



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

Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Material Alternativo Lignocelulósico

Robson Carlos de Andrade

**Dourados - MS
2014**



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

Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Material Alternativo Lignocelulósico

Robson Carlos de Andrade

Orientação: Professor Dr. Cláudio
Teodoro de Carvalho

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química, como
requisito para obtenção do título de
Mestre em Química.

Dourados - MS
2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central da UFGD, Dourados, MS, Brasil

A553p Andrade, Robson Carlos de.
Preparação e caracterização de carvão ativado a partir de material alternativo lignocelulósico / Robson Carlos de Andrade – Dourados-MS : UFGD, 2014.
63 f.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho.
Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Carvão ativado. 2. Peciolo de buriti. I. Carvalho, Cláudio Teodoro de. II. Título.

CDD: 553.2



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: "Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a Partir de Material Alternativo Lignocelulósico", de autoria de Robson Carlos de Andrade, 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^a. Dr^a. Patrícia Hatsue Sugama
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Massao Ionashiro
Membro Examinador (UNESP)

Dourados/MS, 07 de fevereiro de 2014

O conhecimento traz orgulho, mas o amor edifica.

(1 Coríntios 8:1)

Aos meus pais, Antonio Carlos e Nora Nei, que no longo processo de formação do caráter me fizeram o homem que hoje sou e durante todos os desafios da vida jamais me abandonaram. Assim como a companheira que Deus me deu, Silvia Mara, que trouxe alegria e beleza a minha existência.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus, por ter me concedido a vida e a oportunidade de desfrutá-la;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho, pela dedicação, confiança e benevolência, por ter acreditado que eu poderia desenvolver um trabalho desta envergadura; pessoa que, movida pelo amor à pesquisa e à transmissão do conhecimento, dedicou boa parte do seu tempo a ensinar-me, MEU MUITO OBRIGADO, nada e nem palavras são suficientes para agradecer.

Aos meus amados amigos, Cícera (por estar pronta a ouvir meus desabaços e oferecer bons momentos de conversas), Eduardo, Geziel, Rafael, Vanessa, Lis e Eric que foram primordiais no apoio nessa pesquisa, bem como nas horas agradáveis de alegria e amizade que me proporcionaram; em especial a Cristiane que esteve sempre presente nas horas de maior dificuldade, proporcionou longas conversas referente ao tema proposto, ou seja, obrigado pela alegria, por ser ouvido e pelo incentivo proporcionado.

À professora Patrícia Suegama, que se dedicou a resolver os diversos problemas que surgiram durante a formação desse trabalho, assim como pelo apoio: ouvindo, incentivando, motivando, enfim, é uma pessoa que tenho a satisfação de poder chamá-la de amiga.

Ao amigo e irmão Marcio Amorim, que foi um dos maiores incentivadores para que eu viesse adentrar nesse programa de mestrado.

A todos vocês e outros mais que de forma tão valiosa foram primordiais na consecução de todo esse processo, meu Muito Obrigado.

RESUMO

No presente trabalho foi usado o talo do buriti (pecíolo) como material alternativo para a obtenção de carvão ativado, uma vez que o buriti é largamente encontrado na região de cerrado que compreende um amplo ecossistema ambiental no Brasil. Para a obtenção das amostras dos carvões ativados a partir do pecíolo do buriti foi utilizado o sal cloreto férrico (anidro) como agente ativante nas seguintes proporções: pecíolo/agente ativante (1:1 – 1:5 (m/m)), ou seja, mantendo fixa a massa do pecíolo e variando a massa do agente ativante. Nesse processo de produção do carvão ativado usando o pecíolo pode ser destacado, ainda, o uso de agente ativante com baixo custo comercial relativo e ativação realizada em baixa temperatura com isoterma de 400 °C durante três horas sob fluxo de nitrogênio. O material depois de obtido foi caracterizado por termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG) para obter informações relativas, principalmente, ao teor de cinzas, bem como comportamento térmico do material, método BET para a análise da área superficial, tamanho e distribuição dos poros, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a análise da propriedade morfológica do material antes e depois da ativação, espectroscopia de absorção infravermelho (FT-IR) numa tentativa de identificar os possíveis grupos de superfície e espectroscopia de absorção molecular de UV-vis para estudo da eficiência de adsorção dos carvões ativados utilizando um corante da indústria têxtil.

Palavras-chave: pecíolo de buriti; cloreto de ferro; carvão ativado.

ABSTRACT

In the present study it was used buriti stalk (petiole) as an alternative material for obtaining activated carbon, since the buriti is largely found in the cerrado region which comprises a broad environmental ecosystem in Brazil. In order to obtain samples of activated carbons from buriti petiole, salt of ferric chloride was used as activating agent in the following proportions: petiole/activating agent (1:1 - 1:5 (m/m)), that is, keeping fix the mass of the petiole and varying the mass of the activating agent. In this production process of activated carbon using the petiole, it can be further emphasized the use of activating agent with relative low commercial cost and activation performed at low temperature with isotherm of 400 ° C for three hours under nitrogen flow. The material obtained was characterized by thermogravimetry and derivative thermogravimetry (TG/DTG) to obtain information related to the ash content and thermal behavior of the material, BET method for the analysis of the surface area, pore size and distribution, scanning electron microscopy (SEM) to analyze the morphological property of the material before and after activation, spectroscopy in the infrared region (FT-IR) as an attempt to identify the possible surface groups and molecular absorption spectroscopy (UV-vis) to study the adsorption efficiency of the activated carbons using a industrial textile dye.

Keywords: buriti petiole; iron chloride; activated carbon.

LISTA DE FIGURA

Figura 1 - Mapa do Brasil e do Cerrado. ^[18]	15
Figura 2 - Buritizal em área bastante úmidas ^[23] . Figura 3 - Partes da folha do Buriti ^[23]	16
Figura 4 - Esquema representativo de como ocorre a ativação química ^[42]	20
Figura 5 - Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola ^[38]	21
Figura 6 - Esquema representativo de como ocorre adsorção gasosa na superfície ^[47]	23
Figura 7 - Definição de adsorvato, adsortivo e adsorvente ^[51]	24
Figura 8 - Tipos de Isotermas (I-V), segundo a IUPAC ^[60,61]	26
Figura 9 - Tipos Histereses (H1-H4), segundo a IUPAC ^[60,61]	27
Figura 10 - Esquema representativo do preparo da matéria prima (a-e)	32
Figura 11 - Tubo de aço inox.....	33
Figura 12 - Processo de ativação dos CAs.	33
Figura 13 - Incubadora shaker com os CAs.	34
Figura 14 - Sistema Termoanalisador SDT 2960 da TA Instruments.	35
Figura 15 – Porosímetro N ₂ Micromeritics modelo ASAP 2010.	35
Figura 16 - Microscópio de Varredura de Alta Resolução.....	36
Figura 17 - Espectrofotômetro de infravermelho JASCO modelo 4000 na região de 500 – 4000 cm ⁻¹	37
Figura 18 - Espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50 e faixa de 200 a 800 nm.....	37
Figura 19 - Curvas TG/DTG da matéria prima em atmosfera inerte de N ₂	39
Figura 20 - Curvas TG/DTG do carvão ativado 1:1 em atmosfera oxidante.	40
Figura 21 - Curvas TG/DTG do carvão ativado 1:2 em atmosfera oxidante.	41
Figura 22 - Curvas TG/DTG do carvão ativado 1:3 em atmosfera oxidante.	42
Figura 23 - Curvas TG/DTG do carvão ativado 1:4 em atmosfera oxidante.	43
Figura 24 - Curvas TG/DTG do carvão ativado 1:5 em atmosfera oxidante.	44

Figura 25 - Efeito da proporção do agente ativante nas características da Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77K.	45
Figura 26 - Variação da área superficial BET e da área superficial externa em função da proporção de agente ativante.	46
Figura 27 - Distribuição e diâmetro de poros dos carvões ativados.....	47
Figura 28 - Ampliação da Figura 27 para a região de 1 a 8 nm, mostrando o perfil predominante de diâmetro de mesoporos.	47
Figura 29 - Isoterma de adsorção/dessorção N ₂ do carvão ativado 1:1.....	48
Figura 30 - Isoterma de adsorção/dessorção N ₂ do carvão ativado 1:2.....	49
Figura 31 - Isoterma de adsorção/dessorção N ₂ do carvão ativado 1:3.....	49
Figura 32 - Isoterma de adsorção/dessorção N ₂ do carvão ativado 1:4.....	50
Figura 33 - Isoterma de adsorção/dessorção N ₂ do carvão ativado 1:5.....	50
Figura 34 - Micrografia da matéria prima (Precursor).	51
Figura 35 - Micrografia do carvão ativado 1:1.....	52
Figura 36 - Micrografia do carvão ativado 1:2.....	52
Figura 37 - Micrografia do carvão ativado 1:3.....	53
Figura 38 - Micrografia do carvão ativado 1:4.....	53
Figura 39 - Micrografia do carvão ativado 1:5.....	54
Figura 40 - Espectros na região do infravermelho precursor (a), CA 1:1 (b), CA 1:2 (c), CA 1:3 (d), CA 1:4 (e) e 1:5 (f).....	55
Figura 41 - Porcentagem de corante retida nos carvões ativados.....	56

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Classificação de poros segundo a IUPAC.....	21
Tabela 2 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.....	25
Tabela 3 - Resumo da sequência de preparação dos CAs em diferentes proporções.....	32
Tabela 4 - Resultados dos testes de adsorção.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS

BJH	Barret; Joyner e Halenda
CA	Carvão ativado
CAS	Carvões ativados
CAC	Carvão ativado comercial
DTG	Derivada da termogravimetria
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
P/Po	Pressão relativa
S _{BET}	Área superficial obtida pelo método de Brunnauer, Emmett e Teller (m ² g ⁻¹)
TG	Termogravimetria
UV-Vis	Ultravioleta – visível
λ	Comprimento de onda (nm)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1. Aspectos históricos do carvão ativado	17
2.2 Carvão Ativado	18
2.3 Métodos de Preparação de Carvão Ativado (CA).....	19
2.3.1 Ativação Física.....	19
2.3.2 Ativação Química.....	20
2.4 Propriedades Físico-Químicas do Carvão Ativado	20
2.4.1 Porosidade	21
2.4.2 Propriedade Textural: Área Superficial.....	22
2.4.3 Grupos de Superfície.....	23
2.5 Adsorção	24
2.5.1 Adsorção Física.....	24
2.5.2 Adsorção Química.....	25
2.5.3 Isoterma de Adsorção.....	25
2.5.4 Teoria de Langmuir	27
2.5.5 Teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET).....	28
3. OBJETIVOS	31
3.1 Objetivo Geral.....	31
3.2 Objetivos Específicos.....	31
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	32
4.1 Reagentes Utilizados	32
4.2 Obtenção dos Carvões Ativados	32
4.2.1 Preparação da Matéria Prima	32
4.2.2 Impregnação do Agente Ativante na Matéria Prima	32
4.2.3 Ativação	33
4.3 Testes de Adsorção.....	34
5. CARACTERIZAÇÕES DOS CARVÕES ATIVADOS.....	35

5.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	35
5.2 Área Superficial	35
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
5.4 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho	36
5.5 Espectrofotômetro de absorção molecular na região do UV-Visível.....	37
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
6.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	38
6.1.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) do Precursor e dos Carvões Ativados.....	38
6.1.2.1 Matéria Prima – Talo do Buriti	38
6.1.2.2 Carvão Ativado CA – Matéria Prima/Agente Ativante (1:1).....	39
6.1.2.3 Carvão Ativado CA – Matéria Prima/Agente Ativante (1:2).....	40
6.1.2.4 Carvão Ativado CA – Matéria Prima/Agente Ativante (1:3).....	41
6.1.2.5 Carvão Ativado CA – Matéria Prima/Agente Ativante (1:4).....	42
6.1.2.6 Carvão Ativado CA – Matéria Prima/Agente Ativante (1:5).....	43
6.2 Análise Textural	44
6.2.1 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	44
6.2.2 Área Superficial (BET)	45
6.2.2.1 Área Superficial Interna e Externa	45
6.2.2.2 Distribuição de Diâmetro de Poros	46
6.3 Isoterma e Histerese	48
6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
6.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio (FT-IR).....	54
6.6 Testes de Adsorção.....	55
7. CONCLUSÃO	57
8. REFERÊNCIAS	58

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de soluções que contribuam para o desenvolvimento da indústria e que estejam em consonância com as políticas ambientais é cada vez mais premente na sociedade capitalista do atual século. Desta forma, não só a produção, mas também o cuidado com os tratamentos de resíduos industriais são de extrema importância para a conservação e proteção do meio ambiente ^[1]. Nesse sentido, as pesquisas envolvendo o tratamento de efluentes a partir do uso de carvão ativado, doravante CA, como adsorvente tem sido uma alternativa pela possibilidade de ser produzido a partir de uma grande variedade de resíduos agroindustriais que são descartados na natureza em grande quantidade ^[2]. Como exemplo cita-se os resíduos lignocelulósicos, casca ou endocarpo de coco ^[3], casca de arroz ^[4], caroço de pêsego ^[5], serragem de madeira ^[6-8], fibra de coco e de fruta ^[9], semente de dendê ^[10,11], grãos de café (defeituoso) ^[12,13], milho (sabugo) ^[14,15] e outros rejeitos que têm sido transformados em adsorventes para eliminação de contaminantes em efluentes aquosos.

Buriti (*Mauritia flexuosa L.f.*) é uma palmeira restrita à América do Sul, e no Brasil (Figura 1) é encontrado nos estados do Amazonas, Pará, Maranhão, Piauí, Bahia, Ceará, Tocantins, Mato Grosso, Mata Grosso do Sul, Goiás, São Paulo e Distrito Federal, sendo frequente nas baixadas úmidas de áreas de Cerrado do Brasil Central ^[16].

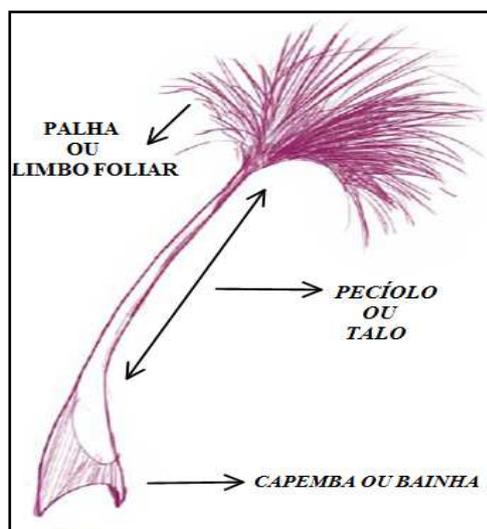
Figura 1 - Mapa do Brasil e do Cerrado. ^[18]



O Buriti (Figura 2) desenvolve-se muito bem em pleno sol e adapta-se a solos permanentemente inundados, sendo comum em solos arenosos, encharcados, igapós, em beira de rios, igarapés e matas de galeria, onde são muito abundantes ^[17]. Além disso, sua presença é um indicador natural de áreas com recursos hídricos ^[22].

Ele é importante para a preservação da fauna, uma vez que seus frutos são fonte de alimentos para vários mamíferos e aves. Rico em vitamina “A” (carotenóides) é empregado na culinária regional, no preparo de doces e geleias, além da extração do óleo que é utilizado nas indústrias de produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos ^[19]. As folhas são utilizadas na cobertura de moradias; as fibras, no artesanato, e o pecíolo (talo) Figura 3, na confecção de móveis, construção de casas, brinquedos e rolha de garrafa. Suas folhas e pecíolos, quando morrem, podem ficar presas por vários meses à palmeira antes de cair ^[20]. Quando as folhas verdes são retiradas da palmeira, para serem utilizadas na cobertura de casas, a maior parte do pecíolo (talo) fica no tronco ou é descartada em seguida, sem nenhuma reutilização ^[21].

Figura 2 - Buritizal em área bastante úmidas ^[23]. Figura 3 - Partes da folha do Buriti ^[23].



O pecíolo (talo) do buriti é composto por um material lignocelulósico (hemicelulose, celulose e lignina), o que permite sua importância como matéria - prima na produção de CA, pois a estrutura deste material quando ativado química e/ou fisicamente, torna-se bastante porosa, propriedade fundamental em um bom adsorvente ^[24]. Nesse sentido, podemos incluir o pecíolo (talo) do buriti como um adsorvente alternativo na produção de CA. No presente trabalho foi utilizado o pecíolo (talo) do buriti como material precursor para a produção do adsorvente em estudo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Aspectos históricos do carvão ativado

Apesar de se reconhecer a importância do carvão ao longo da história, é praticamente impossível determinar com exatidão quando é que o homem começou a utilizá-lo. Era comum a utilização de adsorventes como o carvão vegetal ou simplesmente madeiras parcialmente desvolatilizadas ou queimadas. Tratava-se já de formas primitivas de CA, sem que, contudo, lhe fosse atribuída essa denominação.

