo método de Brunauer, Emmett, Teller (BET), usando os dados de adsorção na faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,3. A área superficial dos microporos foi calculada utilizando a equação de Dubinin-Astakhov (DA). As distribuições de tamanho de poro, calculadas usando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), aplicando um software fornecido pela Micromeritics usando o modelo de poros em fenda (slit-shaped) para cálculo dos diferentes tamanhos de poro. O equipamento Porosímetro, ASAP, está representado na Figura 17.

**Figura 17** - Foto ilustrativa do Porosímetro, ASAP 2020 da Micromeritics.



Fonte: Autor, LabCat-UFBA, 2016.

#### 4.2.5 Estudo dos grupos de superfície por Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As amostras de carvões ativados e matéria-prima *in natura* foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), em um aparelho JASCO FT/IR - 4100, com faixa espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 40 scans. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr. O equipamento FT-IR está representado na Figura 18.

**Figura 18** - Foto ilustrativa do Espectrômetro JASCO FT/IR - 4100.

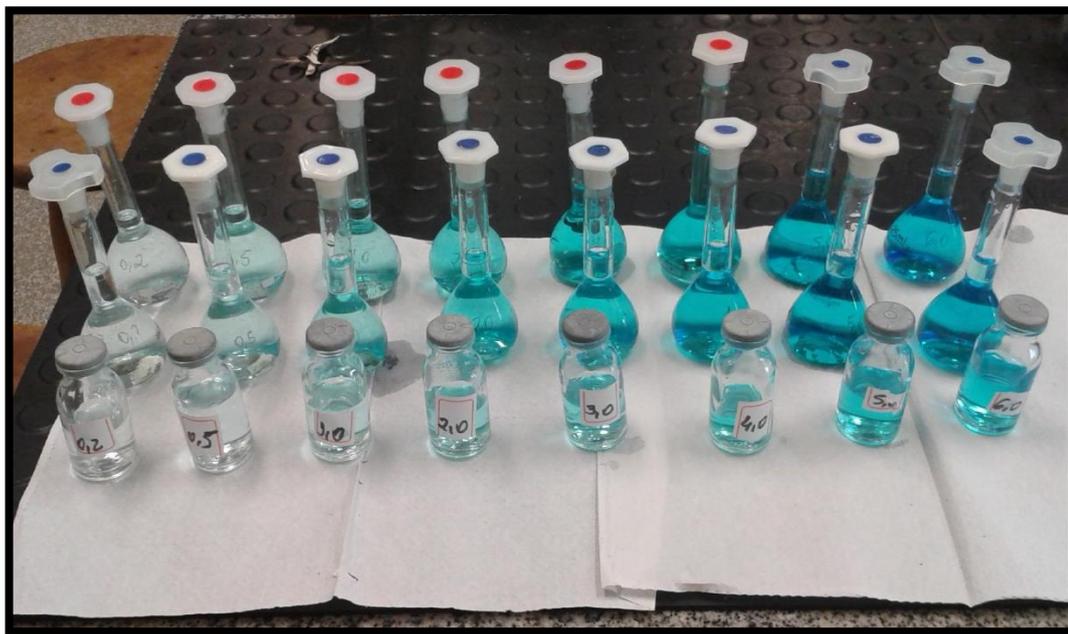


Fonte: Autor, GOA-UFGD, 2016.

#### 4.2.6 Isotermas de Adsorção empregando o corante catiônico azul de metileno

Para o estudo da capacidade de adsorção do corante azul de metileno sobre os carvões ativados; preparou-se uma solução padrão estoque do corante catiônico azul de metileno, na concentração de 1000,0  $\text{mg L}^{-1}$ , para construção da curva analítica de calibração (curva padrão) no intervalo de 0,0 - 6,40  $\text{mg L}^{-1}$  (Figura 19).

**Figura 19** – Foto ilustrativa das soluções do corante azul de metileno utilizadas para a construção da curva de calibração.



Fonte: Autor, 2016.

Na obtenção das isotermas de adsorção em fase líquida, 10,0 mg das amostras de carvão ativado foram deixadas em contato com 5,00 mL das soluções do corante azul de metileno em diferentes concentrações, sendo estas estipuladas entre 40,0 e 930,0 mg L<sup>-1</sup>, com pH 5, e preparadas a partir da diluição da solução estoque em água destilada antes de cada teste de adsorção.

Os testes foram realizados em erlenmeyer de 250 mL, cobertos com papel alumínio, para evitar a fotodegradação do azul de metileno, em mesa agitadora Shaker, Figura 20, sob agitação constante de 126 rpm a temperatura ambiente, 25 °C, por um período de 2 horas.

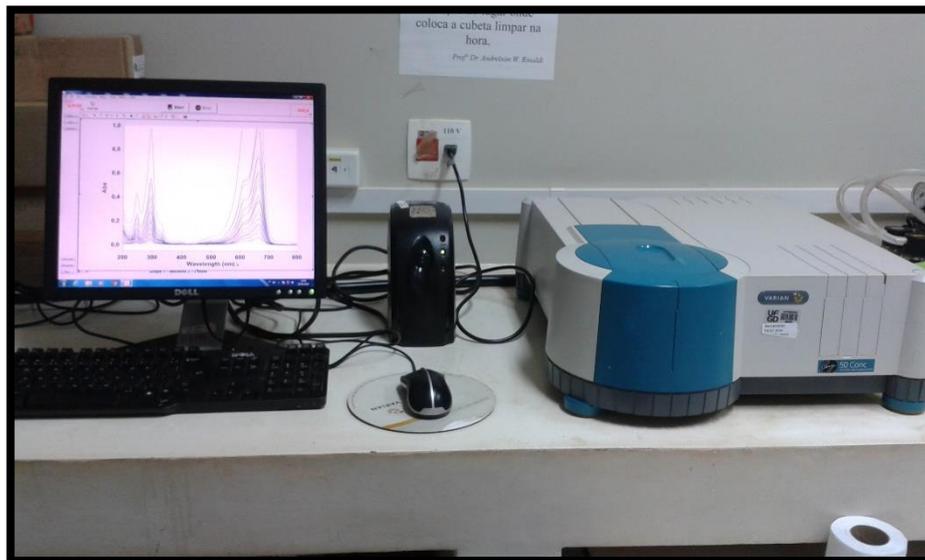
Em seguida, o material foi centrifugado, e a concentração remanescente do adsorvato, corante azul de metileno, foi determinada por um espectrofotômetro UV-Vis (Cary-50), Figura 21, no comprimento de onda máximo de absorbância de 664 nm.

**Figura 20** – Foto ilustrativa dos testes de adsorção do carvão ativado com o corante azul de metileno empregando a agitadora Shaker.



Fonte: Autor, 2016.

**Figura 21** – Foto ilustrativa do Espectrofotômetro UV-Vis modelo Varian Cary-50.



Fonte: Autor, LECA-UFGD, 2016.

A quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente  $Q_{eq}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) foi calculada utilizando a equação (15):

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (15)$$

Em que  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) representa a concentração inicial do adsorvato;

$C_{eq}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) representa a concentração no equilíbrio do adsorvato;

$V$  (L) corresponde ao volume do adsorvato;

$m$  (g) representa a massa do material adsorvente.

Os resultados obtidos no processo de adsorção foram ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich [51, 63].

#### 4.2.6.1 Modelo de Langmuir

A equação (16) descreve o comportamento da isoterma de Langmuir.

$$Q_{eq} = \frac{a \cdot b \cdot C_{eq}}{(1 + b \cdot C_{eq})} \quad (16)$$

Em que  $Q_{eq}$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) para uma dada concentração do adsorvato,  $a$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  a concentração do adsorvato, após ter atingido o equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), e  $b$  é a constante de Langmuir [51].

#### 4.2.6.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich pode ser descrito pela equação 17.

$$Q_{eq} = K \cdot C_{eq}^{(1/n)} \quad (17)$$

Em que  $Q_{eq}$  é a quantidade adsorvida,  $C_{eq}$  a concentração de equilíbrio, e  $K$  e  $1/n$  são as constantes de Freundlich.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)

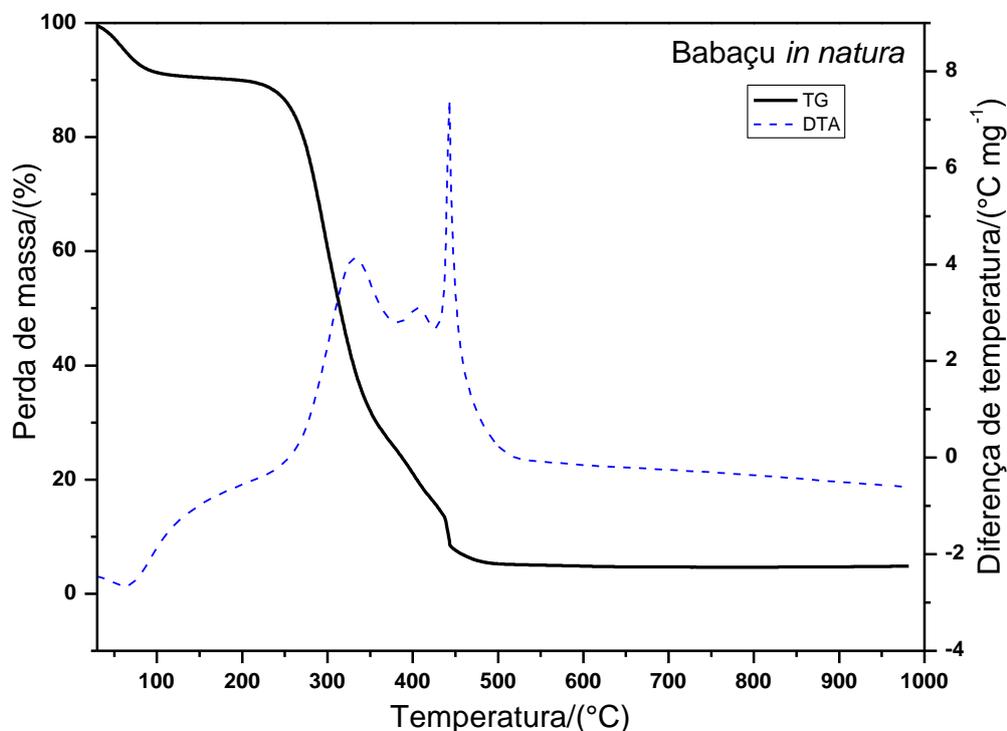
A análise TG-DTA, em atmosfera oxidante da matéria-prima para os CAs teve como objetivo avaliar o comportamento térmico, bem como obter o teor de cinzas.

#### 5.1.1 Análise TG-DTA da matéria-prima *in natura*, pecíolo da palmeira Babaçu

A análise TG-DTA da matéria-prima *in natura*, pecíolo da palmeira Babaçu, foi obtida sob atmosfera oxidante (ar) (Figura 22). Tal processo foi utilizado para estabelecer a estabilidade térmica, teor de água adsorvida e teor de cinzas produzidos pela matéria-prima *in natura*.

Ao analisar as curvas TG-DTA da matéria-prima *in natura*, Figura 22, observa-se, inicialmente, uma pequena perda de massa na curva TG em temperatura próxima a 100 °C, a qual pode ser atribuída à água adsorvida na superfície do material com perda de 9,0 % de massa na TG sinalizada por um pequeno evento endotérmico na curva DTA em 64 °C. A partir da eliminação de água adsorvida a decomposição térmica da matéria-prima *in natura* ocorre em três etapas principais. Essas etapas de decomposição são referentes a decomposição da celulose, hemicelulose e lignina, de modo que entre 200 a 260 °C ocorre a degradação da hemicelulose, enquanto a degradação da celulose ocorre no intervalo de 240-350 °C. No caso da lignina, mais estável termicamente, sua decomposição térmica ocorre sobreposta com as perdas de massa dos componentes anteriores, de tal modo que se torna difícil de determinar o início da decomposição térmica, sendo somente possível atribuir que essa decomposição ocorre na faixa de 280-500 °C [79-81]. Assim é possível definir, qualitativamente na Figura 22, que o segundo e o terceiro picos em 236 e 442 °C respectivamente, na curva DTA, com perda de massa de 79 % (TG) estão associados a decomposição térmica da hemicelulose e celulose. A última etapa, com perda de massa de 7% (TG) e pico exotérmico em 442 °C na curva DTA pode ser atribuído à decomposição térmica da celulose e lignina. Por fim, observa-se que acima de 490 °C o material é termicamente estável com produção de 5% de resíduo referente ao teor de cinzas produzido.

**Figura 22** - Curvas TG-DTA da matéria-prima *in natura*, pecíolo do Babaçu, obtidas sob atmosfera oxidante de ar com vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  com razão de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e utilizando cadinho de  $\alpha$ -alumina.

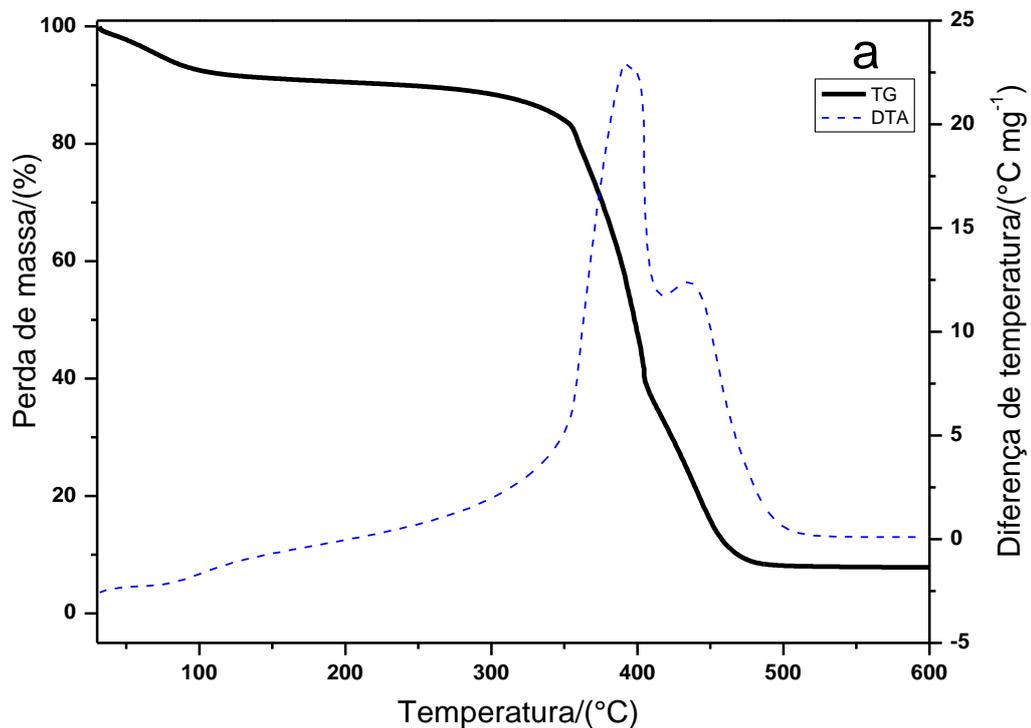


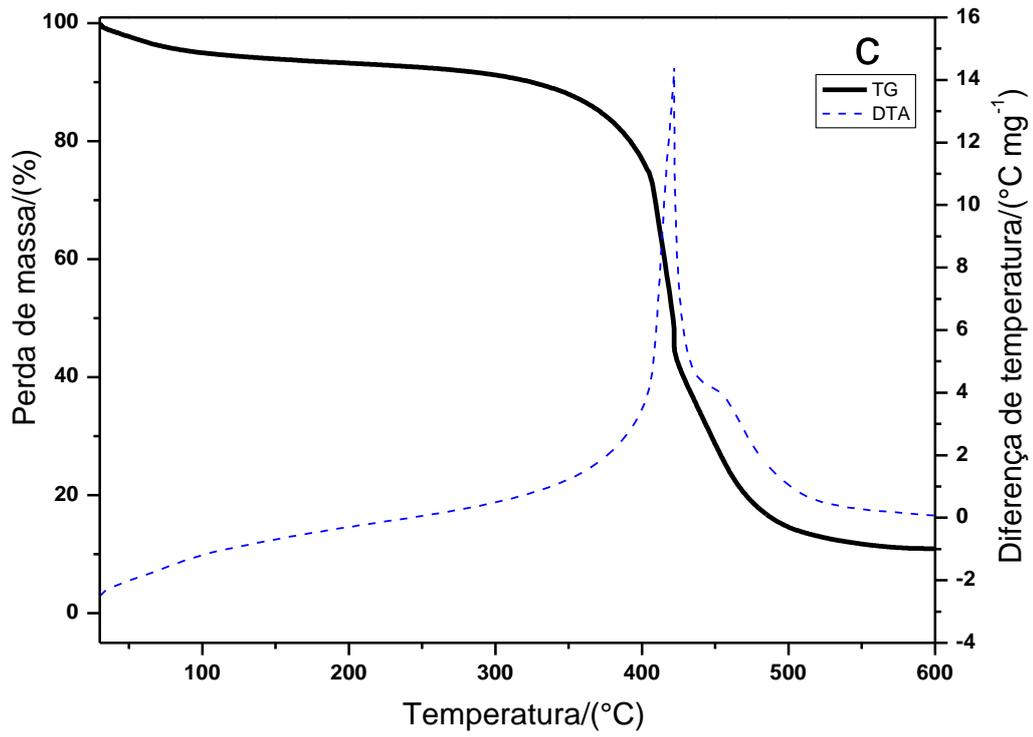
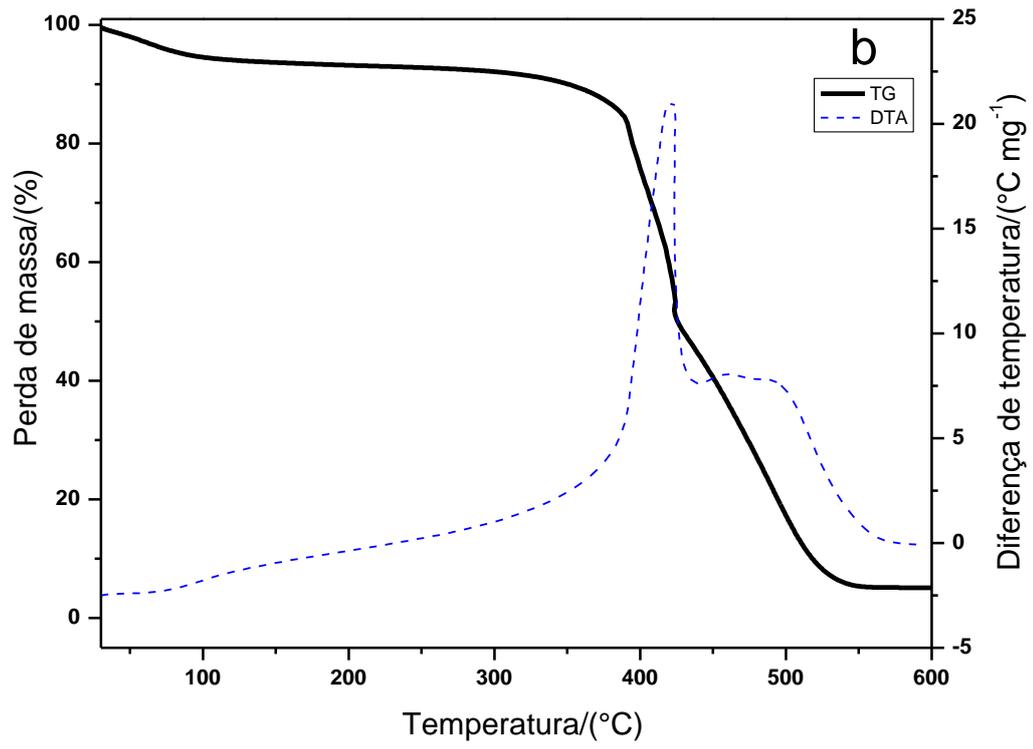
### 5.1.2 Análise TG-DTA dos carvões ativados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$

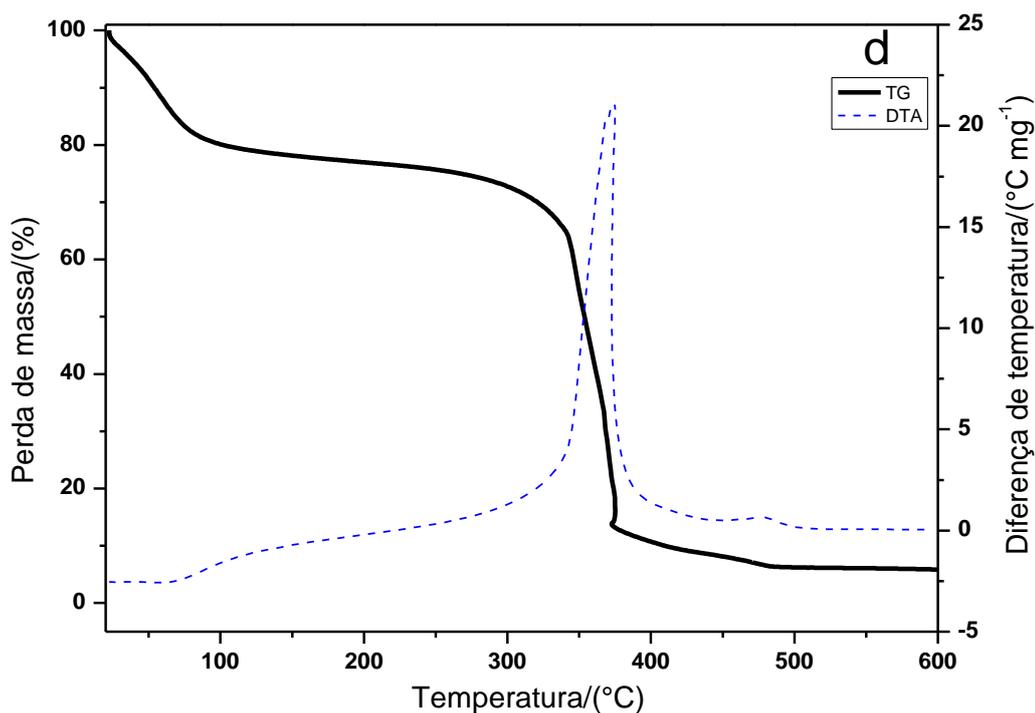
As análises TG-DTA, em atmosfera oxidante de ar, para as amostras de CAs são mostradas na Figura 23, essas curvas mostram o comportamento térmico dos carvões ativados produzidos a uma temperatura de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ao analisar as curvas TG-DTA dos carvões ativados 1:0,5; 1:1; 1:2 e 1:3, (Figura 23), nota-se um comportamento térmico semelhante entre as amostras em análise. Verifica-se que a primeira perda de massa, de aproximadamente 7 % para as amostras 1:0,5; 1:1 e 1:2 e 20 % para a amostra 1:3 (TG), ocorre próximo a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  atribuída à perda de água adsorvida sinalizada por evento endotérmico na curva DTA em torno de  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . A segunda etapa de perda de massa para os CAs, as quais ocorrem entre  $320$  e  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  são mais acentuadas, com pico exotérmico na curva DTA entre  $370$  e  $490 \text{ }^\circ\text{C}$  devido a decomposição térmica dos grupos de superfície seguida da oxidação da matriz carbonácea, levando à formação de um resíduo final de 6,5 %, 4,7 %, 10,0 % e 5,7 %, para os carvões 1:0,5; 1:1; 1:2 e 1:3, respectivamente. Em relação ao teor de cinzas determinado para as amostras de carvões ativados é considerado relativamente baixo, já que a matéria-prima utilizada possui compostos inorgânicos presentes em sua composição. Assim, esses teores de cinza por ser considerados

baixos não prejudicará a capacidade de adsorção dos CAs. A partir das curvas TG-DTA dos carvões ativados, é possível observar que estes possuem estabilidade térmica semelhantes, sendo assim fica evidente que a proporção de agente ativante utilizado não influenciou diretamente o comportamento térmico dos CAs, sendo assim sugere-se que os grupos de superfície presentes nos CAs são semelhantes em função do comportamento térmico.

**Figura 13** - Curvas TG-DTA dos carvões ativados produzidos a 500 °C, sob atmosfera oxidante de ar com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>, razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>, cadinho de  $\alpha$ -alumina; a) CA 1:0,5; b) CA 1:1; c) CA 1:2 e d) CA 1:3.







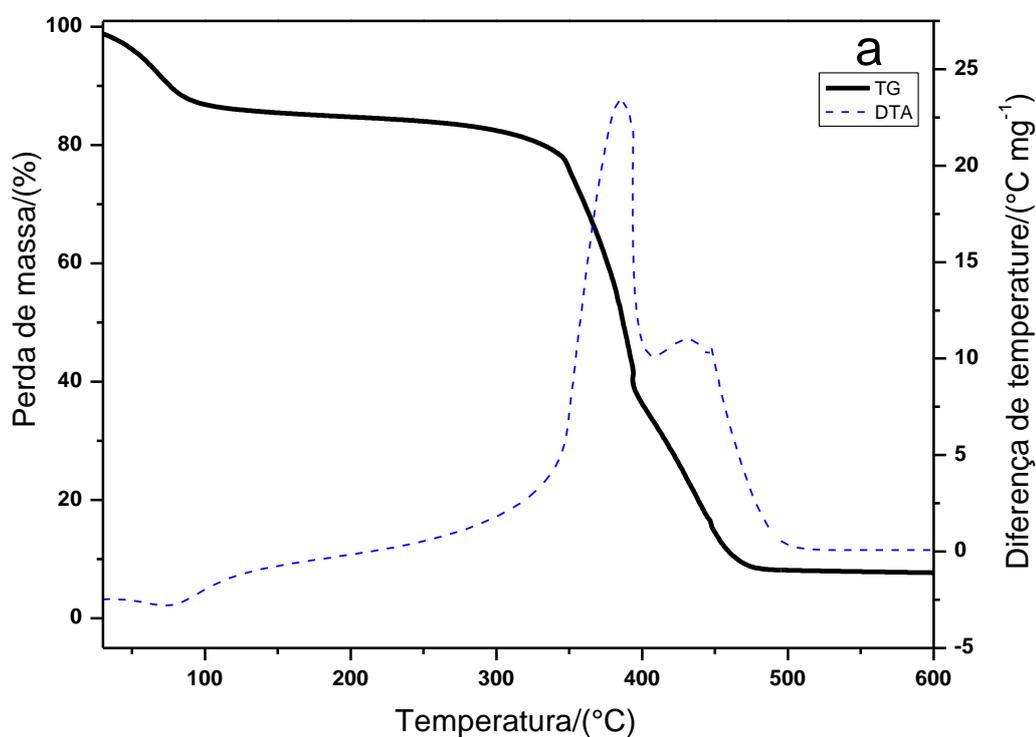
### 5.1.3 Análise TG-DTA dos carvões ativados a 600 °C