A primeira aplicação registrada de carvão vegetal para fins medicinais foi citada em papiros egípcios. Os egípcios costumavam utilizar esse material para adsorver os vapores odoríferos de feridas podres, no trato intestinal, purificação de óleos e como redutor de minérios na produção do bronze ^[25]. Outra prática importante foi exercida pelos Hindus e Fenícios que, respectivamente, empregavam o carvão vegetal na purificação da água e na fabricação de barris para armazenamento de água ^[26]. No Japão, foi encontrado num velho santuário (Kashiwara Jingu, Nara), construído no século XIII, um poço para água subterrânea equipado com um filtro de carvão vegetal no fundo ^[26].

Já na era moderna, a primeira aplicação industrial desse adsorvente ocorreu na Inglaterra no ano 1794, em que o CA era usado como descolorante na indústria do açúcar ^[27]. Em se tratando do uso em larga escala, o mesmo ocorreu em 1854, quando o presidente da Câmara de Londres ordenou instalar filtros de carvão vegetal nos sistemas de ventilação dos esgotos ^[28]. Contudo, no que tange à adsorção térmica, o mesmo só foi utilizado em 1881 por Kayser, com o intuito de descobrir como é que os sólidos carbonizados absorviam os gases ^[26]. Foi nesta época que Raphael Von Ostrejko, considerado o inventor do CA, desenvolveu diferentes métodos para produzir tal material.

Assim, em 1901, o mesmo patenteou dois métodos diferentes para produzir CA: o primeiro consistia na carbonização de materiais lignocelulósicos com cloretos de metais, do qual resultou a base do que hoje em dia denomina-se ativação química, por sua vez, no segundo momento, propunha o pesquisador, uma gaseificação suave de materiais previamente carbonizados com vapor de água e dióxido de carbono, tratando-se efetivamente de uma ativação física ^[27].

Na primeira Guerra Mundial houve o desenvolvimento tanto da produção quanto da aplicação do CA, sendo utilizado para melhorar a eficiência de máscaras para proteção contra gases venenosos. Posteriormente ao primeiro conflito mundial, no período entre guerras, houve a utilização desse adsorvente nas unidades de tratamento de água de algumas cidades alemãs. Sendo assim, o CA foi utilizado não só com o objetivo de remoção de sabor da água bruta, mas também na remoção de subprodutos do cloro na água tratada. Nesse sentido, em 1928, nos Estados Unidos, o carvão ativado foi utilizado no tratamento de água da cidade de Chicago ^[25]. Tais aplicações fazem do CA um produto de grande interesse para muitos setores da economia, como por exemplo: na indústria alimentícia, farmacêutica, química, bem como no tratamento de água potável e industrial, e, ainda, na purificação do ar atmosférico ^[29].

Desta forma, os estudos na preparação de CA produzidos a partir do precursor – objeto da referente pesquisa – podem trazer além de benefícios ambientais e econômicos para a população local, soluções na busca por matéria-prima mais barata e abundante.

2.2 Carvão Ativado

O carvão ativado é conhecido como um material poroso de elevada área superficial, representando um dos grupos de adsorventes mais importantes do ponto de vista industrial. Atualmente, a sociedade busca soluções ambientalmente sustentáveis para diminuir o impacto na degradação do meio ambiente, assim, espera-se que o CA passe a desempenhar um importante papel na redução de poluentes, problema enfrentado principalmente pelas indústrias têxteis no que tange ao tratamento de efluentes ^[30-31].

A importância do uso do CA se dá porque se pode obter uma grande área superficial após o processo de ativação, uma vez que a maioria dos materiais carbonáceos sem ativação possui área superficial entre 10 a 15 m²g⁻¹, após a ativação desses materiais, a área superficial pode apresentar valores acima de 600 m²g⁻¹ ^[32]. Ora, uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores, logo apresenta uma elevada área superficial e porosidade altamente desenvolvida, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto em fase líquida quanto gasosa.

Por outro lado, a estrutura do CA é basicamente constituída por uma base grafitica em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos de superfície. Esses grupos influenciam as propriedades de adsorção do material, sendo o CA um adsorvente microporoso que pode ser obtido de uma variedade de materiais carbonáceos, incluindo madeira, hulha, lignina, casca de coco, rejeitos agrícolas etc. Sua eficiência como adsorvente está relacionada a elevada área superficial, bem como uma variedade de grupos orgânicos (ácidos ou básicos) presentes na superfície desse material ^[30,31].

2.3 Métodos de Preparação de Carvão Ativado (CA)

O processo de produção do CA envolve duas etapas principais: a carbonização ou pirólise da matéria-prima e a ativação do material carbonizado ^[33-35]. A primeira etapa é realizada geralmente à temperatura elevada (acima de 500°C), sob atmosfera inerte e envolve a decomposição térmica da matéria orgânica com liberação dos principais produtos voláteis (CO, CO₂, H₂ e CH₄). Como resultado desse processo sobra os elementos minerais e um esqueleto carbonizado, com massa fixa de carbono, com área superficial pequena (algumas dezenas de m²g⁻¹), pois possui estrutura porosa rudimentar ^[36]. A segunda etapa envolve o processo de ativação, processo subsequente à pirólise, o qual consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial, essa é a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. O processo de ativação é uma etapa importante, pois visa o controle das características básicas do material a ser obtido (distribuição de poros, área superficial e grupos de superfície), de acordo com a necessidade requerida para uma determinada aplicação. Desse modo, há basicamente dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação física ou química ^[37,38].

2.3.1 Ativação Física

O processo de ativação física é realizado em duas etapas consecutivas: a primeira é a carbonização (pirólise) do material carbonáceo a altas temperaturas (superior a 500 °C) em atmosfera inerte. A segunda etapa é a ativação térmica – ativação propriamente dita – em mesma temperatura ou em temperaturas superiores à pirólise, na presença de um gás oxidante como vapor d'água, dióxido de carbono ou ambos ^[34-37]. Esses gases oxidam o material carbonáceo do interior das partículas,

promovendo a criação e desobstrução dos poros já existentes e concomitantemente o desenvolvimento da estrutura porosa do material [36]. Durante a ativação, o carbono desorganizado contido no material carbonizado é o primeiro a reagir com os gases do processo de ativação, expondo a superfície dos cristalitos elementares à ação dos gases ativantes. Durante esse processo ocorre a retirada de componentes, como alcatrão, creosotos e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros [37-39].

2.3.2 Ativação Química

A ativação química tem sido proposta para diversos estudos e apresenta algumas vantagens em relação à ativação física, como por exemplo: o uso de menor temperatura de pirólise, maior rendimento, maior produtividade, melhor estrutura porosa e baixo custo de energia, já que o processo químico requer temperaturas mais baixas para obter um material com maior área superficial [40].

No processo de ativação química, o material a ser ativado é impregnado com uma determinada substância que pode ser um ácido, base ou até mesmo um sal. Nesse caso, geralmente os mais utilizados são o ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco. Em seguida, o agente ativante químico e seus produtos de decomposição são removidos, através da lavagem com água ou com uma solução ácido-básica, deixando livres os poros formados [39-41]. As etapas descritas acima para o processo de ativação química são ilustradas na Figura 4.

Figura 4 - Esquema representativo de como ocorre a ativação química [42].



2.4 Propriedades Físico-Químicas do Carvão Ativado

As propriedades do CA dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície [43].

2.4.1 Porosidade

Um dos aspectos mais importantes no desempenho do CA é a porosidade, pois são os poros que determinam a adsorção de determinadas moléculas. Baseando-se nesta propriedade, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) estabelece a classificação do CA quanto à forma e ao tamanho dos poros ^[44].

Quanto à forma, Figura 5, os poros podem ser classificados como abertos ou fechados. O poro aberto (A) corresponde a orifícios que se comunicam com a superfície externa. Assim, quando o mesmo permite o fluxo de um fluido, esse é classificado como poro de transporte (T), podendo apresentar braços (tipo gaiola) (G) que não contribuem para o fenômeno de transporte. O poro fechado (F) corresponde a um orifício isolado.

Quanto à dimensão dos poros, baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC propõe a seguinte classificação de poros como apresentada na Tabela 1.

Figura 5 - Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola ^[38].

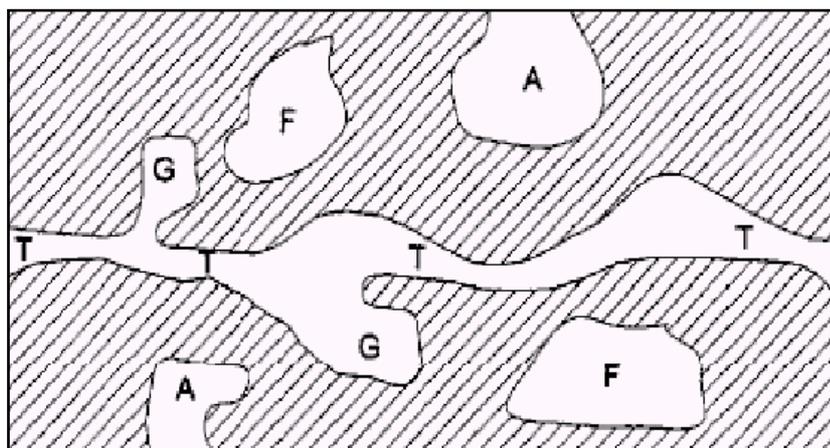


Tabela 1 - Classificação de poros segundo a IUPAC

Tipos de Poros	Diâmetro (nm)
Microporos	$\Phi_m < 2$
Mesoporos	$2 < \Phi_m < 50$
Macroporos	$\Phi_m > 50$

De modo geral, os poros são os responsáveis diretos pelo aumento da área superficial de um adsorvente, e, quanto à capacidade de adsorção de determinadas substâncias, o tamanho dos poros é de fundamental importância. Adsorventes que são microporosos proporcionam elevada capacidade de adsorção para moléculas de

dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes, e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. Os macroporos são normalmente considerados sem importância para a adsorção, pois sua função é permitir que as moléculas do adsorvato passem rapidamente para os poros menores situados mais profundamente dentro da partícula do CA. Portanto, um bom adsorvente deve possuir uma distribuição dos três tipos de poros de acordo com a aplicação requerida ^[45].

2.4.2 Propriedade Textural: Área Superficial

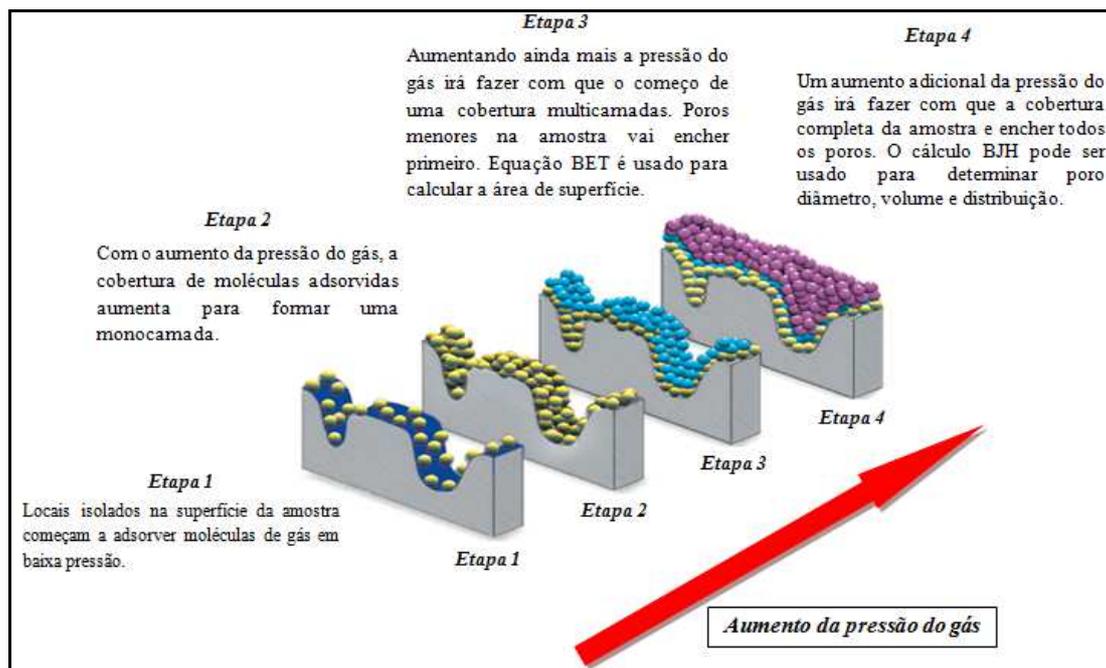
Em um sólido estão presentes dois tipos de área superficial: externa, constituída pelos espaços existentes entre partículas; e interna formada pela parede de sulcos, poros e cavidades longitudinais. A área superficial interna representa a maioria da área total dos sólidos ^[46].

A área superficial do CA está diretamente relacionada com a sua capacidade de adsorção, e é frequentemente utilizada como medida para descrever o desenvolvimento dos poros ^[26].

Um dos meios mais comuns na determinação da área específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir uma monocamada na superfície de um adsorvente; os adsorvatos normalmente usados para esse fim são gases. Assim quando um sólido é exposto a um gás ou vapor, em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, como se observa na Figura 6, ocorrendo assim, um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás ^[38]. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante e a quantidade de gás adsorvido pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies ^[47].

A determinação experimental da área da superfície total dos sólidos porosos é realizada pelo método mais utilizado já elaborado, o método BET (*BRUNAUER, EMMETT e TELLER*).

Figura 6 - Esquema representativo de como ocorre adsorção gasosa na superfície [47].



2.4.3 Grupos de Superfície

Como visto anteriormente, o desempenho do CA está relacionado com a sua estrutura de poros que é intrínseca a sua área superficial. Outro fator muito importante, que deve ser considerado na avaliação de um adsorvente é o grupo de superfície. A presença de diferentes grupamentos contendo oxigênio e hidrogênio na superfície do carbono afeta a seletividade do CA, entre esses grupos, os mais comuns são os oxigenados [48]. A origem destes grupos de superfície pode ser advinda da matéria-prima original, do processo de ativação ou pelo tratamento posterior à ativação [49].

Desse modo, os grupos funcionais, bem como elétrons deslocalizados são os principais fatores que determinam o caráter químico (ácido ou básico) da superfície do CA, uma vez que o oxigênio pode estar presente sob várias formas como grupos carboxílicos, fenóis, lactonas, aldeídos, cetonas, quinina, hidroquinonas, anidridos e éteres. Alguns destes grupos como carbonila, carboxila e hidroxila de fenóis apresentam caráter ácido. Outros como pirona e estruturas de quinona, respondem pela natureza básica da estrutura do carvão [49]. Esta diversidade de grupamentos faz com que o CA seja um adsorvente mais versátil que outros adsorventes [50].

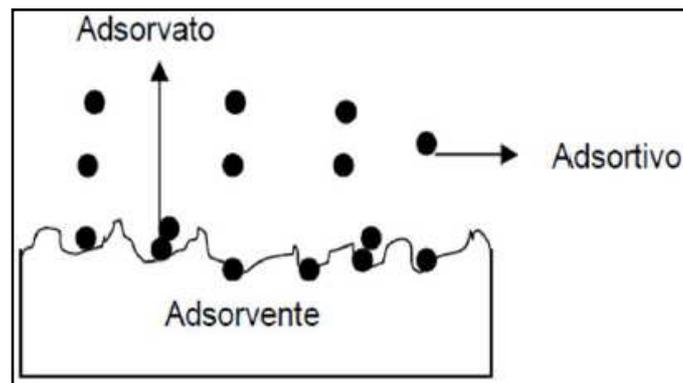
Sendo assim, devido à presença de grupamentos ácidos e básicos simultaneamente, a superfície do CA apresenta na maioria das vezes caráter anfótero e

com isso, suas propriedades de superfície podem ser influenciadas pelo pH da fase líquida no processo de adsorção ^[49].

2.5 Adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície de um determinado sólido. O adsorvato é a substância no estado adsorvido, enquanto que a substância a ser adsorvida (aquela que ainda não está em contato com a superfície) é chamada de adsortivo (esses processos estão ilustrados na Figura 7) ^[51]. O material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de adsorvente e a remoção das moléculas a partir da superfície é denominada dessorção ^[53].

Figura 7 - Definição de adsorvato, adsortivo e adsorvente ^[51].



O processo de adsorção pode ser classificado segundo as forças de interação entre o adsorvato e adsorvente em adsorção física (fisissorção) ocorre em multicamadas ou adsorção química (quimissorção) em monocamadas, os dois tipos de adsorção são descritos com mais detalhes nos próximos tópicos ^[54].

2.5.1 Adsorção Física

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido ^[55]. 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 ^[56].

A adsorção física, que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, às forças de *Van der Waals*, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio ^[54].

2.5.2 Adsorção Química

A adsorção química ou quimissorção é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química) ^[54,55]. A Tabela 2 traz as principais distinções entre adsorção física e química ^[57].

Tabela 2 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química ^[57].

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de <i>Van der Waals</i> .	Causadas por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
Não há transferências de elétrons.	Há transferências de elétrons.
Fenômeno geral para qualquer espécie.	Fenômeno específico e seletivo.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação a vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação a vácuo e aquecimento à temperatura acima da adsorção.
Formação de multicamadas.	Formação de monocamadas somente.
Lenta ou rápida.	Instantâneas.
O adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente é modificado na superfície.

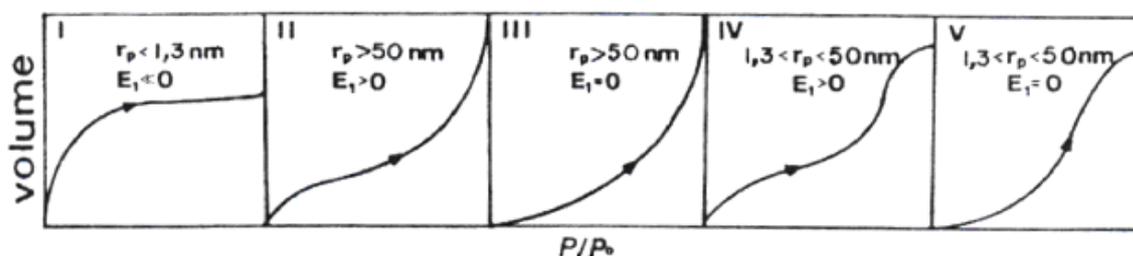
2.5.3 Isoterma de Adsorção

A capacidade de retenção de adsorvatos por um CA é mais comumente avaliada através de isotermas de adsorção ^[58]. A forma da isoterma é a primeira ferramenta na análise da natureza da adsorção ^[43]. Uma isoterma de adsorção consiste de uma série de medidas da quantidade adsorvida em função da pressão de equilíbrio do gás em temperatura constante ou, da concentração no equilíbrio no caso da adsorção em solução ^[59].

Adsorção física é o processo predominante para um gás, com pressão de vapor de saturação P_0 . A pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 . A quantidade adsorvida pode ser expressa pela massa de gás ou volume produzido nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) (cm^3) por unidade de adsorvente (g).

O formato das isotermas de adsorção e tipos de histereses é função do tipo de porosidade do sólido. Essa classificação é comumente chamada de BET em homenagem aos autores *Brunauer, Emmett e Teller*. A Figura 8 **Isotermas (I-V)** e Figura 9 **Histereses (H1-H4)**, mostra os perfis das isotermas de adsorção e os tipos de histereses segundo a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* [60,61].

Figura 8 - Tipos de Isotermas (I-V), segundo a IUPAC [60,61].



A isoterma do tipo I é frequentemente chamada do tipo Langmuir. No caso da adsorção física, a isoterma do tipo I indica a presença de microporos. A isoterma do tipo II é a mais empregada, a teoria de adsorção em multicamadas de *Brunauer, Emmett e Teller* (BET) foi desenvolvida para esse tipo de adsorção. Essa isoterma indica o processo de adsorção em multicamadas, sugerindo a presença de superfície não porosa ou macroporosa. O ponto de inflexão ocorre após a formação da primeira camada. Com o aumento da pressão relativa (P/P_0) o sólido ficará coberto por diversas camadas até que, na saturação, seu número será infinito. A isoterma do tipo III origina-se de superfícies não porosas ou macroporosas que interagem muito 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 com a superfície do adsorvente. A isoterma do tipo IV fornece informações úteis sobre a estrutura de mesoporos através da histerese, que é a não sobreposição da seção da adsorção e da dessorção. A primeira inclinação (sob baixos valores de (P/P_0)) corresponde à cobertura de uma monocamada. A segunda inclinação mostra a adsorção devido à condensação capilar. As isotermas dos tipos IV e

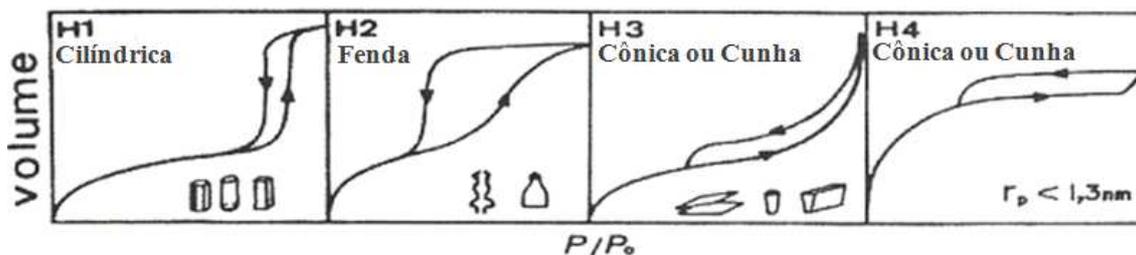
V são características da adsorção, cujas interações entre o adsorvente e o adsorvato são fracas [62,63].

O fenômeno da histerese foi explicado pela presença de capilares, e esta parte da isoterma é utilizada para a avaliação da distribuição do tamanho dos poros. Seguindo a curva de dessorção, a pressão é reduzida a partir do valor de saturação, mas as moléculas de gás condensadas nas cavidades capilares de adsorventes não evaporam tão facilmente como as do líquido livre.

Da mesma forma que existe uma classificação para o tipo de poro como visto na Figura 8, também há uma classificação para o tipo de histerese como mostra a Figura 9. Cada tipo de histerese está relacionado à forma do mesoporo envolvido. Enquanto a histerese do tipo H1 representa mesoporos da forma cilíndrica, a histerese do tipo H2 está relacionada com mesoporos tipo fenda. Ao passo que a histerese do tipo H3 ou H4 representam mesoporos em forma cônica e ou de cunha.

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem frequentemente ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão do gás. Essas equações provêm de modelos teóricos, os mais utilizados são os modelos de Langmuir e BET.

Figura 9 - Tipos Histereses (H1-H4), segundo a IUPAC [60,61].



2.5.4 Teoria de Langmuir

Langmuir, 1918, foi o primeiro a publicar uma teoria sobre adsorção, sendo que a partir dessa teoria muitas outras foram desenvolvidas. A teoria usava uma expressão matemática para descrever a isoterma experimental [64-66], a qual considera que as moléculas do gás são adsorvidas em certos sítios da superfície do adsorvente e que cada sítio liga-se a apenas uma molécula e considerando que não existe interação entre moléculas vizinhas adsorvidas.

A equação (1) da isoterma de Langmuir pode ser escrita na forma:

$$V_a = \frac{V_m b P}{1 + b P} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que:

V_a = volume adsorvido na pressão P ;

V_m = volume adsorvido na pressão infinita (quando toda superfície está coberta com uma monocamada);

b = constante empírica

A equação pode ser colocada na forma linear:

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_m b} + \left(\frac{1}{V_m} \right) P \quad \text{Equação (2)}$$

Um gráfico de P/V_a em função de P resulta em uma reta que permite o cálculo de V_m e b a partir da inclinação e da intersecção com o eixo das ordenadas, respectivamente.

A área superficial específica é calculada a partir de V_m .

2.5.5 Teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

Brunauer, Emmett e Teller estenderam o conceito da adsorção em multicamadas aos conceitos de Langmuir e esta formulação é conhecida como teoria BET [24,64, 65].

A teoria BET considera que os postulados de Langmuir podem ser aplicados a cada camada de adsorção. As forças que atuam na adsorção das multicamadas são as mesmas que agem na condensação de vapores e que apenas a primeira camada de moléculas adsorvidas, que está em contato direto com a superfície do adsorvente, está ligada por forças de adsorção. Como o campo de atuação destas forças é muito curto, as moléculas das demais camadas não estão adsorvidas, elas têm propriedades do estado líquido.

O calor de adsorção da primeira camada tem um valor especial, ΔE_1 , enquanto que o das outras camadas é constante e igual ao calor de liquefação do adsorvato, ΔE_L [65].

Admite-se que na pressão de saturação do gás forma-se um número ilimitado de camadas sobre a superfície. A equação BET assume a forma:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_a(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação (3)}$$

Em que:

C = constante relacionada com o calor de adsorção;

Os outros termos foram definidos anteriormente.

O gráfico de $\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)}$ em função de P/P_0 é uma reta com inclinação

$(C-1)/V_m C$ e a intersecção com o eixo das ordenadas é $1/V_m C$.

A constante C é determinada com a equação:

$$C = e^{\Delta E_1 - \Delta E_L / RT} \quad \text{Equação (4)}$$

Em que:

R = constante dos gases.

T = temperatura absoluta.

A diferença $\Delta E_1 - \Delta E_L$ é conhecido como calor de adsorção puro.

C é geralmente um número grande, logo, a relação $(C-1)/C$ pode ser considerada aproximadamente igual a um e a inclinação aproximadamente igual a $1/V_m$.

O volume da monocamada, V_m , é utilizado no cálculo da área superficial a partir da área ocupada por uma molécula do adsorvato com a fórmula:

$$S_{BET} = V_m \times N \times w \quad \text{Equação (5)}$$

Em que:

N = número de Avogadro

w = área ocupada por uma molécula do adsorvato (para o nitrogênio, $w = 0,162 \text{ nm}^2$ por molécula).

As isotermas BET, para a maioria dos sólidos e tendo N_2 como adsorvato, são lineares na faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,35 ^[24]. A equação não é válida a pressões menores devido ao efeito energético da heterogeneidade da superfície, enquanto que, as isotermas submetidas a pressões maiores, a causa é a combinação da condensação capilar com a adsorção física e a falha na teoria em relacionar o calor de adsorção a partir da segunda camada em diante ^[68].

O modelo BET sofre críticas por considerar todos os sítios sobre a superfície, energeticamente idênticos, despreza a interação entre moléculas vizinhas do adsorvato na mesma camada e não explica a diminuição das forças adsorptivas quando as camadas vão se formando e se distanciando da superfície ^[69]. Mas, apesar das críticas, muitos autores acreditam que os resultados obtidos com a teoria BET têm significado físico, e refletem a realidade do fenômeno de adsorção sobre sólidos. Esta teoria é utilizada como método padrão de determinação de áreas superficiais de sólidos, utilizando N_2 como adsorvato a 77 K ^[70,71]. Qualquer sistema que apresente isoterma do tipo II é perfeitamente descrito pela teoria BET e isotermas dos tipos I e III também obedecem à teoria ^[68].

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal a produção de carvão ativado em baixas temperaturas usando material alternativo lignocelulósico obtido a partir da palmeira buriti (matéria prima) e como agente ativante o cloreto férrico III (anidro).

3.2 Objetivos Específicos

- I. Produzir carvões ativados (CAs) utilizando baixas temperaturas em atmosfera inerte de nitrogênio;
- II. Utilizar como agente ativante o cloreto férrico, em virtude do seu baixo custo, em diferentes proporções mantendo fixa a matéria prima e variando a proporção do agente ativante (matéria prima/cloreto férrico, 1:1-1:5, (% m/m));
- III. Testar a eficiência de adsorção dos carvões obtidos utilizando o corante têxtil *Amarelo FN-2R Cibacron* em solução aquosa.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes Utilizados

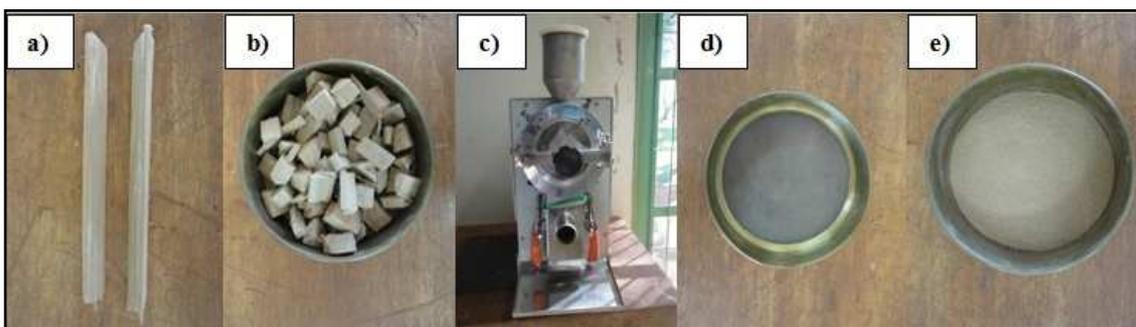
Ácido clorídrico (Merk) e cloreto férrico anidro (Vetec). Todos os reagentes utilizados foram de grau PA

4.2 Obtenção dos Carvões Ativados

4.2.1 Preparação da Matéria Prima

O precursor, talo do buriti Figura 10 (a-e), foi inicialmente preparado retirando-se a parte fibrosa externa (a) e utilizado o “miolo” que foi cortado em pedaços menores (b). Esses pedaços foram moídos (c) e na sequência passados por uma peneira para obtenção de partículas da ordem de 0,30 mm de diâmetro (d), em seguida o material foi coletado (e).

Figura 10 - Esquema representativo do preparo da matéria prima (a-e).



4.2.2 Impregnação do Agente Ativante na Matéria Prima

Cada amostra, envolvendo a matéria prima moída depois de impregnada com uma proporção determinada de cloreto férrico, conforme Tabela 3, foi mantida em uma estufa a 110⁰C por 24 horas.

Tabela 3 - Resumo da sequência de preparação dos CAs em diferentes proporções.

Amostras	Temperatura de ativação 400 ⁰ C	Relação precursor / sal	Nomenclatura
01	400 ⁰ C	1:1	CA1:1
02	400 ⁰ C	1:2	CA1:2
03	400 ⁰ C	1:3	CA1:3
04	400 ⁰ C	1:4	CA1:4
05	400 ⁰ C	1:5	CA1:5

4.2.3 Ativação

As amostras foram ativadas usando um sistema desenvolvido para essa finalidade, sendo composto por um tubo de aço inox no formato cônico com orifícios de 3mm na entrada e saída para passagem de gás, conforme Figura 11. Durante cada processo de ativação o tubo contendo a amostra impregnada com o agente ativante ficou inserido em um forno mufla com passagem de gás nitrogênio na vazão de 20 mL min^{-1} e mantido em isoterma por três horas a 400°C , Figura 12. Após a ativação, as amostras foram retiradas do tubo e lavadas inicialmente com solução 1:1 (v/v) de ácido clorídrico e água para remover o excesso de agente ativante. Posteriormente a primeira lavagem, as amostras foram lavadas novamente com água destilada a quente, até pH neutro. No final desse processo as amostras depois de lavadas e filtradas em funil de Buchner, utilizando papel de filtro watman nº 44, foram secas em uma estufa a 110°C por 24 horas e armazenadas em dessecador até o momento da análise.

Figura 11 - Tubo de aço inox.



Figura 12 - Processo de ativação dos CAs.

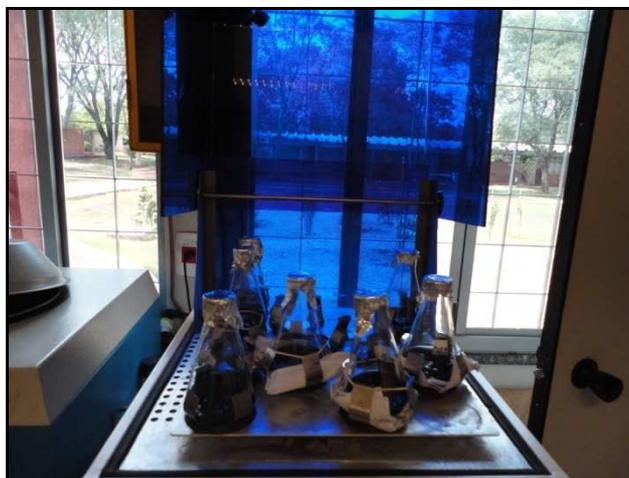


4.3 Testes de Adsorção

Com o intuito de testar a eficiência de adsorção dos carvões obtidos, utilizou-se um corante da indústria têxtil, o *Amarelo FN-2R, Cibacron*. Preparou-se uma solução padrão estoque do corante com concentração inicial de $100,00 \text{ mg L}^{-1}$, em seguida, construiu-se uma curva analítica de calibração (curva padrão) usando diluições da solução do corante, empregando-se as concentrações relacionadas a seguir: 0,0 (branco); 0,0200; 0,500; 1,00; 2,00; 4,00 e $8,00 \text{ mg L}^{-1}$. As leituras foram realizadas em um Espectrômetro de UV-vis - VarianCary 50 em um comprimento de onda máximo de absorção de 430 nm.