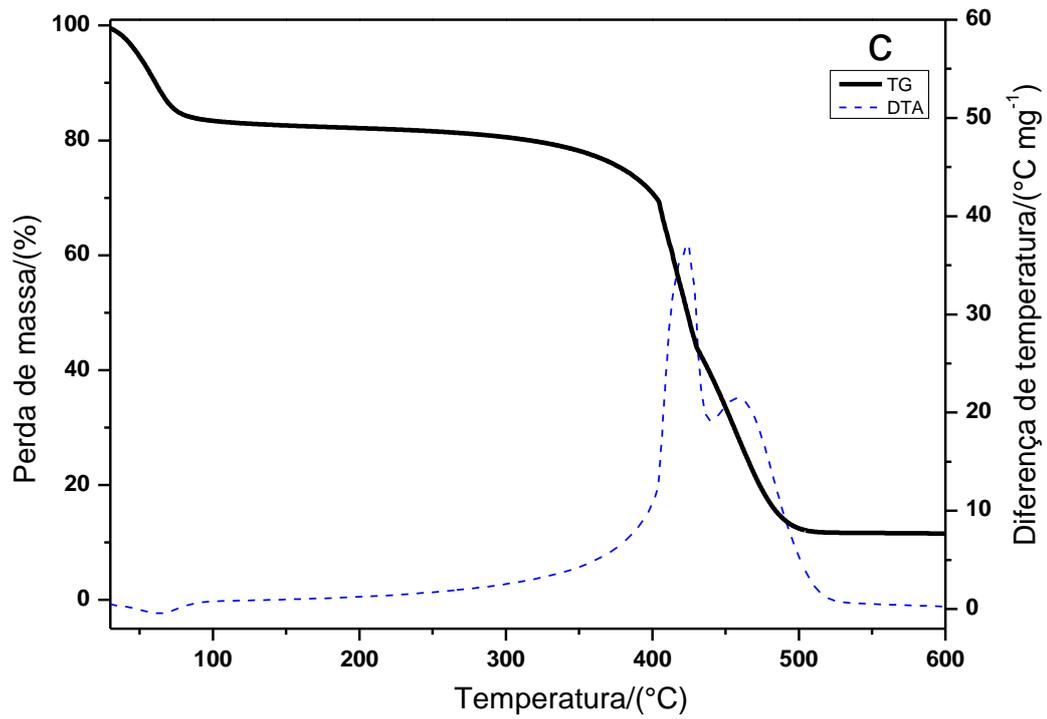
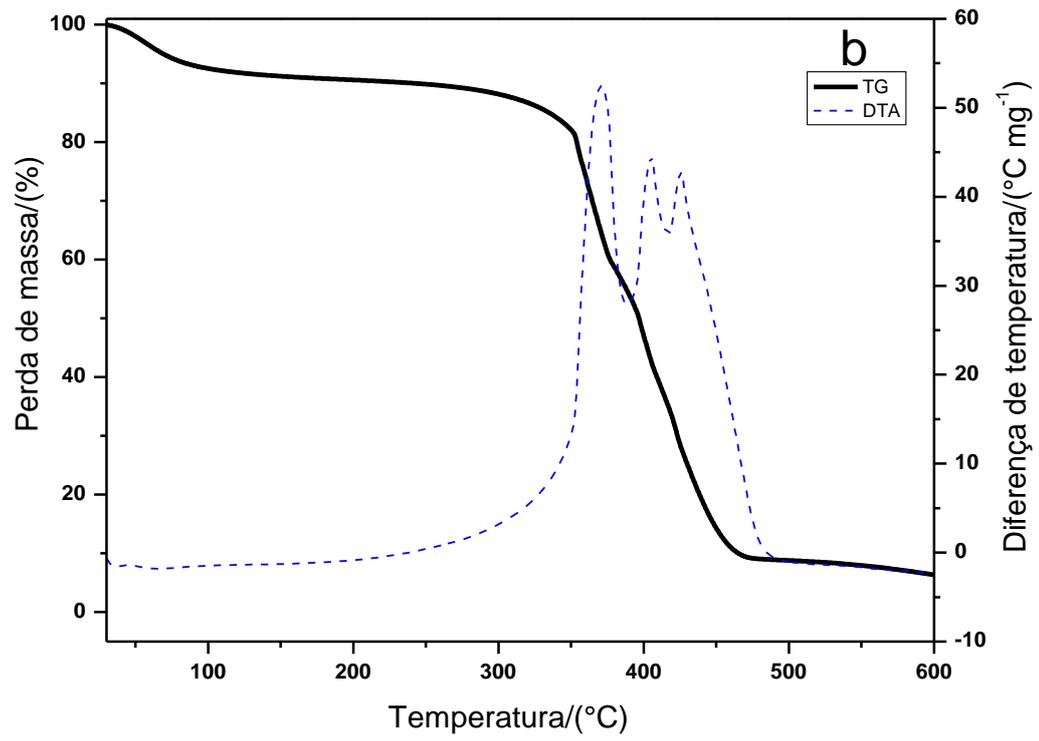
As curvas TG-DTA das amostras de carvão ativado 1:0,5; 1:1; 1:2 e 1:3, produzidos a 600 °C, (Figura 24, a-d), foram obtidas sob atmosfera oxidante de ar. As perdas de massa são representadas por duas etapas principais. A partir das curvas TG, observa-se que a primeira etapa de perda de massa para todas as amostras está em torno de 80 e 90 °C, o que corresponde a 10 %, 14 %, 16 % e 17 % de perda de massa para as amostras 1:0,5, 1:1, 1:2 e 1:3 respectivamente, representa a perda de água adsorvida na superfície do material, sendo sinalizados por picos endotérmicos na DTA em torno de 60 a 76 °C. A segunda perda de massa, na qual é mais significativa, as quais ocorrem entre 330 a 360 °C e correspondem a 70 %; 77 %; 67 % e 64 % de perda de massa na (TG), para os carvões ativados 1:0,5, 1:1, 1:2 e 1:3, respectivamente, sinalizadas por picos exotérmicos na DTA em torno de 370 a 438 °C, corresponde a decomposição térmica dos grupos superficiais formados durante o processo de ativação, assim como a oxidação da matriz carbonácea, levando à formação de resíduo estável com teor de cinzas de 8,7 %; 7,7 %; 7,2 % e 8,0 % para os carvões ativados obtidos a 600 °C, respectivamente, tendo a estabilidade térmica alcançada em torno de 470 a 530 °C.

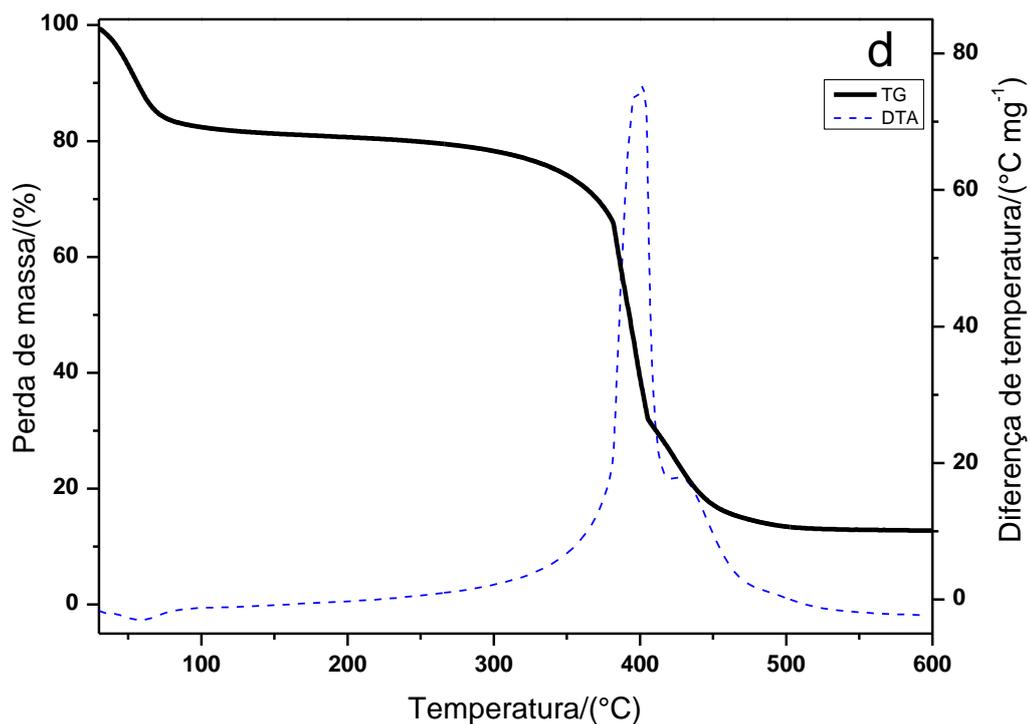
O resíduo final não apresenta grande variação entre as amostras em análise, sendo considerados relativamente baixos, já que a matéria-prima utilizada possui em sua composição compostos inorgânicos. Assim, esses teores de cinza por ser considerados baixos não prejudicará a capacidade de adsorção dos CAs, podendo ser considerados bons adsorventes. A

semelhança de estabilidades térmicas observada nas curvas TG-DTA para os carvões ativados evidencia que a proporção de agente ativante utilizado não influenciou diretamente no comportamento térmico, bem como na formação do teor de cinzas. Além do mais, é possível sugerir que os grupos de superfície dos CAs são semelhantes em função desse comportamento térmico.

**Figura 24** - Curvas TG-DTA dos carvões ativados produzidos a 600 °C, sob atmosfera oxidante de ar vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> e cadinho de  $\alpha$ -alumina; a) CA 1:0,5; b) CA 1:1; c) CA 1:2 e d) CA 1:3.







A partir das curvas TG-DTA das amostras de carvões ativados a 500 e 600 °C pode-se observar que as amostras de carvão ativado têm perfis de decomposição semelhantes nas curvas TG, com picos exotérmicos intensos nas curvas DTA relacionados com a decomposição térmica dos grupos de superfícies seguida da matriz carbonácea, de modo que as últimas etapas de perda de massa, que ocorrem sobrepostas, levam à formação de cinzas. Em adição, são apresentados na Tabela 4 dados de EDX relacionados a composição elementar dos óxidos metálicos que compõem o resíduo final (cinzas) para os carvões ativados e matéria-prima *in natura*.

**Tabela 4 -** Determinação elementar dos óxidos metálicos utilizando a técnica EDX para a matéria-prima *in natura* e carvões ativados obtidos a 500 e 600 °C.

<b>Amostras</b>	% CaO	% SiO <sub>2</sub>	% K <sub>2</sub> O	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% MnO	% ZnO	% CuO	% SO <sub>3</sub>	% PtO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	% NiO	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Cl
<b>Matéria-prima <i>in natura</i></b>	12,2	60,6	22,7	0,96	0,97	0,44	0,28	0,95	-	-	-	-	-	0,07	-	0,75
<b>CA 1:0,5 500 °C</b>	36,7	36,4	15,8	5,04	3,62	1,10	0,39	0,92	0,06	-	-	-	-	-	-	-
<b>CA 1:1 500 °C</b>	24,9	56,5	3,06	5,89	4,43	0,99	0,37	2,30	-	-	1,15	0,22	0,26	-	-	-
<b>CA 1:2 500 °C</b>	31,6	47,4	1,88	2,58	1,72	0,53	0,18	1,80	-	11,6	0,57	0,16	-	-	-	-
<b>CA 1:3 500 °C</b>	28,5	36,2	6,78	8,10	1,32	0,29	0,12	2,27	-	14,5	1,32	-	0,59	-	-	-
<b>CA 1:0,5 600 °C</b>	41,8	25,2	22,7	4,76	2,13	0,62	0,32	1,68	-	-	0,86	-	-	-	-	-
<b>CA 1:1 600 °C</b>	44,1	24,1	23,8	3,33	2,08	0,57	0,30	1,84	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>CA 1:2 600 °C</b>	31,2	42,9	6,21	2,62	1,75	0,46	0,18	1,43	-	12,3	-	0,16	-	-	-	0,84
<b>CA 1:3 600 °C</b>	28,0	46,3	2,04	5,90	1,66	0,34	0,18	3,82	-	10,8	-	-	0,52	-	-	0,42

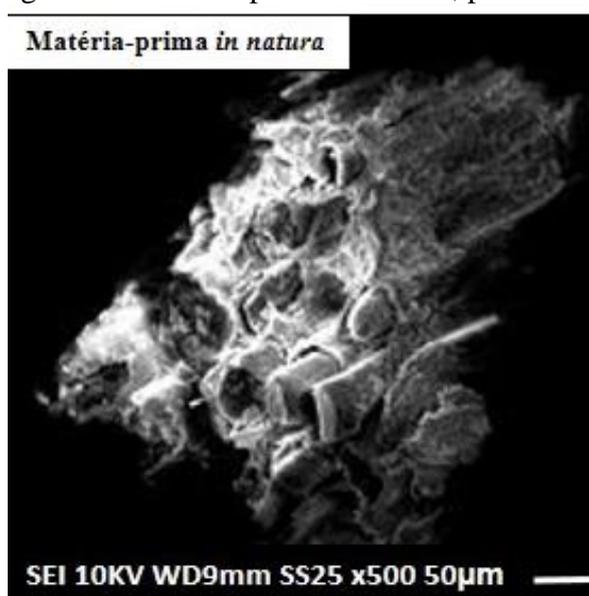
## 5.2 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica utilizando a MEV para a amostra *in natura* (Figura 25) e para as amostras de carvões ativados (Figura 26) foram feitas com o intuito de analisar a superfície do material e comparar as diferenças morfológicas decorridas no processo de ativação.

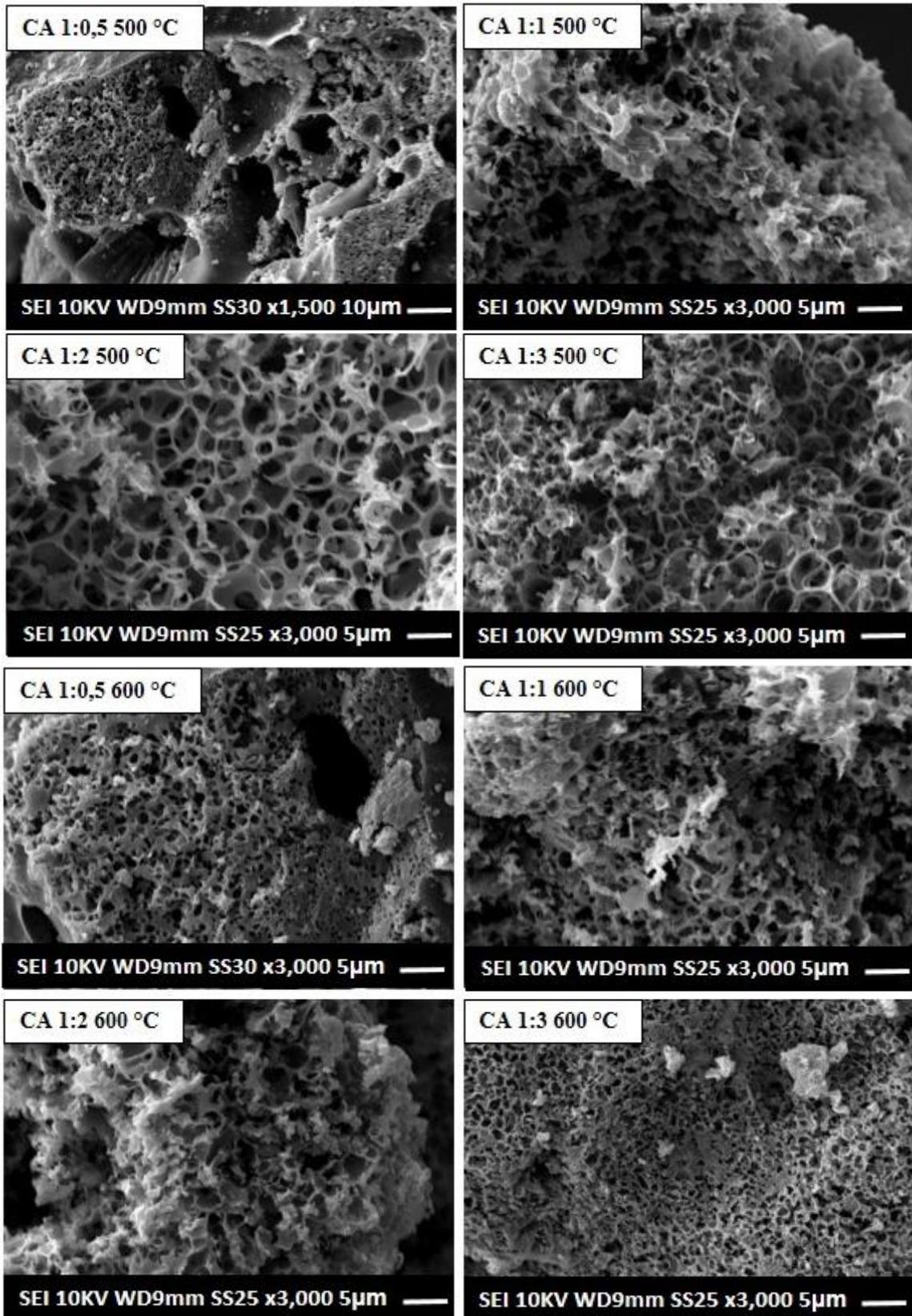
Após o processo de ativação pode-se observar a partir das micrografias que as amostras de CAs apresentam uma superfície com morfologia aparentemente diferente quando comparada a da matéria-prima *in natura*. As micrografias para matéria prima permitem visualizar uma estrutura, a qual mostra uma estrutura sem poros aparentes. Enquanto que para as amostras de CAs (1:0,5; 1:1; 1:2 e 1:3 produzidos a 500 e 600 °C) é possível visualizar uma superfície irregular com o desenvolvimento de estrutura superficial com alta porosidade.

A partir das micrografias fica evidente a mudança morfológica da superfície dos CAs, quando comparadas as micrografias da matéria-prima, sendo possível comprovar a eficiência do agente de ativação na formação da estrutura porosa dos CAs. Além do mais, é possível também sugerir que as mudanças morfológicas ocorridas na superfície dos carvões ativados estão relacionadas com as reações químicas ocorridas entre o material precursor e o agente de ativação em função dos orgânicos voláteis e gases leves que são liberados durante o processo de ativação e pirólise, que antes obstruíam os poros.

**Figura 25** - Micrografia da matéria-prima *in natura*, pecíolo da palmeira Babaçu.



**Figura 26** - Micrografias das amostras de carvões ativados produzidos a 500 e 600 °C utilizando KOH como agente ativante.



### 5.3 Caracterização textural - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio

#### 5.3.1 Área superficial

A análise da propriedade textural dos carvões ativados inclui: a determinação da área superficial, volume dos poros e a distribuição do tamanho dos poros. A Figura 27(a, b) representa as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso a  $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dos carvões ativados produzidos nas temperaturas de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nas respectivas proporções de matéria prima/agente ativante de 1:0,5; 1:1; 1:2 e 1:3.

Todas as amostras de carvões ativados apresentaram isotermas, segundo classificação da IUPAC, semelhantes a do tipo I. Essas características são atribuídas para adsorventes com poros extremamente pequenos (diâmetros inferiores a  $2\text{nm}$ ), estrutura predominantemente microporosa.

Segundo Guan-Sajonz H e colaboradores [82], quando um sólido contém microporos, os campos potenciais de força das paredes de poros vizinhos sobrepõem-se causando um aumento na energia de interação entre as paredes porosas do sólido e as moléculas do gás. Isso resulta em um aumento na adsorção, especialmente em baixas pressões relativas ( $P/P_0$ ), devido à incapacidade do reduzido diâmetro dos microporos ( $< 2\text{ nm}$ ) em acomodar um maior número de moléculas do gás. A adsorção em maiores pressões relativa é pequena e tende a estabilizar-se. Por isso, a isoterma do tipo I é caracterizada por um patamar que segue quase paralelo ao eixo de pressão relativa.

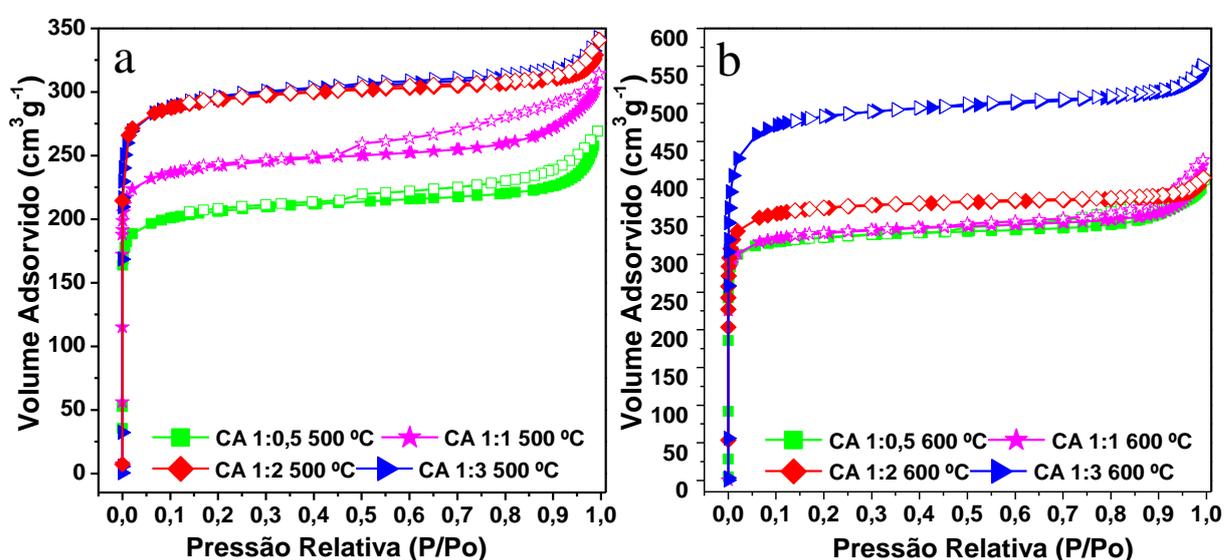
O fenômeno de histerese, observado nas isotermas dos carvões ativados do tipo H4, pode indicar a presença predominante de poros estreitos em forma de cunhas e cone segundo a IUPAC. Este fenômeno pode ser observado somente para os carvões ativados 1:0,5 e 1:1 obtidos a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ou seja, nos carvões com baixas concentrações do agente ativante. Segundo a literatura, a histerese, característica de meso e macroporos, também pode ocorrer nas isotermas para materiais microporosos devido ao fenômeno de condensação do nitrogênio nos poros em pressão relativamente altas. No entanto, para os CAs 1:0,5 e 1:1 ( $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) pode-se afirmar que esses adsorventes são predominantemente microporosos, mas com uma pequena contribuição de mesoporos, pois a região de histerese das isotermas é estreita [56].

Em relação ao volume gasoso de nitrogênio adsorvido pelos CAs, esse tem correlação com o aumento da proporção de agente ativante, bem como com o aumento da temperatura empregado na obtenção desses adsorventes.

A área superficial determinada pelo método BET para os CAs são altas ( $718 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a  $1712 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), podendo ser considerado, em função de sua área superficial, um bom adsorvente, pois os carvões ativados comerciais típicos possuem áreas superficiais superiores a  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [83].

De acordo com os resultados de área superficial das amostras, destacam-se os valores para as amostras produzidas a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  na proporção de 1:2 com área superficial de  $1277 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e 1:3 com  $1712 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  de área superficial.

**Figura 27** - Isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  a  $-196,15 \text{ }^\circ\text{C}$  dos carvões ativados a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (a) e  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (b). Os símbolos preenchidos representam a adsorção e não preenchidos a dessorção.

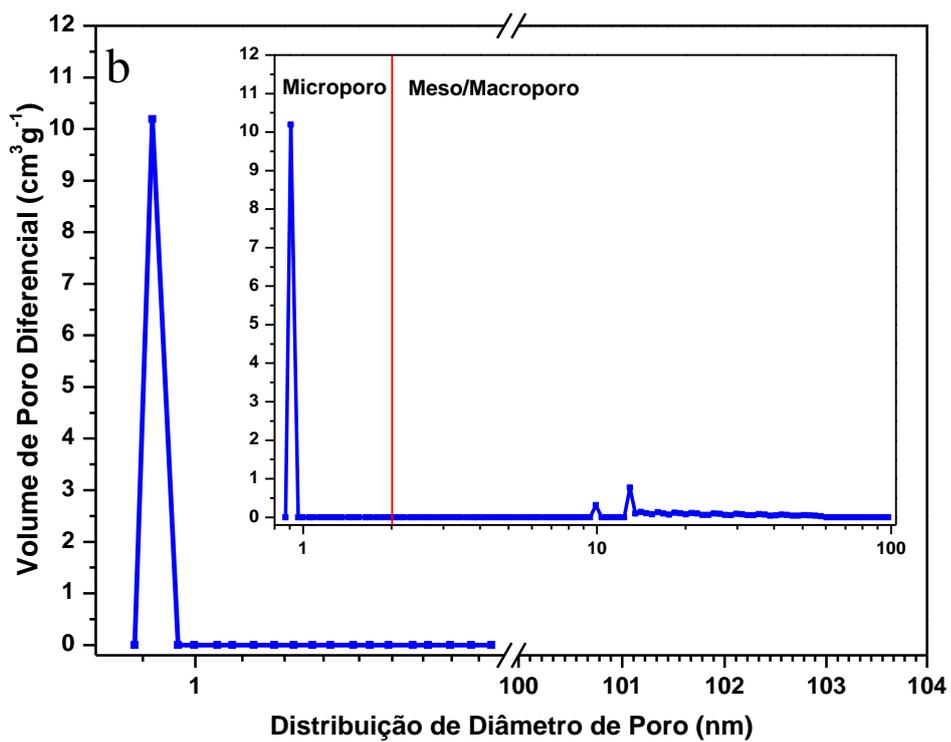
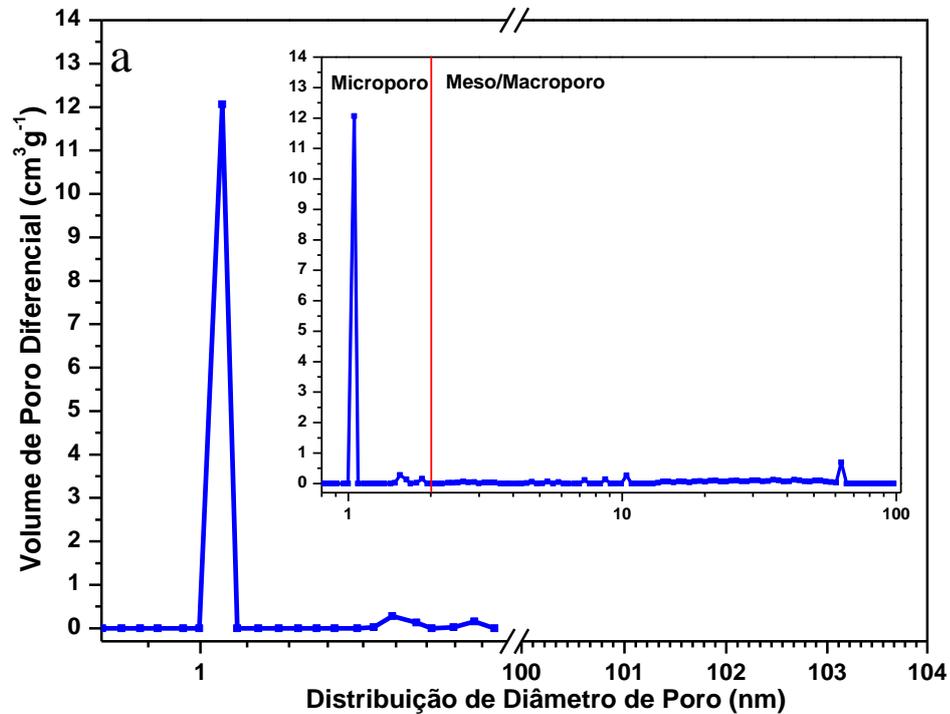