Para os testes de adsorção pesaram-se seis amostras de 1,00 g dos carvões ativados (CA) em estudo, sendo uma de carvão ativado comercial (CAC) usado como referência. As amostras foram inseridas em frascos erlenmeyer contendo alíquotas de 80 mL da solução de concentração 40 mg L^{-1} do corante, em seguida as amostras foram colocadas em uma incubadora shaker sobre agitação 125 rpm à temperatura ambiente, durante 2 h, conforme mostra a Figura 13, posteriormente os materiais passaram por uma filtração e as soluções finais analisadas por UV/vis.

Figura 13 - Incubadora shaker com os CAs.

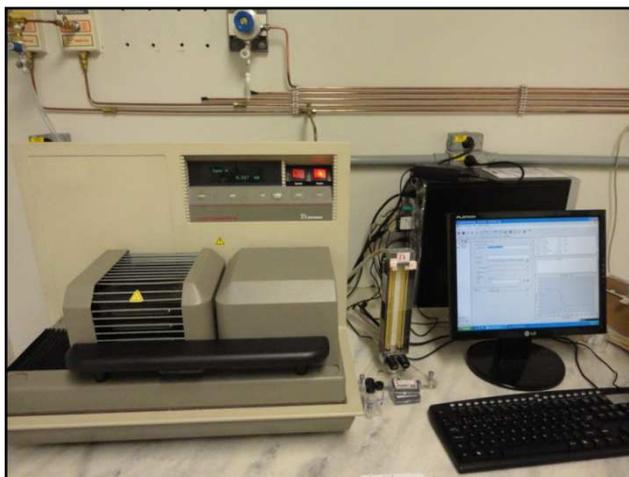


5. CARACTERIZAÇÕES DOS CARVÕES ATIVADOS

5.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas (TG/DTG) foram obtidas no intervalo de 30 – 1000 °C, razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, com fluxo de nitrogênio ou ar de 100 mL min⁻¹, cadinhos de α -alumina e massa da amostra da ordem de 5 mg. Utilizando termoanalisador SDT 2960, da TA Instruments Figura 14.

Figura 14 - Sistema Termoanalisador SDT 2960 da TA Instruments.



5.2 Área Superficial

As isotermas de adsorção e dessorção das amostras (CAs) foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77K) utilizando o equipamento (porosímetro e N₂ da Micromeritics, modelo ASAP 2010) Figura 15.

Figura 15 – Porosímetro N₂ Micromeritics modelo ASAP 2010.



A partir da curva de adsorção de nitrogênio, obtém-se a área superficial (método BET), enquanto que, a partir da isoterma de dessorção, é obtida a distribuição e tamanho de poros (BJH). O método BET consiste em determinar o volume de gás adsorvido a partir da isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície das amostras de carvão ativado foi visualizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O MEV permite a observação direta de algumas mudanças na microestrutura da superfície dos carvões ativados que podem ocorrer devido às modificações. As imagens dos carvões ativados foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura, Jeol, CEO – 1430, Figura 16. Sendo que as amostras foram fixadas em fita de carbono e 20 kV com distância de foco de 10 mm .

Figura 16 - Microscópio de Varredura de Alta Resolução.



5.4 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho

As amostras de carvões ativados foram misturadas com KBr e analisadas por espectroscopia no infravermelho na região de $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ com um Espectrômetro JASCO modelo 4000 Figura 17. Antes das medidas as amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas para retirar a umidade.

Figura 17 - Espectrofotômetro de infravermelho JASCO modelo 4000 na região de 500 – 4000 cm^{-1} .



5.5 Espectrofotômetro de absorção molecular na região do UV-Visível

As análises espectroscópicas na região do ultravioleta-visível foram realizadas em um espectrofotômetro UV-vis Varian Cary 50 na faixa de 200 a 800 nm Figura 18.

Figura 18 - Espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50 e faixa de 200 a 800 nm.



6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais obtidos pela termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG), determinação da área superficial (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram discutidos separadamente em função da especificidade de cada técnica.

6.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Inicialmente, com o objetivo de produzir carvão ativado a partir da referida matéria prima (talo do buriti), um estudo prévio foi feito utilizando dados de análise térmica em atmosfera inerte de nitrogênio, com o intuito de obter informações sobre a temperatura ou intervalo de temperatura ideal para o processo de secagem e carbonização do material.

Além do mais, os dados de análise térmica por TG/DTG foram utilizados para estudar a estabilidade térmica dos materiais após o processo de ativação, usando atmosfera oxidante de ar, bem como fornecer informações sobre a quantidade de resíduos (cinzas) produzidos pelos carvões ativados com diferentes proporções de agente ativante.

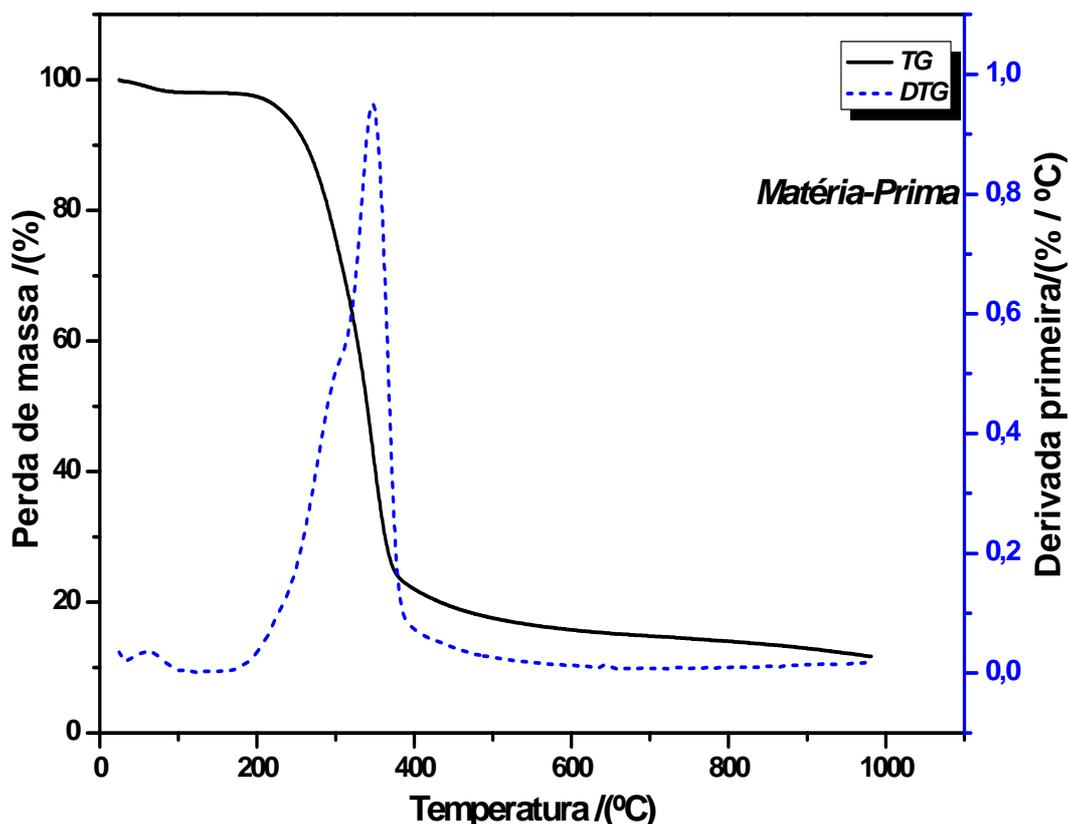
6.1.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) do Precursor e dos Carvões Ativados

6.1.2.1 Matéria Prima – Talo do Buriti

O procedimento de obtenção do carvão ativado foi escolhido previamente com base nos dados das curvas TG/DTG usando atmosfera inerte de nitrogênio. Nesse sentido, esses dados forneceram informações importantes em relação a cada etapa de obtenção do material como observado na Figura 19. Nessas curvas é possível observar que a decomposição térmica da matéria prima utilizando massa inicial de 5,00 mg ocorre basicamente em três etapas. Sendo que a primeira etapa com perda de massa de 2,00 % até 100 °C é referente à água adsorvida pelo material, uma vez que ele não foi seco previamente. Enquanto, a segunda perda de massa de 73,9%, iniciando-se em torno de 180°C é atribuída à degradação térmica da matéria orgânica composta pela hemicelulose, celulose e lignina com formação de resíduo carbonáceo em torno de 380 °C. Assim, a última etapa de decomposição com perda de massa de 12,8 % é atribuído ao material carbonáceo com formação de 11,3 % de resíduo inorgânico juntamente com massa de material carbonáceo.

Em síntese, o material analisado por TG/DTG apresentou um comportamento térmico ideal para a produção de carvão ativado à baixa temperatura, uma vez que a temperatura de formação de material carbonáceo inicia-se acima de 380 °C.

Figura 19 - Curvas TG/DTG da matéria prima em atmosfera inerte de N₂.



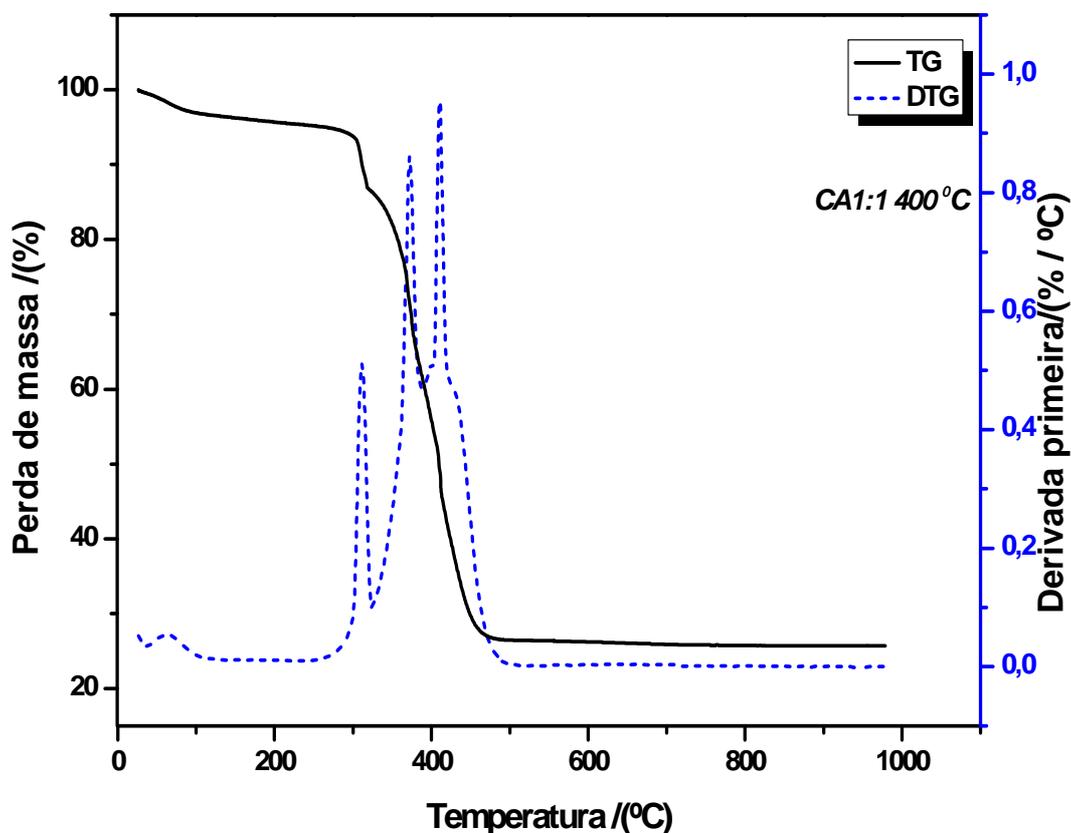
Cabe ressaltar, ainda, que as perdas de massa para os carvões ativados após a desidratação podem ser associadas ao teor de material carbonáceo e aos grupos de superfície produzidos durante o processo de ativação dos carvões. Portanto, para efeito das discussões relativas à TG/DTG denominaremos os grupos de superfície de matéria orgânica.

6.1.2.2 Carvão Ativado CA – Matéria Prima/Agente Ativante (1:1)

As curvas TG/DTG do carvão ativado 1:1 a 400 °C obtidas em atmosfera oxidante de ar são mostradas na Figura 20. A amostra com massa inicial de 4,91 mg decompõe-se basicamente em quatro etapas consecutivas ou sobrepostas, conforme curva DTG, sendo a primeira etapa com perda de massa de 3,00 % (TG) até 105 °C

pode ser atribuída à água adsorvida pelo material, provavelmente durante o armazenamento. As demais etapas com perdas de massa (71,3 %) entre 270 a 496 °C são referentes à oxidação do material carbonáceo e/ou matéria orgânica levando à formação de 25,7% (TG) de resíduo final. Esse elevado teor de resíduo em comparação aos dados obtidos para a matéria prima (11,3%) é devido aos minerais presentes na matéria prima somados ao cloreto férrico (agente ativante) remanescente do processo de ativação.

Figura 20 - Curvas TG/DTG do carvão ativado 1:1 em atmosfera oxidante.

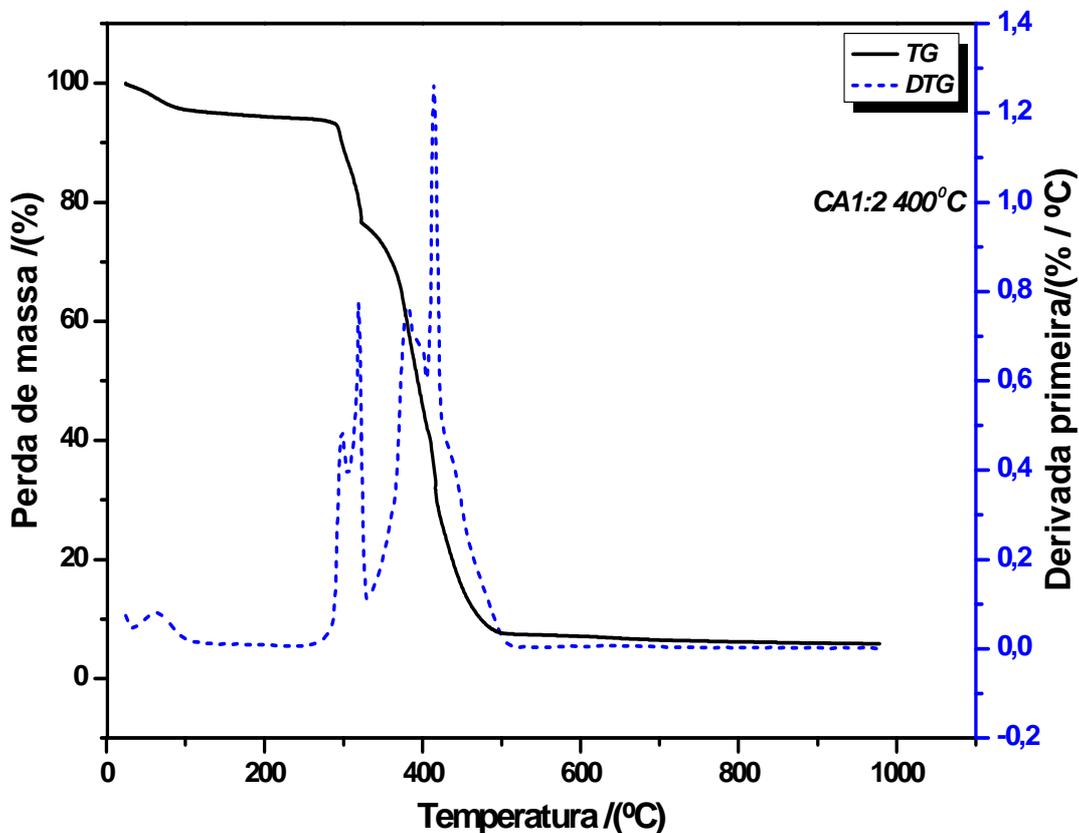


6.1.2.3 Carvão Ativado CA – Matéria Prima/Agente Ativante (1:2)

As curvas TG/DTG da amostra de carvão ativado 1:2 a 400 °C, mostradas na Figura 21, foram obtidas utilizando massa inicial de 5,15 mg. Nessa amostra as perdas de massa são representadas por cinco etapas, de acordo com as curvas DTG, sendo que a primeira etapa até 113°C corresponde à perda de 4,00 % (TG) de água adsorvida pelo material. Enquanto, as demais etapas, envolvendo perdas de massa de 90,2 % (TG) em etapas consecutivas e/ou sobrepostas estão relacionadas à oxidação do material

carbonáceo e/ou matéria orgânica, que ocorre entre 260 – 511°C, levando a formação de um resíduo estável com massa de 5,80 % (TG).