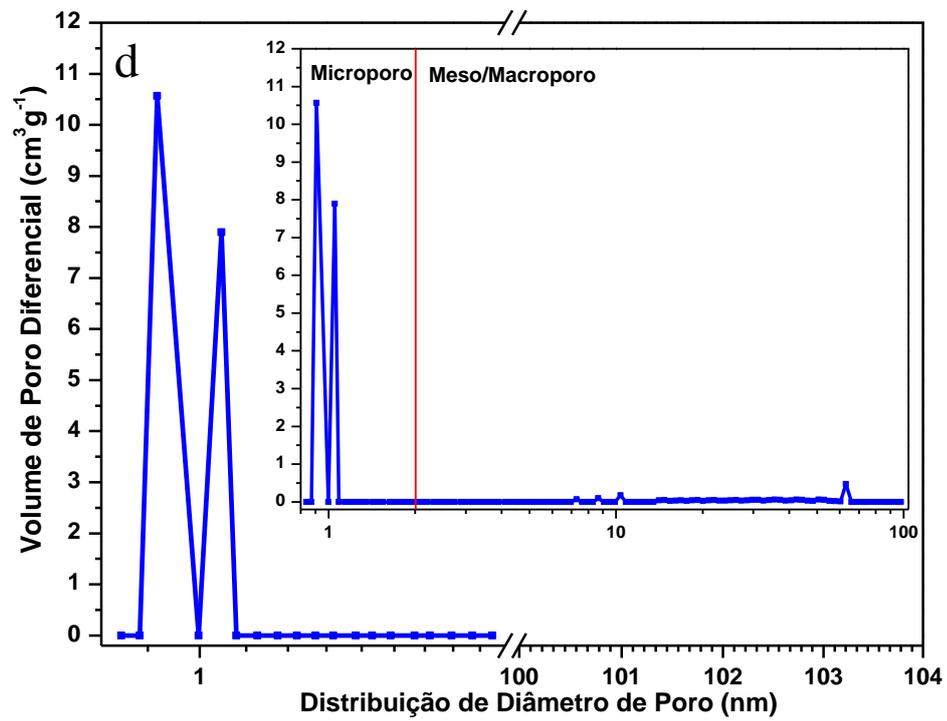
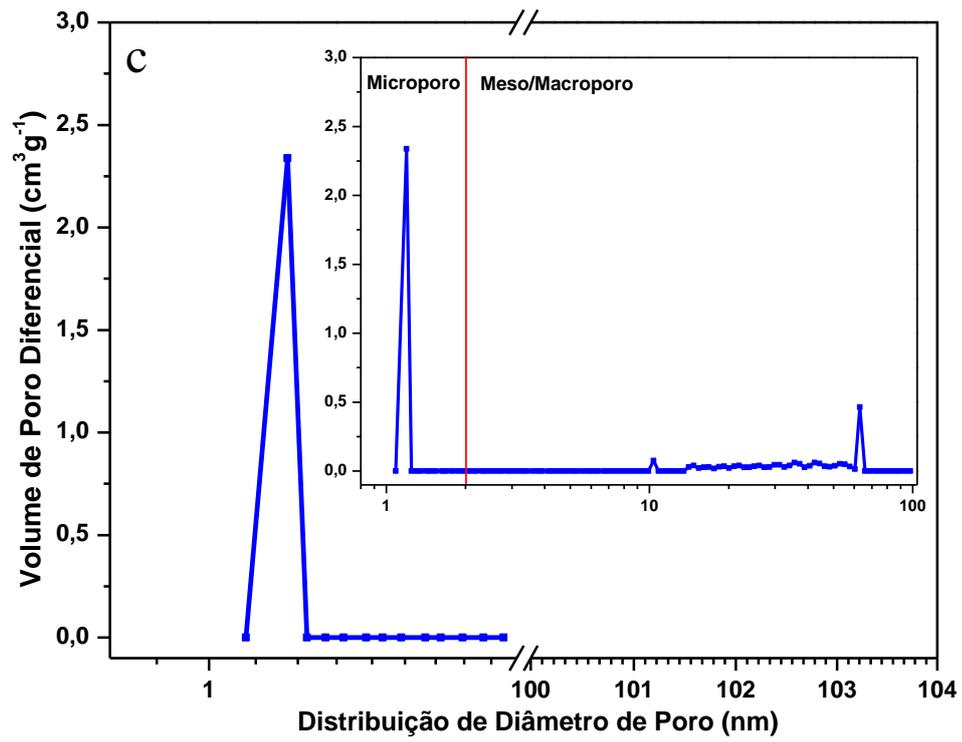
### 5.3.2 Determinação da distribuição e diâmetro de poros

A Figura 28 mostra a distribuição e diâmetro dos poros para as amostras dos carvões ativados a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto a Figura 29 mostra a distribuição e diâmetro dos poros para as amostras dos carvões ativados a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , calculados usando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Essas figuras mostram que a estrutura predominante dos carvões ativados é constituída por microporos, diâmetros inferiores a  $2 \text{ nm}$ , região favorável à alta capacidade de adsorção de gases ou moléculas orgânicas com pequenas dimensões. Além do mais, a Figura menor no interior das Figuras 28 e 29 mostram a região de  $0$  a  $100 \text{ nm}$  de distribuição e diâmetro de poros,

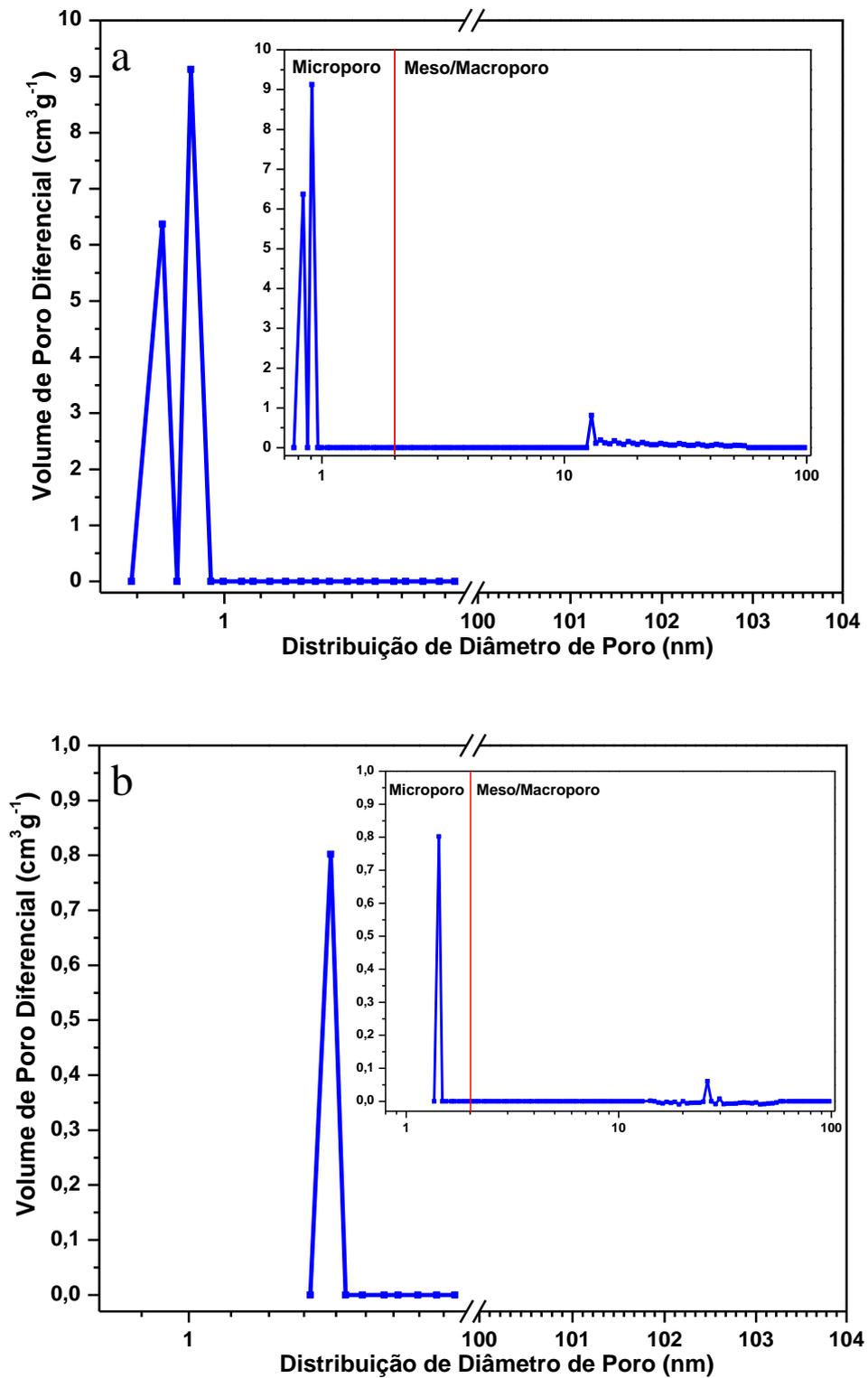
de modo que fica evidente que para todas as amostras de CAs a predominância dos poros é majoritariamente microporosa.

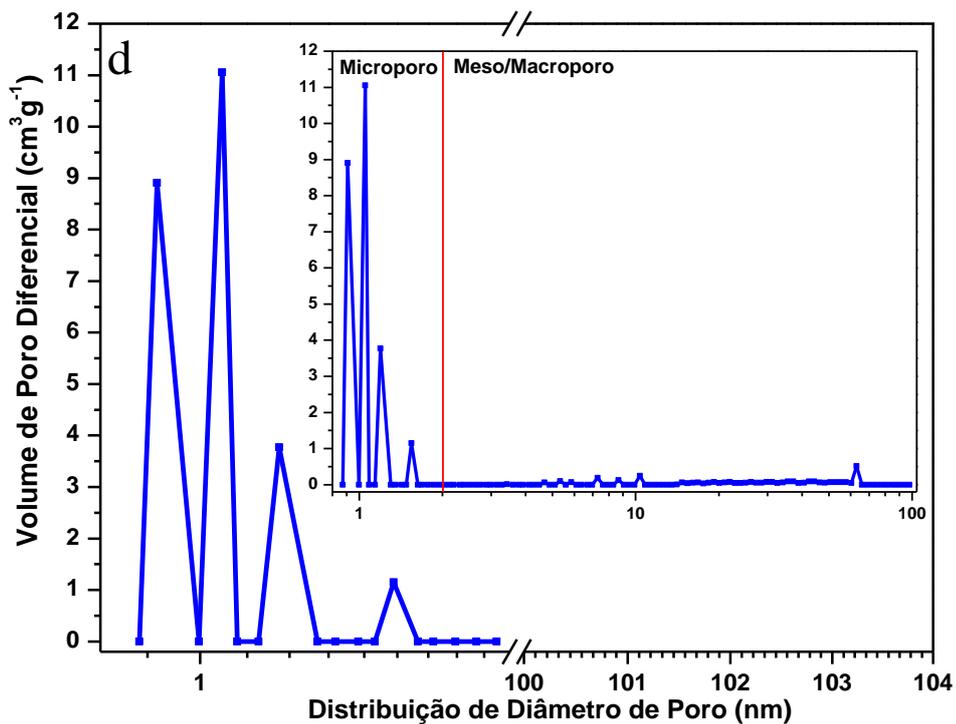
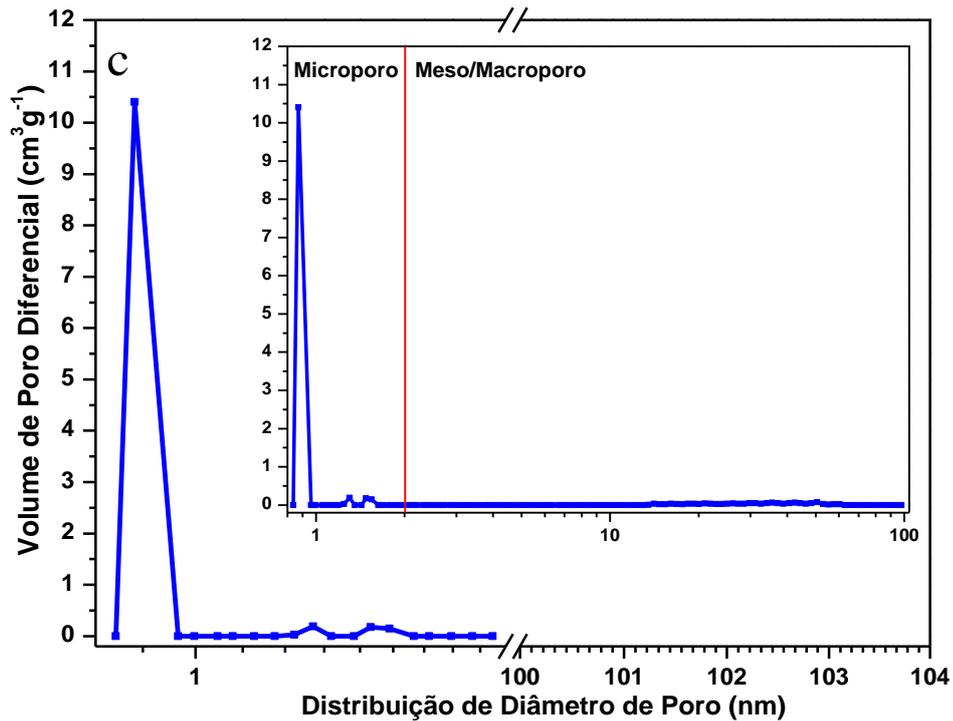
**Figura 28** - Distribuição e diâmetro de poros dos carvões ativados a 500 °C:  
a) CA 1:0,5; b) CA 1:1; c) CA 1:2 e d) CA 1:3.





**Figura 29** - Distribuição e diâmetro de poros para os carvões ativados a 600 °C:  
a) CA 1:0,5; b) CA 1:1; c) CA 1:2 e d) CA 1:3.





Os resultados, obtidos a partir da adsorção e dessorção de nitrogênio, confirmam o aumento da área superficial do carvão ativado em função do aumento da temperatura e proporção de agente ativante (KOH) empregado na obtenção dos CAs, é possível verificar que com o aumento de 100 °C na temperatura de pirólise ocorre um aumento considerável da área superficial BET, sendo de 435  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , quando comparamos as proporções 1:2 e 1:3 a 600 °C, o

que não acontece quando comparamos as proporções 1:2 e 1:3 a 500 °C, no qual ocorre apenas um pequeno aumento na área superficial BET, sendo de 8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. A área de superfície total dos carvões ativados foram obtidas, utilizando o método BET, e a área superficial de microporos foram obtidas, utilizando o método de Dubinin-Astakhov (DA). Esses dados estão apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5** - Propriedades texturais das amostras dos carvões ativados: área de superfície, área microporosa e volume de poros.

<b>Amostras</b>	<b>S<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>S<sub>mic</sub></b> <b>(m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>total</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
CA 1:0,5 500 °C	718	1054	0,3983
CA 1:1 500 °C	855	1250	0,4631
CA 1:2 500 °C	1035	1301	0,5037
CA 1:3 500 °C	1043	1341	0,5139
CA 1:0,5 600 °C	1139	1478	0,5944
CA 1:1 600 °C	1158	1469	0,6333
CA 1:2 600 °C	1277	1515	0,6052
CA 1:3 600 °C	1712	1923	0,8354

**S<sub>BET</sub>**, área de superfície calculada pela equação BET em P / P<sub>0</sub> = 0,05-0,3.

**S<sub>mic</sub>**, área de superfície calculada pelo método Dubinin-Astakhov.

**V<sub>total</sub>**, volume de poros total estimado a partir da quantidade de adsorção em P / P<sub>0</sub> = 0,98.

#### 5.4 Estudo dos grupos de superfície por Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

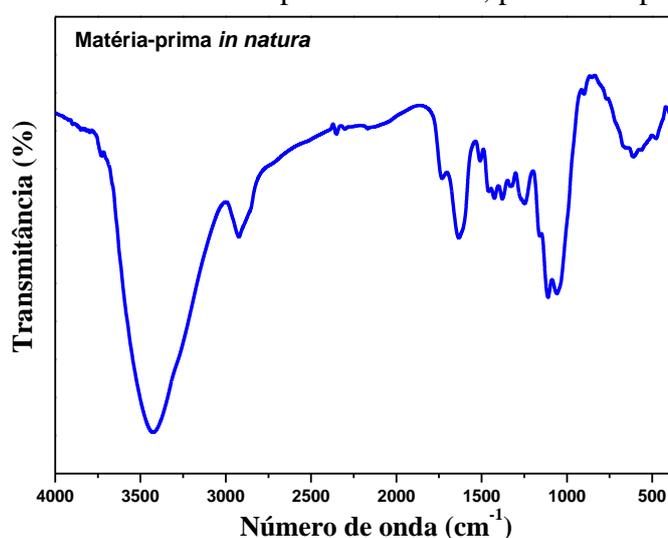
Os espectros de FT-IR para a matéria-prima *in natura* e para as amostras de carvões ativados a 500 e a 600 °C são mostrados nas Figuras 30, e 31, respectivamente. A partir desses espectros é possível obter informações relevantes sobre os grupos funcionais presentes na superfície do material, uma vez que esses grupos influenciam diretamente a capacidade de adsorção por determinado tipo de adsorvato.

No espectro de FT-IR para a matéria-prima *in natura*, Figura 30, é possível verificar que as principais bandas foram observadas em 3424 cm<sup>-1</sup> atribuída aos grupos O-H, proveniente da água adsorvida na superfície do material, enquanto a banda localizada em 2923 cm<sup>-1</sup>, corresponde ao estiramento assimétrico de C-H devido aos grupos alifáticos (CH<sub>2</sub> da celulose e hemicelulose). A banda localizada em 1635 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a C=C de anel aromático, característico de materiais carbonáceos, enquanto a banda em 1732 cm<sup>-1</sup> pode ser

correspondente ao estiramento C=O conjugado. A banda em  $1243\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída às vibrações C-O de ésteres, éteres ou grupos fenóis presentes na superfície da matéria-prima, os quais estão na matriz celulósica [84].

As bandas na região de  $1109$  e  $1052\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas, provavelmente, ao estiramento do grupo C-O da lignina, celulose e hemicelulose ou aos estiramentos C-O-C da celulose e hemicelulose. Também foi observada uma banda na região de  $610\text{ cm}^{-1}$ , que pode estar associada ao estiramento C-C [85].

**Figura 30** - Espectro no FT-IR da matéria-prima *in natura*, pecíolo da palmeira Babaçu.



Os espectros das amostras de carvões ativadas a  $500$  e  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Figura 31, apresentaram bandas de absorção com intensidades semelhantes entre as amostras, mas diferentes quando comparadas ao espectro da matéria-prima. Para os CAs, a banda larga de absorção em aproximadamente  $3500\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de estiramento dos grupos O-H devido à água adsorvida na superfície do material [84, 86]. Enquanto, as bandas largas entre  $3670$  e  $2979\text{ cm}^{-1}$  podem indicar a presença de grupos de superfície, tais como o fenol e ácidos carboxílicos. Estas bandas são devido ao estiramento dos grupos O-H, geralmente associadas a estiramentos dos grupos O-H devido os ácidos carboxílicos [84].

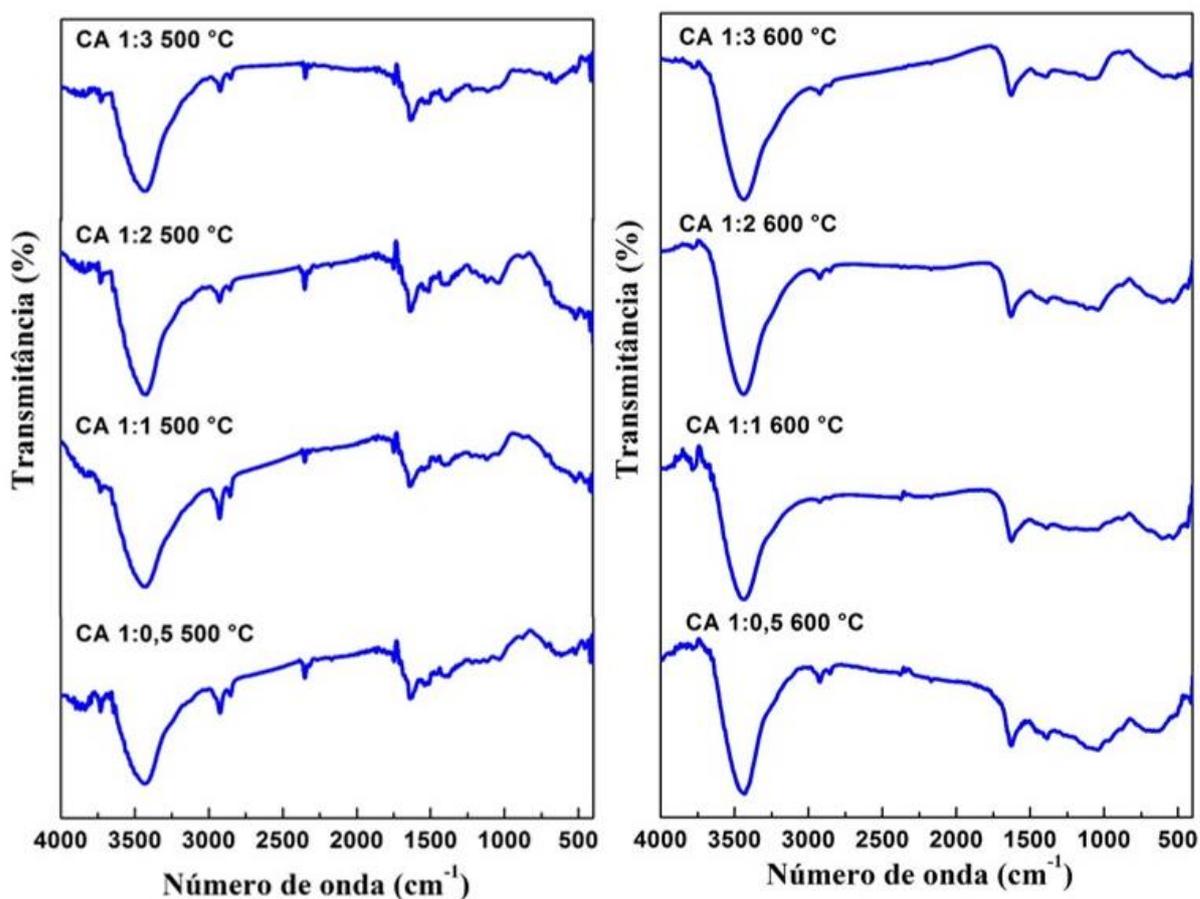
A permanência das bandas associadas ao estiramento C-H, localizadas entre  $2853$  e  $2960\text{ cm}^{-1}$ , pode indicar o caráter alifático. Assim, é possível sugerir possível conversão da estrutura carbônica alifática para aromática devido ao surgimento dessas bandas em aproximadamente  $1640\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos C=C de aromáticos. Outras evidências de aromatização das amostras ocorridas nos carvões ativados podem ser evidenciadas a partir das vibrações de derivados do benzeno, C-H, que originam bandas em aproximadamente

$660\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em torno de  $1380\text{ cm}^{-1}$  devido aos estiramentos C–O de grupos carboxilas [84, 85].

Além do mais, é possível notar a ausência de bandas de acoplamento entre  $1800$  e  $1900\text{ cm}^{-1}$  (C=O e C-O-C), as quais são referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos de anidridos derivados de ácidos carboxílicos, que normalmente aparecem separadas por  $60\text{ cm}^{-1}$ , descartando-se a possibilidade de grupos anidridos sobre a superfície dos CAs. Bandas de estiramento C=O que aparecem normalmente entre  $1550$ - $1680\text{ cm}^{-1}$  para os grupos de superfície cetona podem estar sobrepostas na mesma região de ácidos carboxílicos e lactonas [84]. No entanto, bandas de pequena intensidade, próximas a  $1630\text{ cm}^{-1}$ , podem ser atribuídas aos grupos lactônicos [85].

A partir dos espectros obtidos para amostras de CAs, sugere-se que o grupo funcional aldeído não está presente na superfície do material, devido à ausência do duplete de Fermi, que ocorre na região entre  $2738$  a  $2820\text{ cm}^{-1}$ . Por fim, a banda larga entre  $1000$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada ao estiramento dos grupos C-O devido aos grupos funcionais de éteres, lactonas ou fenóis [84].

**Figura 31** - Espectros de FT-IR para as amostras dos carvões ativados a  $500$  e  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

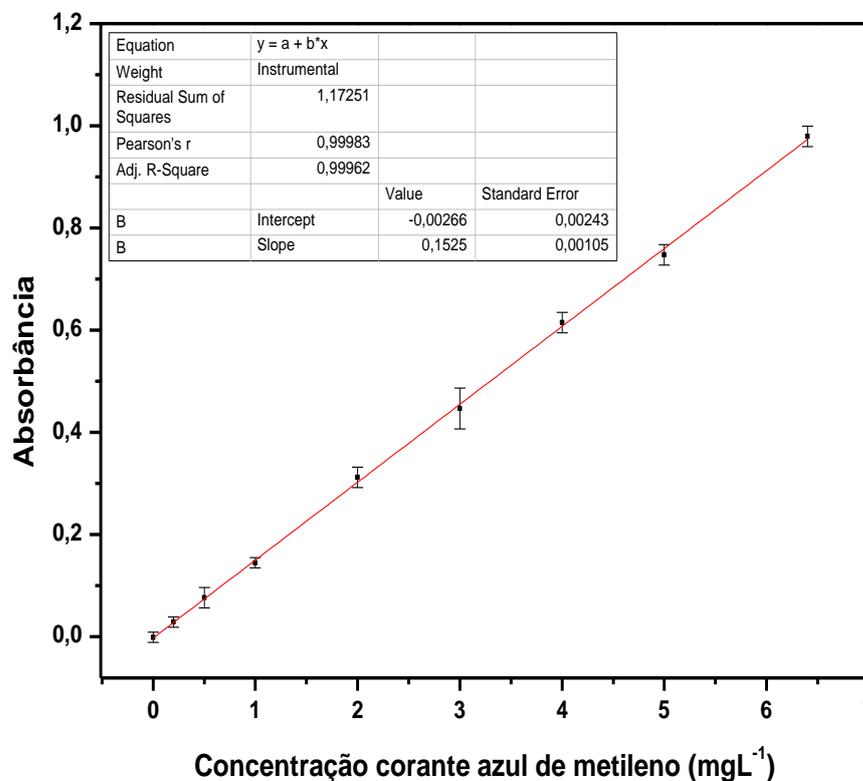


## 5.5 Isotermas de adsorção para os carvões ativados empregando o corante azul de metileno como adsorvato

As isotermas de adsorção mostram a relação entre a substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente. Além disso, estas isotermas indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá as substâncias presentes e se o processo requerido pode ser obtido, bem como determinar a capacidade máxima de adsorção do material em estudo.

Portanto, para o ensaio de adsorção foi preparada solução estoque, com água destilada, de azul de metileno na concentração de 1000,0 mg L<sup>-1</sup>. As soluções utilizadas foram nas concentrações de 40,0 a 930,0 mg L<sup>-1</sup>. Construiu-se uma curva de calibração para o corante azul de metileno, Figura 32, no intervalo linear de 0,0 – 6,40 mg L<sup>-1</sup>, para determinar a concentração resultante do adsorvato depois de atingir o equilíbrio quando colocado em contato com as amostras de carvões ativados.