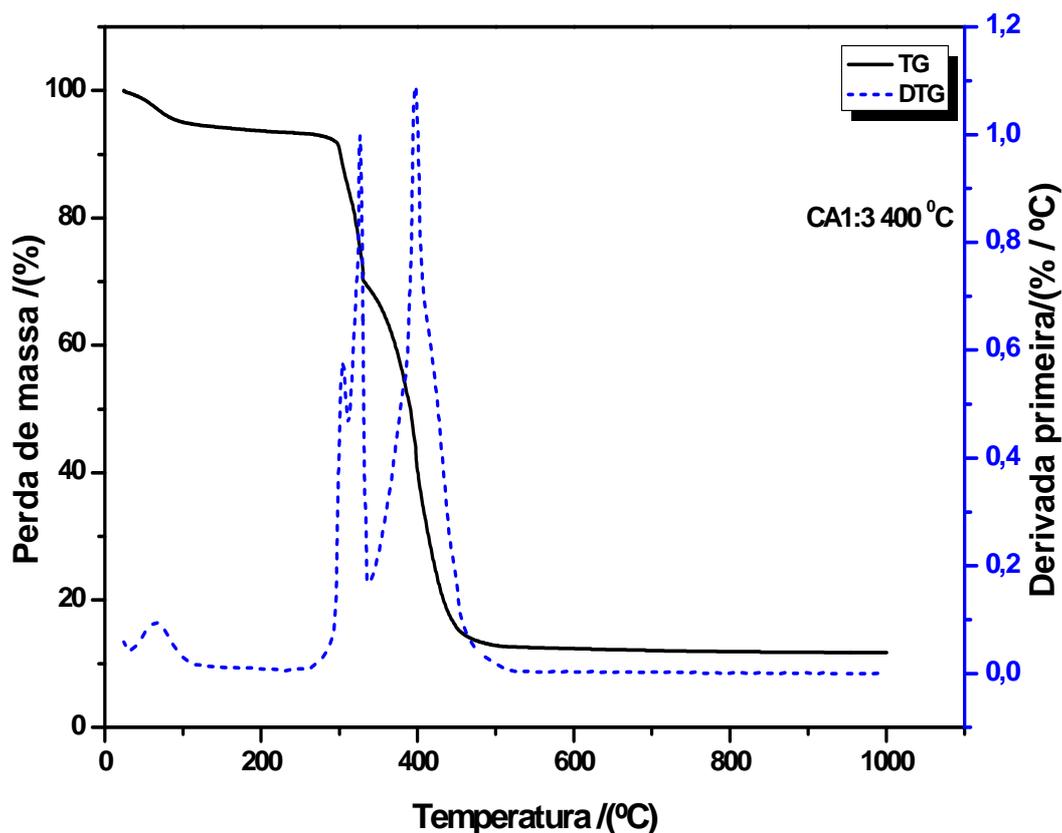
Figura 21 - Curvas TG/DTG do carvão ativado 1:2 em atmosfera oxidante.



6.1.2.4 Carvão Ativado CA – Matéria Prima/Agente Ativante (1:3)

As curvas TG/DTG, Figura 22, mostram a decomposição térmica da amostra de carvão ativado 1:3 obtida a 400°C, utilizando massa inicial de 4,92 mg. A partir dessas curvas é possível observar que a decomposição térmica ocorre basicamente em quatro etapas (DTG). Sendo, a primeira até 122 °C relacionada à perda de 5,00 % (TG) de água adsorvida. A oxidação da matéria orgânica e material carbonáceo ocorreu em três etapas, consecutivas e/ou sobrepostas conforme curva DTG, iniciando-se em 273 °C com perdas de massas de 83,2 % (TG) e atingindo a estabilidade em 518 °C. O resíduo formado foi correspondente a 11,8 % (TG).

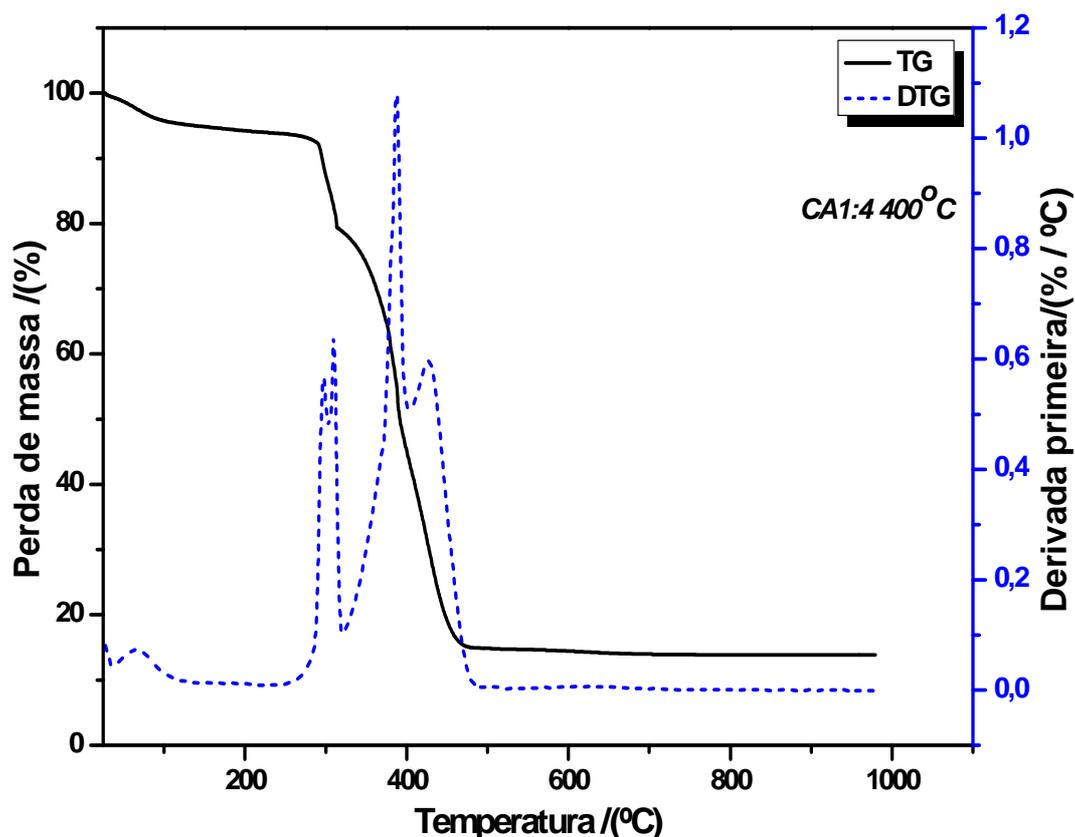
Figura 22 - Curvas TG/DTG do carvão ativado 1:3 em atmosfera oxidante.



6.1.2.5 Carvão Ativado CA – Matéria Prima/Agente Ativante (1:4)

As curvas TG/DTG, Figura 23, para a amostra de carvão ativado 1:4 a 400 °C com massa inicial de 4,75 mg, mostram perdas de massa em cinco etapas consecutivas e/ou sobrepostas (DTG). A primeira etapa até 115 °C é referente à perda de 4,00 % (TG) de água adsorvida pelo material. As demais etapas ocorreram em um intervalo de temperatura de 258 °C e 483 °C com perdas de massa de 82,1% (TG) referente à oxidação da matéria orgânica e material carbonáceo, levando à formação de um resíduo estável de 13,9 % (TG).

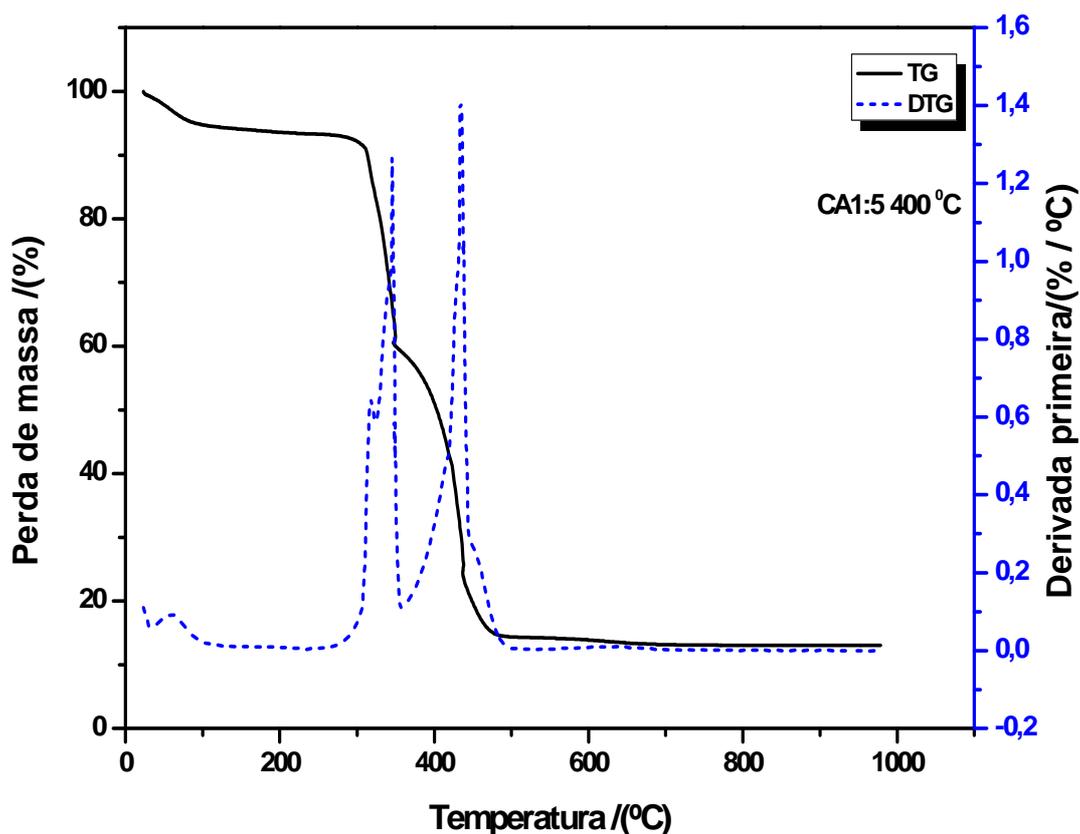
Figura 23 - Curvas TG/DTG do carvão ativado 1:4 em atmosfera oxidante.



6.1.2.6 Carvão Ativado CA – Matéria Prima/Agente Ativante (1:5)

As curvas TG/DTG do carvão ativado 1:5 a 400 °C são mostradas na Figura 24. A amostra com massa inicial de 5,08 mg decompõe-se basicamente, conforme curva DTG, em três etapas consecutivas e/ou sobrepostas, sendo que a primeira etapa com perda de massa de 5,00 % (TG) até 109 °C pode ser atribuída à água adsorvida pelo material. Enquanto, as outras duas etapas ocorreram em um intervalo de temperatura de 277 °C e 493 °C com perdas de massa de 82,0 % (TG) referente à oxidação da matéria orgânica e material carbonáceo, levando à formação de um resíduo estável com 13,0 % de massa.

Figura 24 - Curvas TG/DTG do carvão ativado 1:5 em atmosfera oxidante.



6.2 Análise Textural

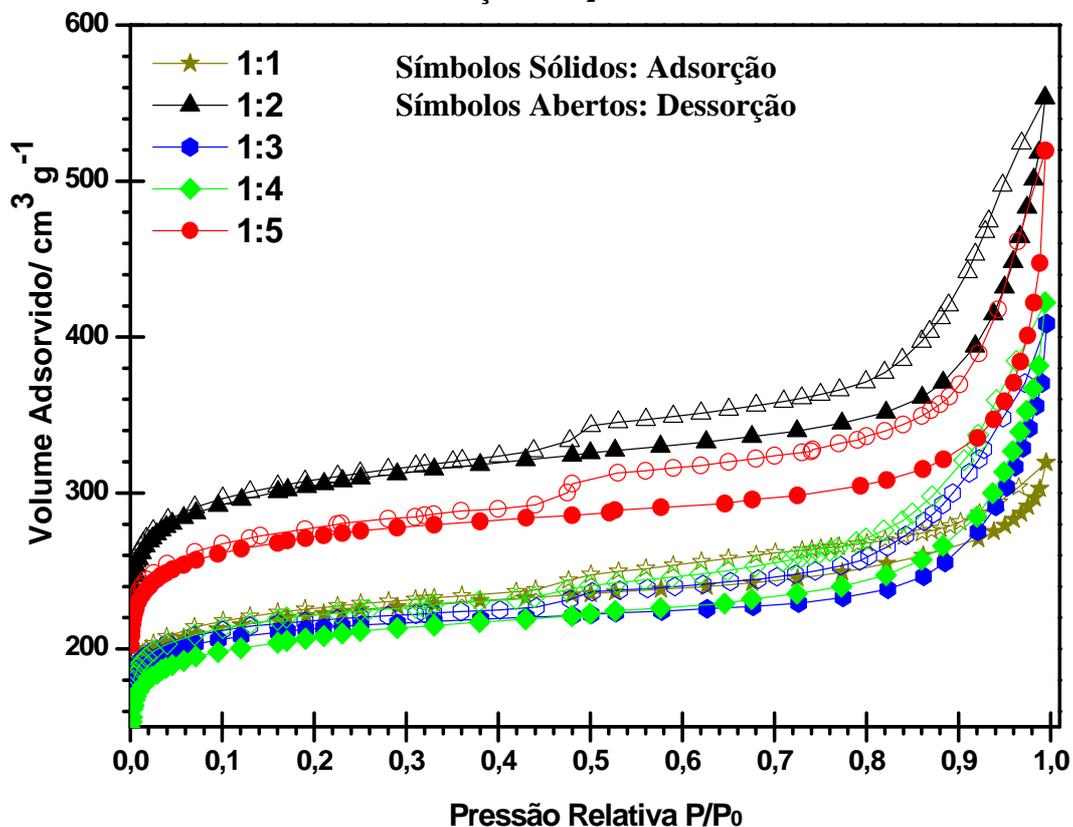
A caracterização textural de um adsorvente consiste na determinação da superfície específica, bem como a distribuição e diâmetro dos poros. Assim, nesse estudo foi realizada a determinação da área específica, distribuição e diâmetro dos poros dos carvões ativados, uma vez que a capacidade de adsorção desses materiais está intimamente ligada a esses parâmetros.

6.2.1 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção para os carvões ativados são mostradas e correlacionadas na Figura 25. Nessa análise pode-se observar com base no perfil das isotermas obtidas para os carvões ativados com diferentes proporções de agente ativante, que esses materiais não apresentam indicação de diferenças significativas em sua morfologia em função da proporção do agente ativante utilizado ^[60,61]. Entretanto, para as amostras ativadas com as respectivas proporções 1:2 e 1:5, o volume adsorvido está em um patamar maior em toda a extensão de pressões relativas. A amostra modificada com proporção 1:1 exibe volume adsorvido em altas pressões menor do que

para as demais amostras, o que indica menor contribuição dos poros no volume adsorvido. “Símbolos sólidos”: adsorção e “símbolos abertos”: dessorção.

Figura 25 - Efeito da proporção do agente ativante nas características da Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77K.



6.2.2 Área Superficial (BET)

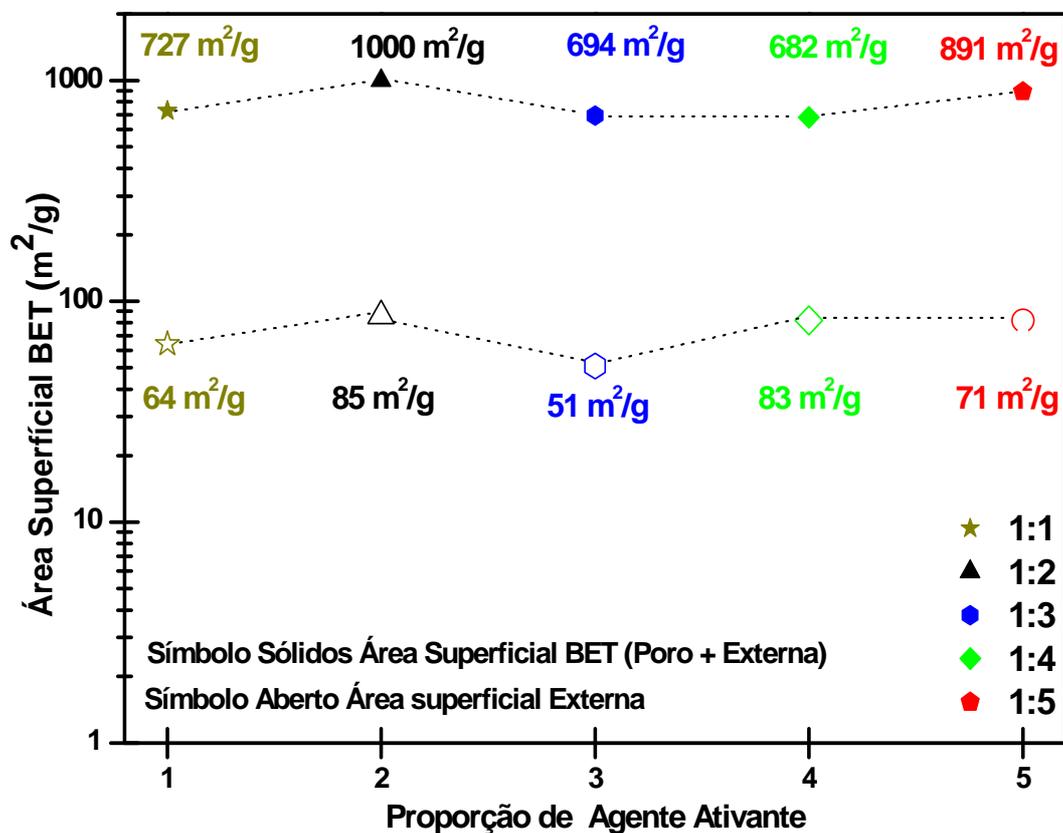
6.2.2.1 Área Superficial Interna e Externa

Na Figura 26 pode-se observar a variação de área superficial BET representada pelas duas linhas tracejadas do gráfico. A primeira linha com símbolos sólidos corresponde à área interna (área superficial dos poros mais a área superficial externa), enquanto a segunda linha com símbolos abertos corresponde somente à contribuição da área superficial externa.