**Figura 32** - Curva de calibração para o azul de metileno no intervalo linear de 0,0-6,40 mg L<sup>-1</sup>.



O comportamento de cada adsorvente foi avaliado, utilizando a equação 15, em que  $C_i$  é a concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_{eq}$  é a concentração do azul de metileno remanescente em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $Q_{eq}$  representando a quantidade adsorvida por grama de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $v$  é o volume da solução (L) e  $m$  (g) a massa de adsorvente utilizada. Este teste foi realizado com o objetivo de determinar a capacidade de adsorção dos adsorventes (CAs) utilizando o corante catiônico azul de metileno [64].

Os ensaios foram realizados seguindo os padrões de concentração dentro da faixa de leitura do equipamento com o experimento conduzido em temperatura controlada de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Os resultados obtidos na adsorção do corante azul de metileno podem ser observados na Tabela 6, a qual apresenta a quantidade de material adsorvido por grama de carvão utilizado ( $Q_{eq}$ ). Essa relação ( $Q_{eq}$ ) foi utilizada para a “confecção” das isotermas de adsorção do material.

**Tabela 6** - Resultados da capacidade máxima de adsorção do azul de metileno, para os carvões ativados.

<b>Amostras a <math>500\text{ }^\circ\text{C}</math></b>	<b>Capacidade máxima adsortiva (<math>Q_{eq}</math>) (corante azul de metileno) (<math>\text{mg g}^{-1}</math>)</b>	<b>Amostras a <math>600\text{ }^\circ\text{C}</math></b>	<b>Capacidade máxima adsortiva (<math>Q_{eq}</math>) (corante azul de metileno) (<math>\text{mg g}^{-1}</math>)</b>
CA 1:0,5	26,1	CA 1:0,5	121,9
CA 1:1	35,8	CA 1:1	207,4
CA 1:2	58,6	CA 1:2	214,8
CA 1:3	127,9	CA 1:3	462,8

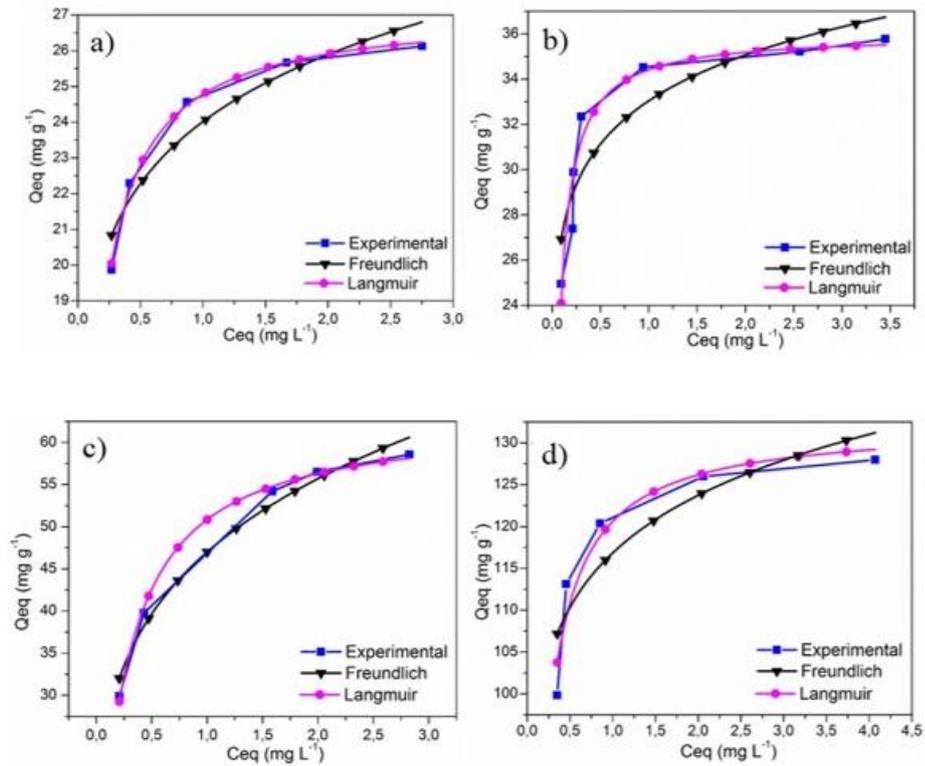
$Q_{eq}$  = quantidade de azul de metileno adsorvida por unidade de massa do adsorvente.

As isotermas de adsorção para os CAs empregando o azul de metileno são mostradas na Figura 33 e Figura 34, que correlacionam a quantidade de azul de metileno adsorvido por unidade de massa do adsorvente ( $Q_{eq}$ ) com a concentração de azul de metileno remanescente nas soluções ( $C_{eq}$ ).

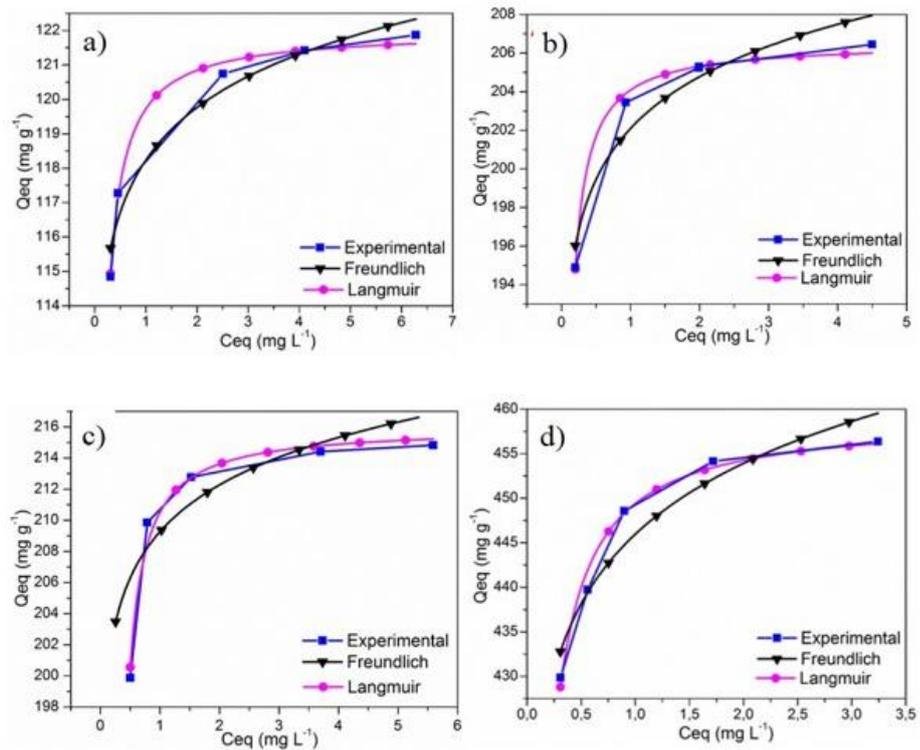
Os resultados obtidos para os carvões ativados apresentaram são satisfatórios, comprovando a potencialidade do uso dos CAs como adsorventes alternativos para a remoção de substâncias orgânicas dissolvidas em meio aquoso.

Além disso, o estudo realizado possibilitou determinar a capacidade máxima de adsorção para os CAs em relação ao adsorvato orgânico azul de metileno.

**Figura 33** - Isotermas de adsorção para carvões ativados a 500 °C empregando o corante azul de metileno. a) CA 1:0,5; b) CA 1:1; c) CA 1:2 e d) CA 1:3.



**Figura 34** - Isotermas de adsorção para carvões ativados a 600 °C empregando o azul de metileno. a) CA 1:0,5; b) CA 1:1; c) CA 1:2 e d) CA 1:3.



A maior adsorção para o azul de metileno foi obtida para a amostra de carvão na proporção de 1:3 produzido a 600 °C, sendo a capacidade máxima de adsorção de 462,8 mg g<sup>-1</sup>. Nesse caso, a característica intrínseca está relacionada à área superficial total e ao maior volume de microporos da amostra.

A amostra de carvão ativado na proporção de 1:0,5 na temperatura de 500 °C foi a que apresentou menor adsorção do corante azul de metileno, 26,1 mg g<sup>-1</sup>, ou seja, seguindo características intrínsecas associadas a sua área superficial. Dessa forma, os carvões ativados seguem a ordem de adsorção 1:1 < 1:2 < 1:3 produzidos a 500 °C com capacidade máxima de adsorção para o azul de metileno de 35,8, 58,6 e 127,9 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Para os carvões ativados segue a ordem de capacidade de adsorção em que 1:0,5 < 1:1 < 1:2 produzidos a 600 °C, de modo que a capacidade máxima de adsorção foi de 121,9, 207,4 e 214,8 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. A partir desses dados é possível mostrar que a capacidade de adsorção corresponde diretamente a área dos CAs.

Além disso, a ativação com KOH produz grupos funcionais básicos na superfície dos CAs o que propicia o azul de metileno, um corante catiônico, interagir com a superfície dos CAs através de sítios carregados negativamente.

As amostras de CAs apresentaram-se eficientes para a remoção de corante catiônico azul de metileno em soluções aquosas. Os dados de equilíbrio foram ajustados para isothermas não-lineares, seguindo os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, sendo que um melhor ajuste foi observado para o modelo de Langmuir de acordo com valores de R<sup>2</sup>, conforme pode-se observar nas Figuras 33 e 34 e na Tabela 7. Dessa forma, pode-se sugerir que a adsorção ocorre preferencialmente em monocamada.

Foram analisadas as constantes obtidas para as amostras de carvões ativados em relação ao modelo matemático de Freundlich, considerando o parâmetro  $1/n$  que está diretamente relacionado com a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, e que quanto mais próximo de 1 for o valor de  $1/n$ , mais favorável é a adsorção. Neste sentido é possível sugerir que a amostra de CA 1:2 a 500 °C possui a adsorção em relação ao corante azul de metileno mais favorável quando comparada com os valores de  $1/n$  das outras amostras, assim, levando em consideração os valores obtidos de  $1/n$  para todas as amostras verifica-se que as amostras que possuem a maior afinidade entre o adsorvente e o adsorvato são as amostras 1:0,5 e 1:2 ambas pirolisadas a 500 °C, ou seja, a adsorção ocorre em condição mais favorável, o que é sugerido pelo ajuste matemático de Freundlich.

**Tabela 7** – Parâmetros obtidos para a capacidade de adsorção dos CAs ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich usando como adsorvato o corante catiônico azul de metileno.

Amostras de CAs	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
		$a$	$b$	$R^2$	$K$	$1/n$	$R^2$
CA 1:0,5 500 °C	718	27,13	0,0105	0,995	24,018	0,108	0,878
CA 1:1 500 °C	855	35,96	0,0220	0,919	33,04	0,086	0,799
CA 1:2 500 °C	1035	63,08	0,0041	0,997	47,00	0,245	0,969
CA 1:3 500 °C	1043	132,30	0,0103	0,911	116,84	0,082	0,727
CA 1:0,5 600 °C	1139	121,90	0,0531	0,992	118,23	0,018	0,938
CA 1:1 600 °C	1158	206,5	0,0827	0,993	202,09	0,019	0,899
CA 1:2 600 °C	1277	216,02	0,0507	0,975	209,27	0,020	0,715
CA 1:3 600 °C	1712	459,20	0,0457	0,981	445,95	0,025	0,897

$S_{\text{BET}}$ =área de superfície total,  $a$  = capacidade de adsorção de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $b$ =constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L g}^{-1}$ ),  $K$  = a capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $n$  = afinidade entre adsorvente e adsorvato,  $R^2$  = valor de correlação.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que os carvões ativados produzidos foram obtidos com elevada área superficial entre 718 e 1712 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e com estrutura predominantemente microporosa, de diâmetros próximos aos 2 nm, sendo um material adequado à adsorção de gases ou moléculas orgânicas dissolvidas em meio aquoso.

Na produção dos carvões ativados observou-se a forte influência do aumento da massa do agente ativante, bem como da temperatura no desenvolvimento da microporosidade.

Os carvões ativados apresentaram boa capacidade de adsorção para o azul de metileno em solução aquosa. A maior capacidade de adsorção foi determinada em 462,8 mg g<sup>-1</sup>, conferida ao carvão ativado produzido na razão 1:3 a 600 °C. Verificando-se, assim, que a eficiência de adsorção foi proporcional à área total e ao caráter básico da superfície. Além do mais, o teor de cinzas, determinado por análise termogravimétrica entre 4 e 10 %, pode ser considerado baixo, de modo a não influenciar a capacidade de adsorção do material.

A isoterma de Langmuir proporcionou melhor ajuste aos dados experimentais podendo sugerir que a adsorção do corante azul de metileno ao carvão ativado de pecíolo de Babaçu ocorre preferencialmente em monocamada.