Desse modo, analisando individualmente cada carvão ativado (1:1 até a proporção de 1:5) em relação a sua área superficial externa versus a área superficial interna, podemos verificar que todos os carvões produzidos possuem elevada área superficial interna e baixa área superficial externa, o que é desejável em um bom adsorvente. Entretanto, o aumento da massa de agente ativante utilizado na produção dos carvões ativados produziu um aumento de área superficial interna satisfatória. Entretanto, a variação em relação a diferenças na proporção de agente ativante parece

oscilar aleatoriamente, possivelmente, a quantidade mínima de agente ativante está sendo suplantada para todas as amostras.

Figura 26 - Variação da área superficial BET e da área superficial externa em função da proporção de agente ativante.



6.2.2.2 Distribuição de Diâmetro de Poros

As curvas de distribuição de diâmetro de poros são mostradas na Figura 27. Nas amostras de carvões ativadas a 400°C com várias proporções de agente ativante é possível observar que o maior volume adsorvido foi verificado para as amostras obtidas com agente ativante nas proporções de 1:2 e 1:5 nas isotermas, se deve ao maior volume acumulado de mesoporos médios e grandes (10 a 50 nm). Na Figura 27, observa-se uma ampliação da distribuição mostrada na Figura 28 para a região de 1 a 8 nm, mostrando o perfil predominante de diâmetro de mesoporos localizado entre 3 e 4 nm, com pequenas variações de perfil. Todas as amostras apresentam volume adsorvido crescente em direção aos microporos (< 2nm).

Figura 27 - Distribuição e diâmetro de poros dos carvões ativados.

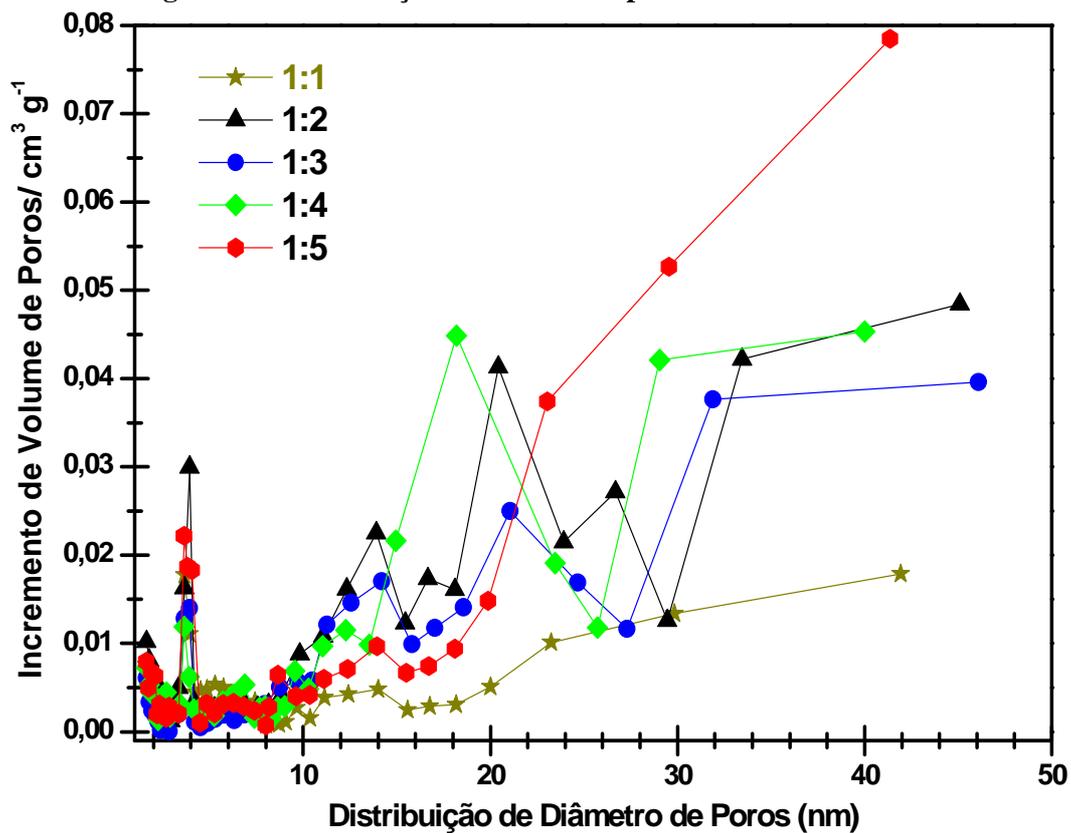
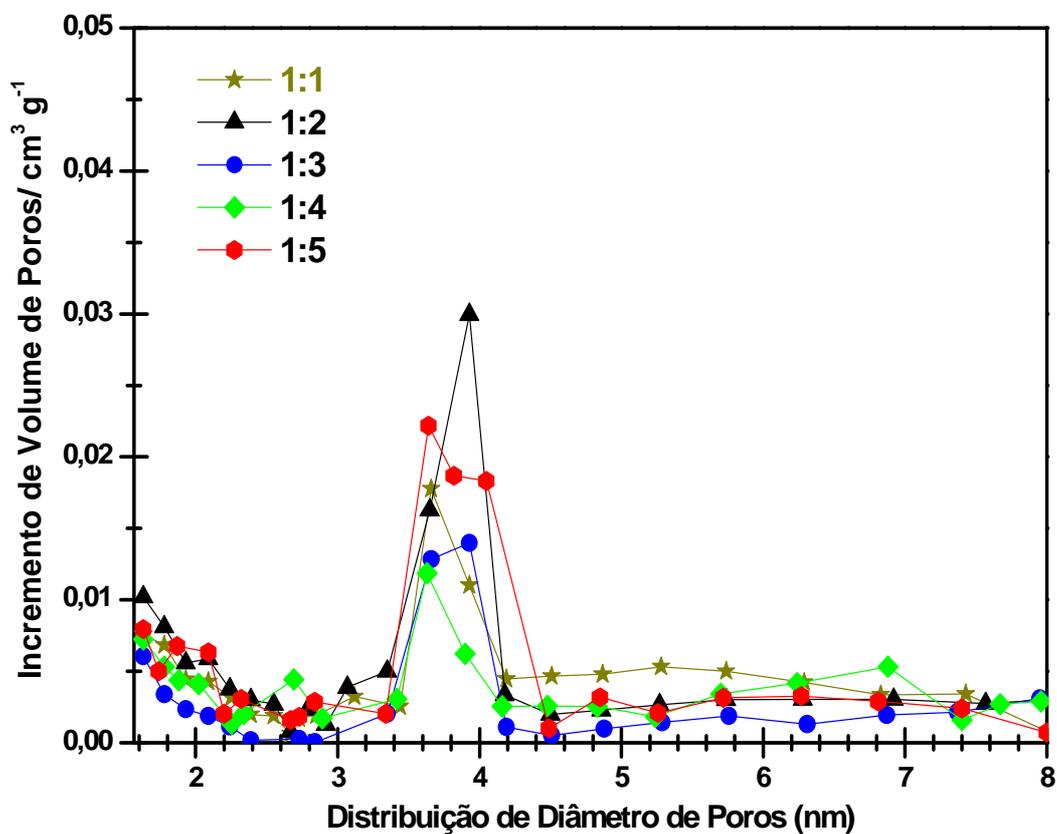


Figura 28 - Ampliação da Figura 27 para a região de 1 a 8 nm, mostrando o perfil predominante de diâmetro de mesoporos.



6.3 Isoterma e Histerese

Observando as Figuras (8-9) na revisão da literatura, referente aos perfis de isotermas de adsorção e aos tipos de histerese, pode-se identificar que as amostras apresentam um comportamento misto entre o tipo I para pressões relativas baixas e o tipo III para pressões relativas médias e altas, conforme as amostras de carvão ativado representados pelas Figuras 29 a 33. Na figura 8 a isoterma do tipo I é marcada essencialmente por um alto volume adsorvido em pressões relativas (p/p_0) iniciais, característica da adsorção em microporos com raio menor que 1,3 nm. Enquanto a isotermas do tipo III é marcada por uma adsorção progressiva, que culmina com alta adsorção em pressões relativas altas, com tamanho de poros na região de mesoporos (<50 nm), característica de materiais mesoporosos com ampla faixa de distribuição de tamanho de poros.

Figura 29 - Isoterma de adsorção/dessorção N_2 do carvão ativado 1:1.

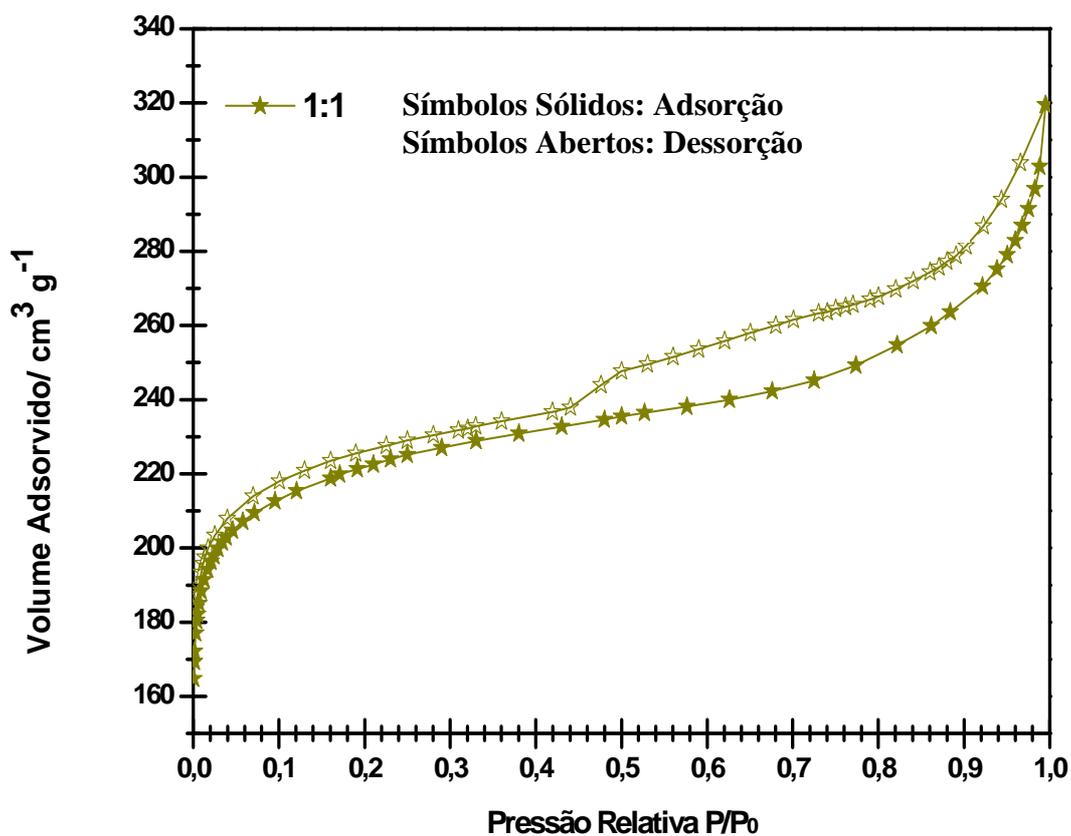


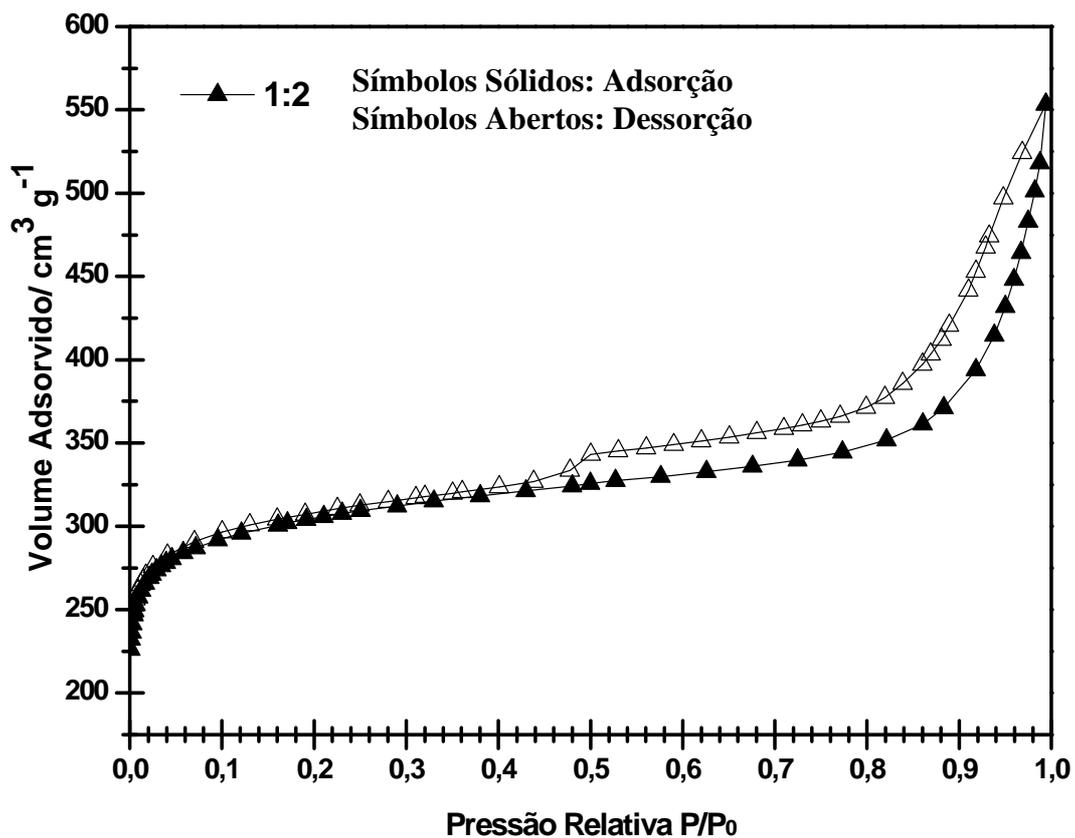
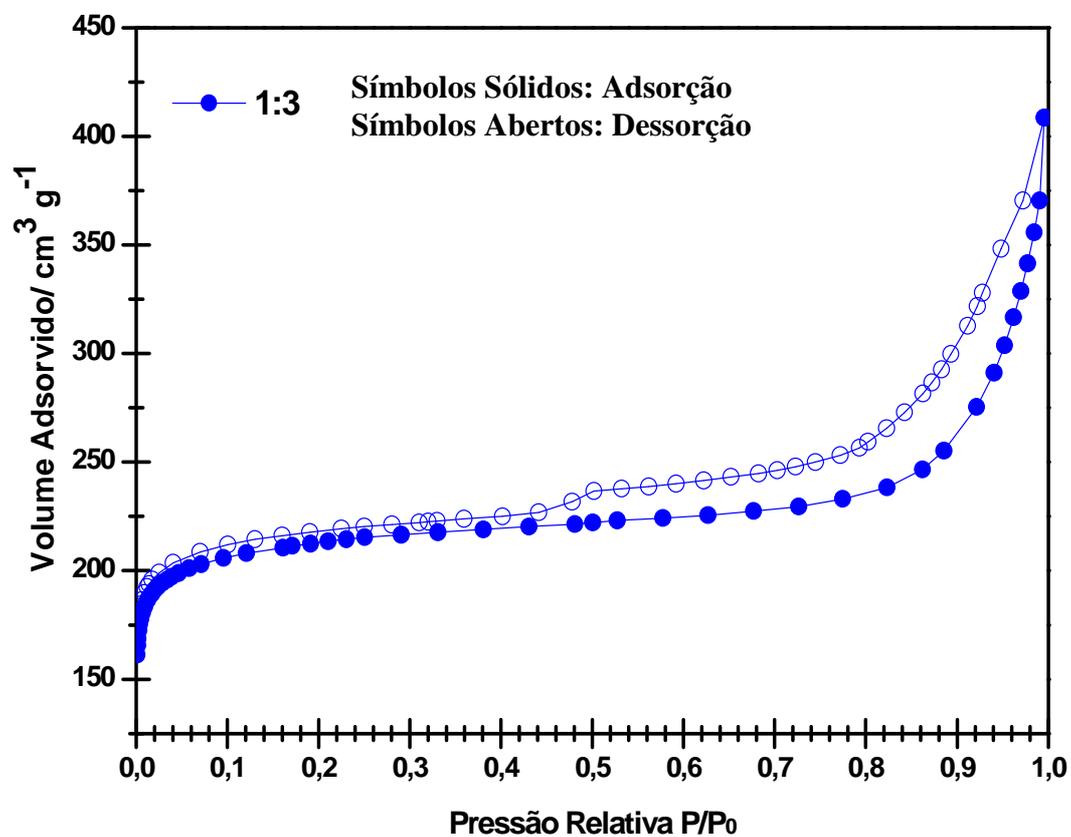
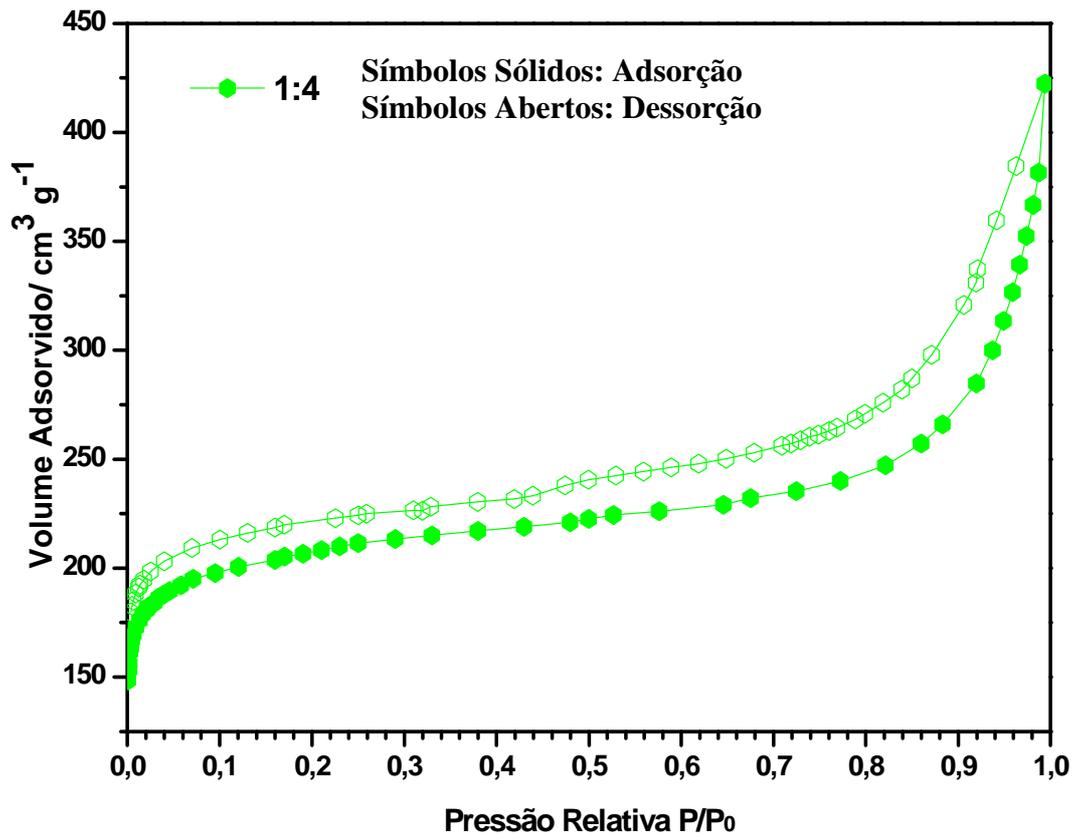
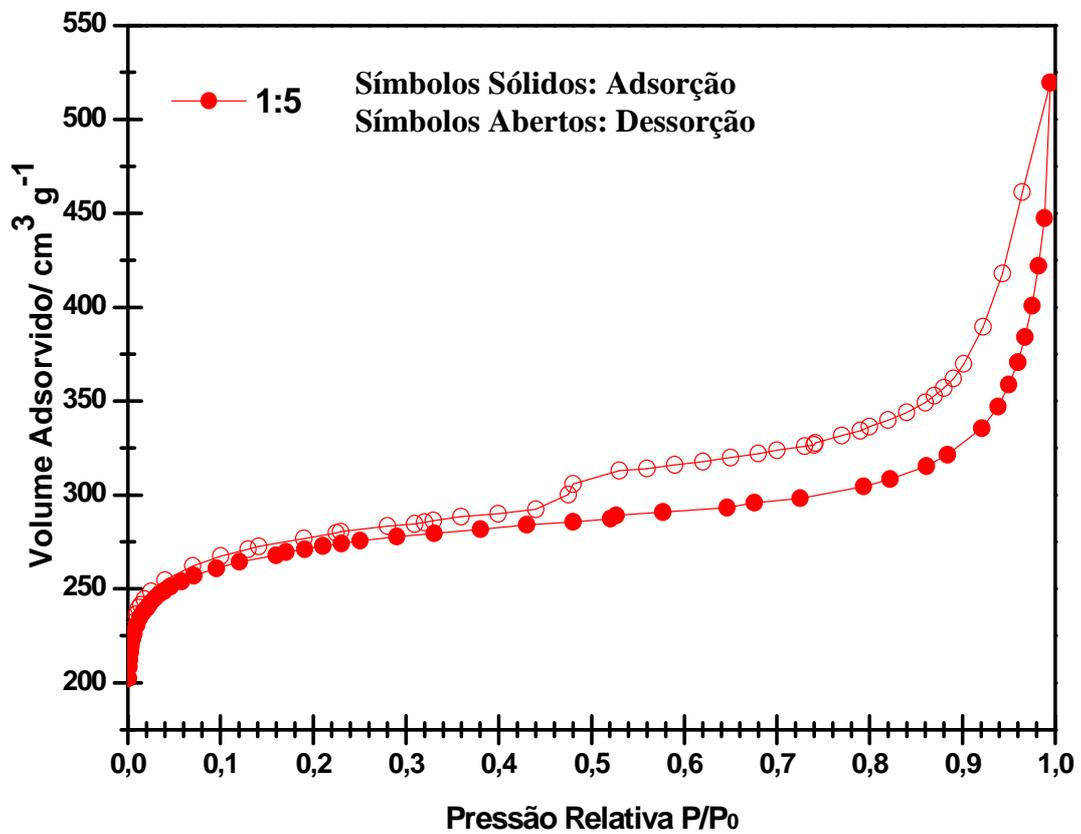
Figura 30 - Isoterma de adsorção/dessorção N₂ do carvão ativado 1:2.Figura 31 - Isoterma de adsorção/dessorção N₂ do carvão ativado 1:3.

Figura 32 - Isoterma de adsorção/dessorção N₂ do carvão ativado 1:4.Figura 33 - Isoterma de adsorção/dessorção N₂ do carvão ativado 1:5.

6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas amostras, antes e após a ativação, Figuras 34 a 39, com o intuito de visualizar o precursor e comparar a diferença morfológica decorrida do processo de ativação.

Na Figura 34 nota-se uma superfície lisa e irregular, características de material lignocelulósico, a seta em amarelo indica pequenos pontos pretos, evidenciando que a matéria-prima já possui certa porosidade.

As micrografias das Figuras 35 a 39 mostram que, após o processo de ativação, houve um aumento da porosidade, conforme constatado pela área superficial BET. Esse aumento se deu porque o agente ativante mostrou-se eficaz durante o processo de pirólise (ativação).

No início do processo, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi feito um aumento de 50.000x em relação à matéria original, isso possibilitou a observação de pequena porosidade do material, mostrando pequenos poros já de início, após a ativação, foi possível visualizar as modificação ocorridas nos carvões ativados com um aumento de 5.000x apenas, assim o carvão ativado do pecíolo (talo) do buriti apresentou mudança morfológica significativa com o aumento da porosidade e também, como já foi exposto anteriormente, foi constatada pela área superficial BET.

Figura 34 - Micrografia da matéria prima (Precursor).

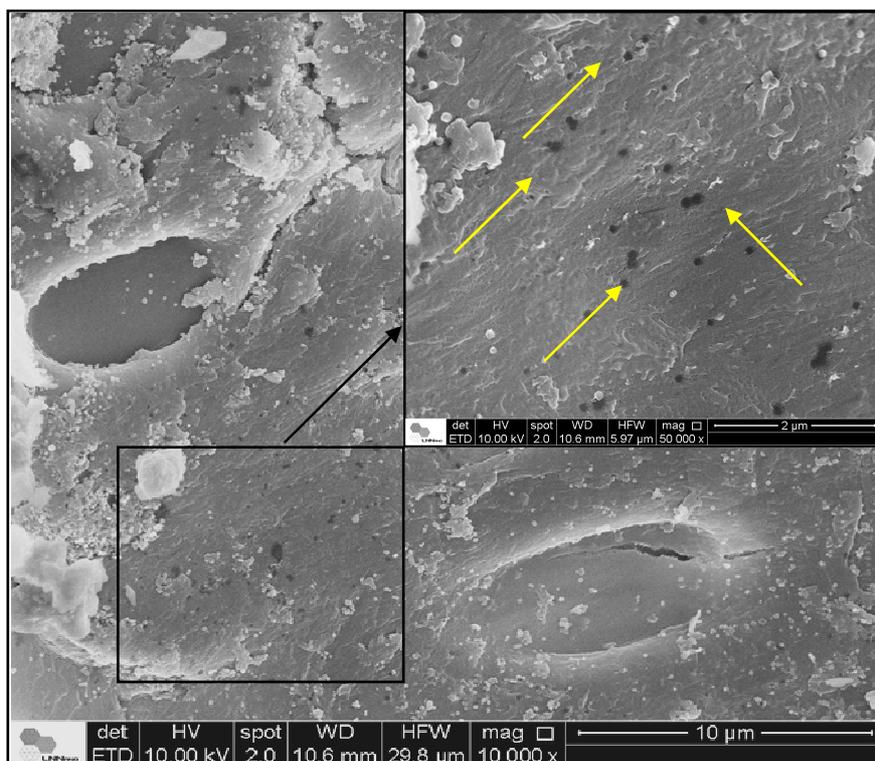


Figura 35 - Micrografia do carvão ativado 1:1.

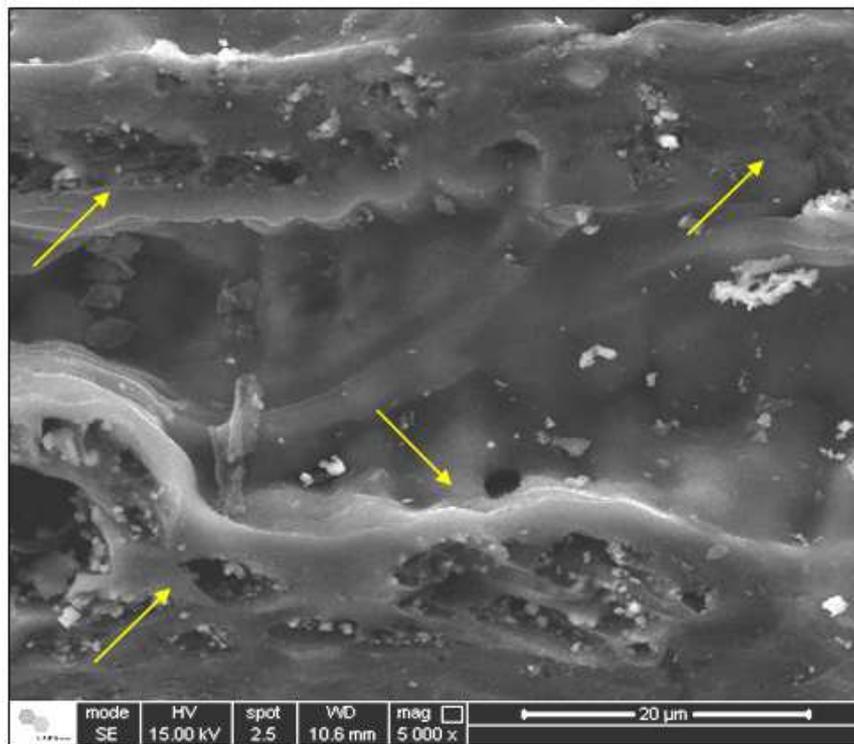


Figura 36 - Micrografia do carvão ativado 1:2.

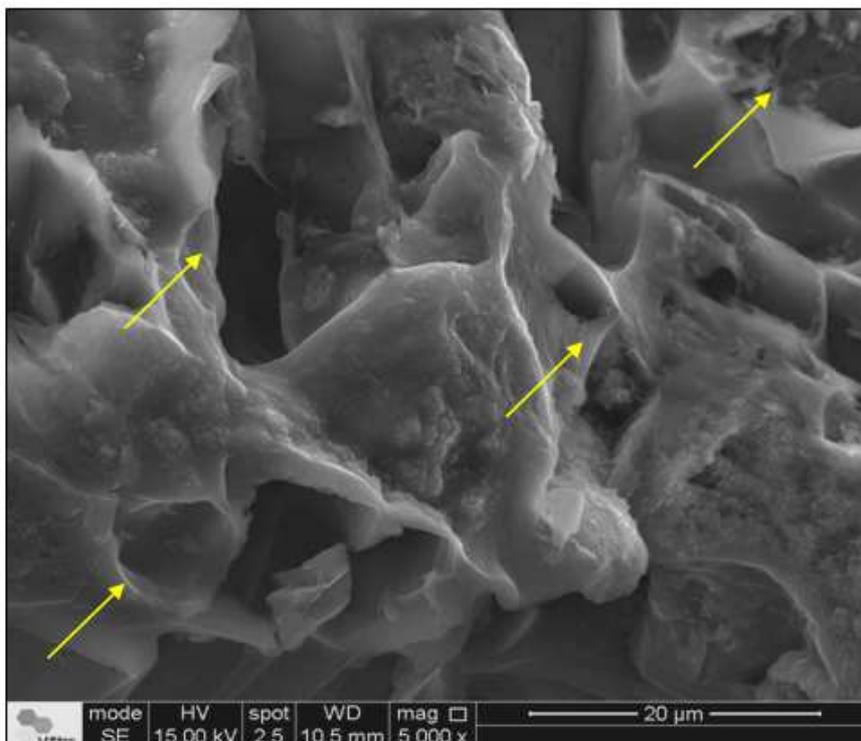


Figura 37 - Micrografia do carvão ativado 1:3.

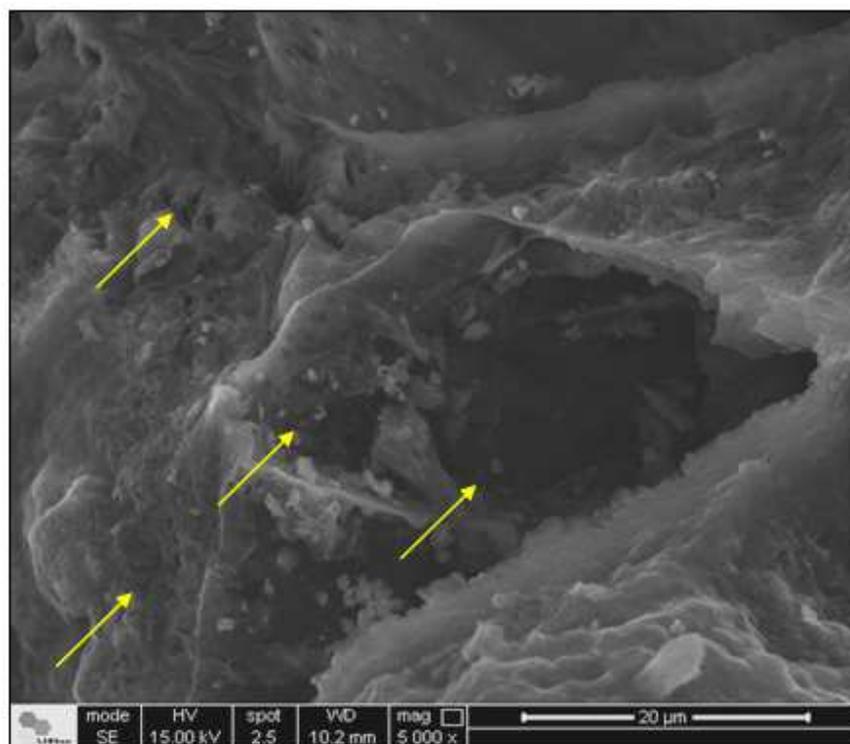


Figura 38 - Micrografia do carvão ativado 1:4.