Conclui-se que a proposta de utilização alternativa da biomassa proveniente da palmeira Babaçu tem excelente potencial para ser utilizada na produção de carvão ativado microporoso, além de contribuir econômica e ambientalmente para a cadeia produtiva do Babaçu.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1]. PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de  $\text{FeCl}_3$  como agente ativante. **Química Nova**, v. 31, p. 1296-1300, 2008.
- [2]. HUANG, Y. P.; HOU, C. H.; HIS, H. C.; WU, J. W. Optimization of highly microporous activated carbon preparation from Moso bamboo using central composite design approach. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 50, p. 266-275, 2015.
- [3]. JUNG, S. H.; OH, S. J.; CHOI, G. G.; KIM, J. S. Production and characterization of microporous activated carbons and metallurgical bio-coke from waste shell biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 109, p. 123-131, 2014.
- [4]. HEIBATI, B.; COUTO, S. R.; GHOUTI, M. A. A.; ASIF, M.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods. **Journal of Molecular Liquids**, v. 208, p. 99-105, 2015.
- [5]. LIAO, Z.; CHEN, H.; ZHU, B.; LI, H. Combination of powdered activated carbon and powdered zeolite for enhancing ammonium removal in micro-polluted raw water. **Chemosphere**, v. 134, p. 127-132, 2015.
- [6]. ABOUA, K. N.; YOBOUET, Y. A.; YAO, K. B.; GONÉ, D. L.; TROKOUREY, A. Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré e fruit. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 10-14, 2015.
- [7]. LORENZO, N. F.; FUENTE, E.; RUIZ, I. S.; RUIZ, B. KOH activated carbon from conventional and microwave heating system of a macroalgae waste from the Agar-Agar industry. **Fuel Processing Technology**, v. 121, p. 25-31, 2014.
- [8]. DOKE, K. M.; CHAVAN, A.; NALAWADE, R.; KHAN, E. M. Kinetics and Equilibrium Isotherm for adsorption of Basic Blue 9 Dye onto Activated Charcoal prepared from Bhagar Seed Husk. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 4, p. 374-383, 2013.
- [9]. YU-BIN, T.; QIANG, L.; FANG-YAN, C. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 19-24, 2012.
- [10]. AÇIKYILDIZ, M.; GÜRSES, A.; KARACA, S. Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 198, p. 45-49, 2014.
- [11]. GONZÁLEZ, P. G.; CUERVO, Y. B. P. Adsorption of Cd(II), Hg(II) and Zn(II) from aqueous solution using mesoporous activated carbon produced from *Bambusa vulgaris striata*. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 2715-2724, 2014.

- [12]. DALAI, C.; JHA, R.; DESAI, V. R. Rice Husk and Sugarcane Baggase Based Activated Carbon for Iron and Manganese Removal. **Aquatic Procedia**, v. 4, p. 1126-1133, 2015.
- [13]. FOO K.Y.; HAMEED B.H. Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 338-341, 2011.
- [14]. CHANG, Y. M.; TSAI, W. T.; LI, M. H. Characterization of activated carbon prepared from chlorella-based algal residue. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 344-348, 2015.
- [15]. OKMAN, I.; KARAGÖZ, S.; TAY, T.; ERDEM, M. Activated Carbons From Grape Seeds By Chemical Activation With Potassium Carbonate And Potassium Hydroxide. **Applied Surface Science**, v. 293, p. 138-142, 2014.
- [16]. OZDEMIR, I.; ŞAHİN, M.; ORHAN, R.; ERDEM, M. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 200-206, 2014.
- [17]. ASADULLAH, M.; JAHAN, I.; AHMED, M. B.; ADAWIYAH, P.; MALEK, N. H.; RAHMAN, M. S. Preparation of microporous activated carbon and its modification for arsenic removal from water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 887-896, 2014.
- [18]. NABAISA, J. M. V.; LAGINHAS, C.; CARROTT, M. M. L. R.; CARROTT, P. J. M.; AMORÓS, J. E. C.; GISBERT, A. V. N. Surface and porous characterisation of activated carbons made from a novel biomass precursor, the esparto grass. **Applied Surface Science**, v. 65, p. 919-924, 2013.
- [19]. BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31, p. 1048-1052, 2008.
- [20]. GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, p. 1226-1232, 2006.
- [21]. SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Toledo – PR, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UNIOESTE, 2008. Dissertação de Mestrado, 79 p.
- [22]. MULLER, C. C. **Avaliação da utilização de carvão ativado em pó na remoção de microcistina em água para abastecimento público**. Porto Alegre – RS, Programa de Pós-Graduação em Ecologia – UFRGS, 2008. Dissertação de Mestrado, 121 p.
- [23]. SCHETTINO-JUNIOR, M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, p. 1663-1668, 2007.

- [24]. CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Florianópolis – SC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSC, 2003. Dissertação de Mestrado, 90 p.
- [25]. COUTO, G. M. **Utilização da serragem de *Eucalyptus* sp. Na preparação de carvões ativados**. Lavras – MG, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira - UFLA, 2009. Dissertação de Mestrado, 89 p.
- [26]. AÇIKYILDIZA, M.; GÜRSES, A.; KARACA, S. Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 198, p. 45–49, 2014.
- [27]. BACCAR, R.; BOUZID, J.; FEKI, M.; MONTIEL, A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1522–1529, 2009.
- [28]. 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, p. 113-123, 2000.
- [29]. FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Preparation of oil palm (*Elaeis*) empty fruit bunch activated carbon by microwave-assisted KOH activation for the adsorption of methylene blue. **Desalination**, v. 275, p. 302-305, 2011.
- [30]. RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. D.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (pva) do café. **Química Nova**, v. 32, p. 1139-1143, 2009.
- [31]. HAYASHI, J.; KAZEHAHA, A.; MURUYAMA, K.; WATKINSON, A. P. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, v. 38, p. 1873–1878, 2000.
- [32]. DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 326–334, 2011.
- [33]. SOUSA, J. C.; PEREIRA, N. C.; SILVA, M. L. M. C.; FERRO, R. Production and characterization of water-steam activated carbons made from sugarcane bagasse and molasses pellets. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 34, p.13-20, 2012.
- [34]. PEREIRA, R. G.; VELOSO, C. M.; SILVA, N. M.; SOUSA, L. F.; BONOMO, R. C. F.; SOUZA, A. O.; SOUZA, M. O. G.; FONTAN, R. C. I. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using  $H_3PO_4$  and  $ZnCl_2$  as activating agents for BSA and  $\alpha$ -lactalbumin adsorption. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 476–486, 2014.
- [35]. MARTINS, A. C.; PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; YAMAZAKI, D. A. S.; BANDOCH, G. F. G.; ASEFA, T.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDA, V. C. Removal of

tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 291–299, 2015.

[36]. LEAL, P. V. B.; GREGÓRIO, A. M.; OTONI, E.; SILVA, P. R.; KRAUSER, M. O.; HOLZBACH, J. C. Study of adsorption of methylene blue dye in waste babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**. v. 3, p. 166-171, 2012.

[37]. ANGIN, D.; KÖSE, T. E.; SELENGIL, U. Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake Biochar and its ability to absorb reactive dyestuff. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 705–710, 2013.

[38]. SILVA, J. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solo**. Porto Alegre – RS, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – UFRS, 2009. Tese de doutorado, 202 p.

[39]. CRUZ-JUNIOR, O. F. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região Amazônica**. Manaus – AM, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – UTFPR, 2010. Dissertação de Mestrado, 73 p.

[40]. FERNANDES, J. S. **Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis**. João Pessoa – PB, Programa de Pós-Graduação em Química – UFPB, 2011. Dissertação de Mestrado, 105 p.

[41]. ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications**. 2<sup>a</sup> ed. França, 2014. 611 p.

[42]. PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl<sub>3</sub> como agente ativante**. Lavras – MG, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica – UFLA, 2010. Dissertação de Mestrado, 72 p.

[43]. GURTEN, I. I.; OZMAK, M.; YAGMUR, E.; AKTAS, Z. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. **Biomass and Bioenergy**, v. 37, p. 73-81, 2012.

[44]. HAIMOUR, N. M.; EMEISH, S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. **Waste Management**, v. 26, p. 651–660, 2006.

[45]. XU, J.; CHEN, L.; QU, H.; JIAO, Y.; XIE, J. Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 674-680, 2014.

[46]. BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M. S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J-P. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, p. 70–77, 2008.

- [47]. MACÊDO, L. P. M. P. **Viabilidade da produção de carvão ativado a partir de resíduos alternativos**. Recife – PE, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais – UNICAP, 2012. Dissertação de Mestrado, 92 p.
- [48]. COSTA, L. C. M. **Produção e modificação de carvões ativados para aplicações ambientais**. Belo Horizonte - MG, Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas – UFMG, 2007. Tese de doutorado, 136 p.
- [49]. HADI, P.; XU, M.; NING, C.; LIN, C. S. K.; MCKAY, G. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 895–906, 2015.
- [50]. VIEIRA, H. M. **Estudo teórico e experimental de coletor adsorptivo**. João Pessoa – PB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – UFPB, 2009. Dissertação de Mestrado, 96 p.
- [51]. ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Ouro Preto- MG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – UFOP, 2006. Dissertação de Mestrado, 106 p.
- [52]. ALBUQUERQUE-JUNIOR, E. C. **Carvão ativado do mesocarpo do coco verde – produção, otimização e aplicação na adsorção do corante Remazol black B**. Recife – PE, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFPE, 2002. Dissertação de Mestrado, 72 p.
- [53]. TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.
- [54]. NUNES, D. L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus L.* e utilização para clarificação de soluções**. Belo Horizonte – MG, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos – UFMG, 2009. Dissertação de Mestrado, 117 p.
- [55]. FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Florianópolis – SC, Programa de Pós-Graduação Engenharia Química – UFSC, 2005. Dissertação de Mestrado, 78 p.
- [56]. TUROV, V. V.; GUN'KO, V. M.; LEBODA, R.; BANDOSZ, T. J.; SKUBISZEWSKA-ZIEBA, J.; PALIJCZUK, D.; TOMASZEWSKI, W.; ZIETEK, S. Influence of organics on the structure of water adsorbed on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 253, p. 23-34, 2002.
- [57]. 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.

[58]. WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **AIChE Journal**, v. 20, p. 228, 1974. DOI: 10.1002/aic.690200204

[59]. NAMASAVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water. **Desalination**, 219: 1, 2008.

[60]. RAO, M. B.; JENKINS, R. G.; STEELE, W. A. *Langmuir*, 1, 137, 1985.

[61]. CUSSLER, E. L. **Diffusion: mass transfer in fluid systems**. 2ª ed. Cambridge; New York: Cambridge University, 1997, 580 p.

[62]. SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**, vol. 25, Chemical Engineering Monographs. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Kodansha, Tokyo, 1990, 275 p.

[63]. FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl<sub>2</sub> e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. João Pessoa - PB, Programa de Pós-Graduação em Química – UFPB, 2008. Tese de Doutorado, 92 p.

[64]. NUNES, C.; GUERREIRO, M. C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. **Química Nova**, v. 34, p. 472-476, 2011.

[65]. DUBININ, M. M. Adsorption in Micropores. **Journal of colloid and interface science**, v. 23, p. 487-499, 1967.

[66]. NJOKU, V. O.; FOO, K. Y.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 198-204, 2014.

[67]. PIZZUTTI, I. R.; SCHWERZ, L.; VIARO, N. S. S.; ADAIME, M. B. Estudo da determinação dos grupos silanóis (---Si-OH) em sílica - aplicação à materiais de recheio utilizados em cromatografia gasosa. **Química Nova**, v. 20, p. 267-269, 1997.

[68]. OLIVEIRA, A. I. T.; ALEXANDRE, G. P.; MAHMOUD, T. S. “Babaçu (*Orbignya sp*): Caracterização física de frutos e utilização de solventes orgânicos para extração de óleo”. **Anais do III Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia (III BBR)**. Londrina – PR, 2013. V. 2, p. 126-129.

[69]. TEIXEIRA, M. A. Babassu—A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 857– 864, 2008.

[70]. BARUQUE-FILHO, E. A.; BARUQUE, M. G. A.; SANT’ANNA-JUNIOR, G. L. Babassu coconut starch liquefaction: an industrial scale approach to improve conversion yield. **Bioresource Technology**, v. 75, p. 49-55, 2000.

- [71]. TEIXEIRA, M. A.; CARVALHO, M. G. Regulatory mechanism for biomass renewable energy in Brazil, a case study of the Brazilian Babassu oil extraction industry. **Energy**, v. 32, p. 999–1005, 2007.
- [72]. SODRÉ, J. B. **Morfologia das palmeiras como meio de identificação e uso paisagístico**. Lavras – MG, Curso de especialização – UFLA, 2005. Monografia de especialização, 62 p.
- [73]. JIN, H.; CAPAREDA, S.; CHANG, Z.; GAO, J.; XU, Y.; ZHANG, J. Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 622–629, 2014.
- [74]. WU, F-C.; TSENG, R-L.; HU, C-C. Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, p. 95–106, 2005.
- [75]. VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; GARCIA, C. A. MORAES, J. C. G.; NOGAMI, E. M.; LENZI, E.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 178–184, 2011.
- [76]. HUANG, F. C.; LEE, C. K.; HAN, Y. L.; CHAO, W. C.; CHAO, H. P. Preparation of activated carbon using micro-nano carbon spheres through chemical activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 2805-2812, 2014.
- [77]. WANG, J.; KASKEL, S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 23710-23725, 2012.
- [78]. WU, F-C.; TSENG, R-L.; JUANG, R-S. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. **Separation and Purification Technology**, v. 47, p. 10–19, 2005.
- [79]. HAGEDORN, M. M.; BOCKHORN, H.; KREBS, L.; MULLER, U. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 68-69, p. 231-249, 2003.
- [80]. GONZÁLEZ, J. F.; ROMÁN, S.; ENCINAR, J. M.; MARTÍNEZ, G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 134–141, 2009.
- [81]. YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D. H., ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781–1788, 2007.
- [82]. 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 surface area distribution. **Journal of Chromatography A**, v. 773, p. 33–51, 1997.

[83]. STREAT, M., PATRICK, J. W., PEREZ, M. J. C. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. **Water Research**, v. 29, p. 467-472, 1995.

[84]. LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, p. 670-673, 2004.

[85]. COUTO G. M. **Utilização da serragem de *Eucalyptus* sp. na preparação de carvões ativados.** Lavras – MG, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira - UFLA, 2009. Dissertação de Mestrado, 89 p.

[86]. BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos.** 1ª ed. Viçosa: Editora UFV, 189 p., 2007.