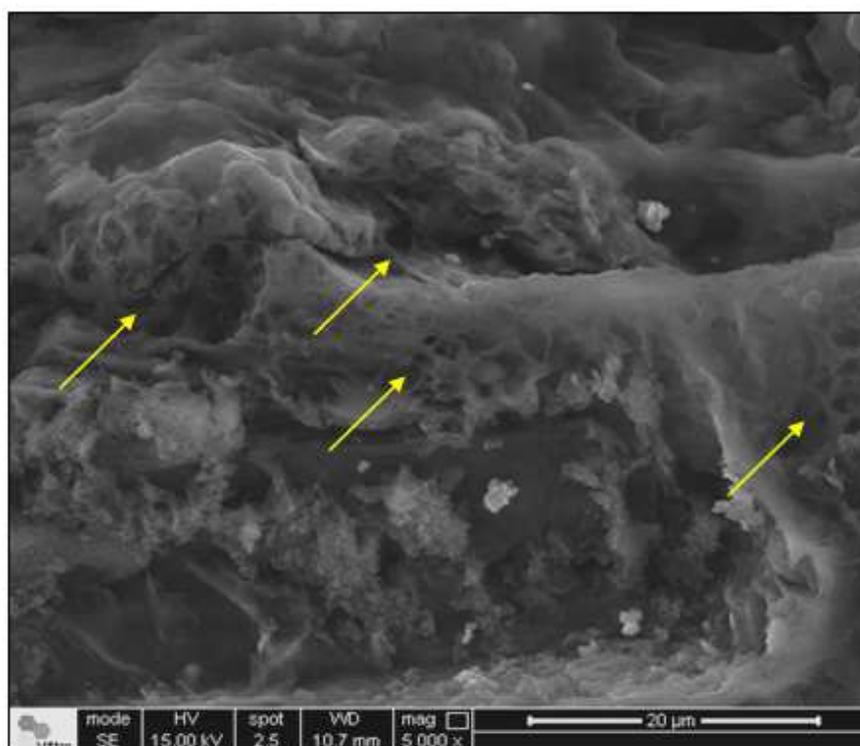
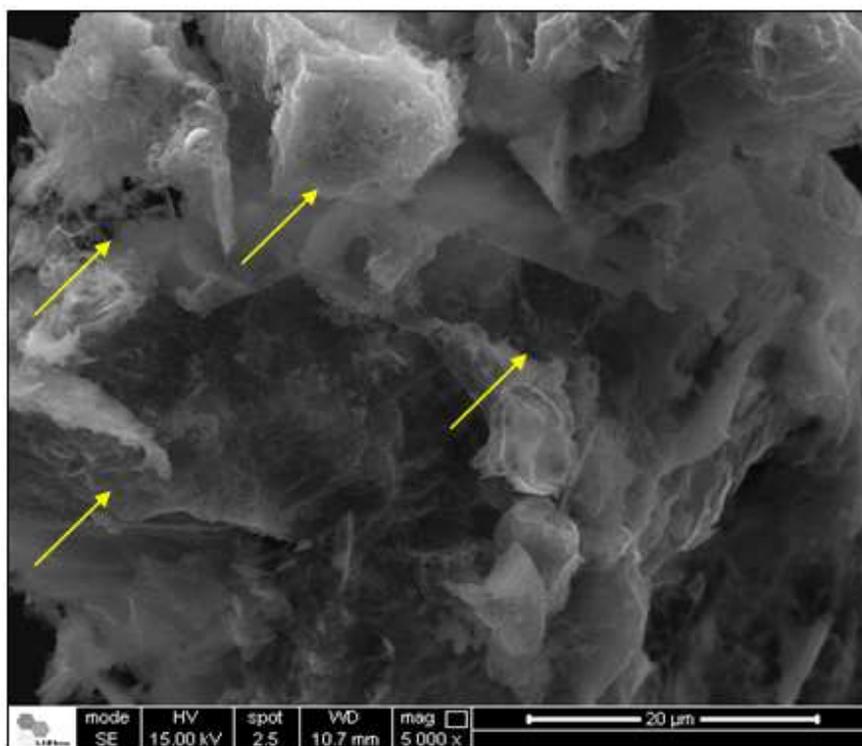


Figura 39 - Micrografia do carvão ativado 1:5.

6.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio (FT-IR)

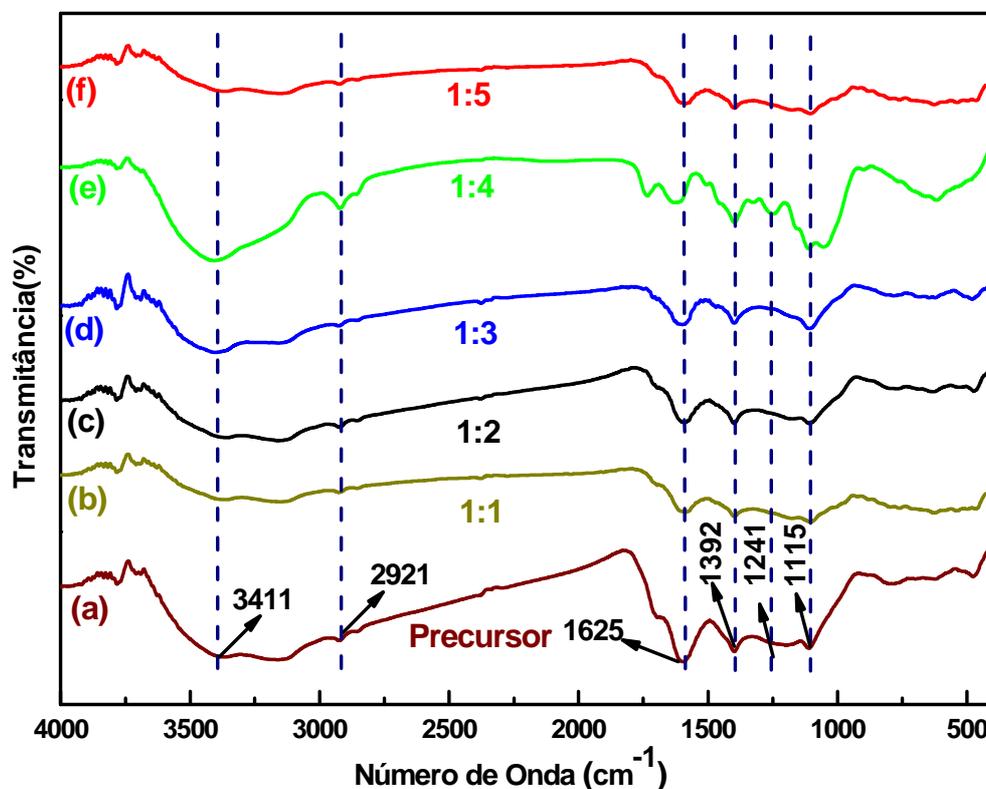
Na tentativa de obter informações sobre os grupos funcionais formados nos CAs com o processo de pirólise, os materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros de infravermelho dos carvões preparados com FeCl_3 em diferentes proporções podem ser observados na Figura 40 (a-f).

Analisando o espectro da Figura 40(a) verificam-se uma banda em 3.411 cm^{-1} atribuída ao estiramento vibracional do grupo O-H, essa banda indica a presença de água adsorvida pelo material. A banda de estiramento na região de 2.921 cm^{-1} é característica de vibrações simétricas e assimétricas de grupos C-H (metila). Enquanto absorção situada em 1.625 cm^{-1} está relacionada a vibrações de estiramento C=O de grupos carbonila da amida. Para os grupos fenólicos, as bandas de absorção estão localizadas na região de 1.392 cm^{-1} é referente à deformação O-H e em 1.241 cm^{-1} correspondente ao estiramento do grupo C-O. Nos espectros em estudo, nota-se ainda, a presença de uma banda na região de 1.115 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo C-N, característico de aminas.

A banda em 2.921 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento vibracional C-H observada com maior intensidade no espectro, Figura 40(a), referente ao precursor, e que pode ser observada em menor intensidade nos espectros 40(b-f) para os CAs. Esse último resultado pode ser atribuído ao processo de carbonização do material.

Comparando o espectro da Figura 40(a) do precursor com os CAs a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, pode ser observado um comportamento semelhante entre as bandas vibracionais, porém com menores intensidades para os espectros da Figura 40(b-e), consequência da degradação de alguns grupos de superfície durante o processo de ativação.

Figura 40 - Espectros na região do infravermelho precursor (a), CA 1:1 (b), CA 1:2 (c), CA 1:3 (d), CA 1:4 (e) e 1:5 (f).



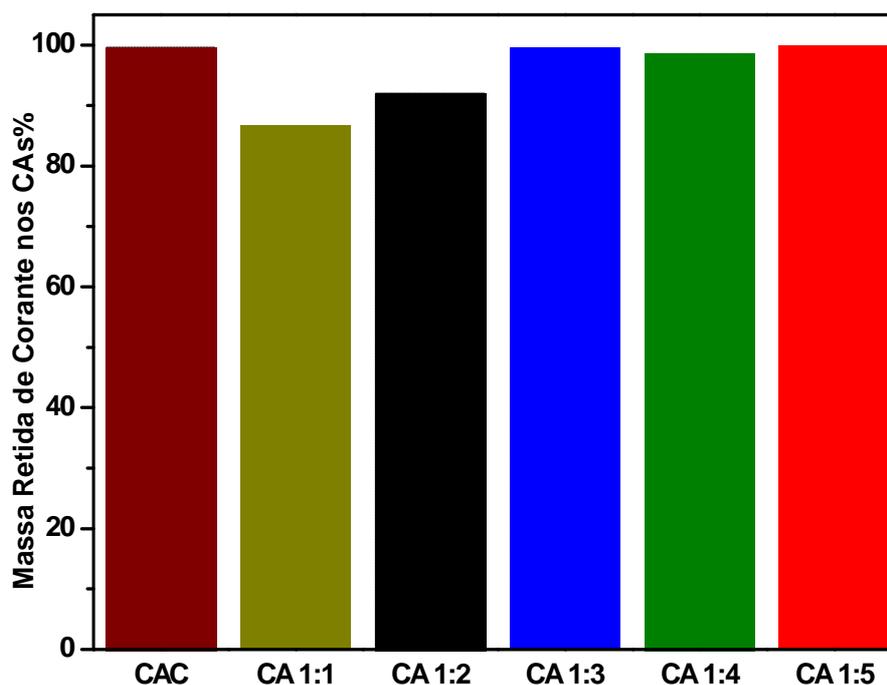
6.6 Testes de Adsorção

Foram feitos seis testes de adsorção, cinco com amostras de CAs obtidas experimentalmente e um com carvão ativado comercial (CAC) para comparação. Na tabela 4 podem-se verificar os resultados obtidos em cada alíquota retirada de cada teste.

Tabela 4 - Resultados dos testes de adsorção.

CA's 400 °C	Massa Inicial	Concentração Final	Massa na Solução	Massa Retida no Carvão	% Retida Corante
CA 1:1	3,2 mg	5,37 mg/L	0,43 mg	2,77 mg	84,47
CA 1:2	3,2 mg	3,22 mg/L	0,26 mg	2,94 mg	91,87
CA 1:3	3,2 mg	0,26 mg/L	0,021 mg	3,179 mg	99,34
CA 1:4	3,2 mg	0,62 mg/L	0,05 mg	3,15 mg	98,43
CA 1:5	3,2 mg	0,068 mg/L	0,005 mg	3,19 mg	99,68
CAC	3,2 mg	0,21 mg/L	0,0168 mg	3,183 mg	99,46

Conforme descrito na metodologia, utilizou-se uma solução de concentração $40,0 \text{ mg L}^{-1}$. Observou-se uma grande redução na concentração em todas as amostras após o teste de adsorção, ou seja, uma redução na concentração inicial do corante, indicando que o corante foi adsorvido com eficiência nas amostras de CAs obtidas. Os testes com os carvões CA1:3, CA1:4 e CA1:5 tiveram valores de massa retida (%) semelhante ao CAC tabela 4. A simples leitura da tabela 4 demonstra que os carvões ativados a partir do pecíolo (talo) do buriti apresentam bons resultados em % quando comparados com o CAC, veja que na proporção (CA 1:5) apresentou o carvão do buriti maior retenção de corante (99,68%) em relação ao CAC (99,46%), por outro lado nas demais proporções (CA 1:1, CA 1:2, CA 1:3 e CA 1:4) apresentaram uma porcentagem significativa de adsorção do corante muito próxima ao CAC já especificado aqui.

Figura 41 - Porcentagem de corante retida nos carvões ativados.

7. CONCLUSÃO

As amostras de carvão ativado produzidas utilizando o cloreto férrico tiveram sua área superficial, bem como a porosidade aumentada significativamente em relação à matéria prima. Nesse estudo, a matéria prima (buriti) utilizada para a produção dos carvões ativados teve elevada área superficial interna e baixa área superficial externa de acordo com as medidas realizadas pelo método de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET). Além do mais a distribuição dos poros está na região de mesoporos, ideal para a adsorção de moléculas orgânicas em solução aquosa.

Quanto ao teor de resíduos (cinzas) dos carvões ativados, eles foram determinados por análise térmica TG/DTG e estão abaixo de 14 %, aceitável para amostras de carvão ativado produzidos a partir de material lignocelulósico.

Em relação às estruturas morfológicas dos carvões ativados analisadas pela MEV, eles mostraram-se bastante semelhantes, possuindo baixa rugosidade superficial, com partículas irregulares, possuindo várias cavidades e lamelares, apresentando tanto poros em sua sessão transversal quanto sobre a superfície lateral dessas lamelas.

Os testes de adsorção realizados utilizando medidas de UV-vis do corante remanescente em solução demonstraram resultados satisfatórios como material adsorvente quando comparada a um carvão ativado comercial, em testes de adsorção utilizando o corante têxtil *Amarelo FN-2R Cibacron* em solução aquosa.

Em relação ao custo versus benefício, os carvões ativados nas proporções de 1:1 e 1:2 apresentam maior potencial em relação aos demais devido o aumento do agente ativante para as amostras de 1:3 à 1:5 não modificar significativamente a morfologia dos materiais para serem utilizados como adsorvente muito mais eficiente. Desse modo, esse material apresenta boa viabilidade se usado como agente filtrante em estações de tratamento de efluentes da indústria têxtil ou empregado para outros tratamentos afins em virtude da matéria prima ser oriunda de material lignocelulósico descartado naturalmente pela palmeira buriti, além de poder ser produzido em baixas temperaturas com agente ativante relativamente barato.

8. REFERÊNCIAS

- [1] 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.
- [2] JAIN, A. K. et al. **Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes.** Journal of Hazardous Materials B, v. 101, p. 31-38, 2003.
- [3] ZHONGHUA, Hu., VANSANT, E. F. **A New Composite Adsorbent Produced by Chemical Activation of and Interface.** Science, v. 176, p. 422-431, 1995.
- [4] KAUSTUBHA MOHANTY, D. Das, M.N. Biswas. **Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation Chemical.** Engineering Journal, v. 115, p. 121-131, 2005.
- [5] PUZIY, A.M. et al. **Surface Chemistry of Phosphorus Containing Carbon of Lignocellulosic Origin.** Carbon, v. 14, p. 2857-2868, 2005.
- [6] BUDINOVA, T. et al. **Characterization and Application of Activated Carbon produced by H₃PO₄ and Water Vapor Activation.** Fuel Processing Technology. v. 87, p. 899-905, 2006.
- [7] KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., **Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon,** Journal of Hazardous Materials. v. 124, p. 192, 2005.
- [8] DÍAZ-DÍEZ, M. A. et al. **Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods,** Applied Surface Science. v. 238, p. 309, 2004.
- [9] PHAN, N.H. et al. **Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jut, coconut) fibers for water treatment applications.** Carbon, v. 44, p. 2569, 2006.
- [10] GUO, J.; LUA, A. C., **Adsorption of sulphur dioxide onto activated carbon prepared from oil-palm shells with and without pre-impregnation.** Separation and Purification Technology. v. 30, p. 265, 2003.
- [11] GUO, J.; LUA, A. C., **Effect of surface chemistry on gas-phase adsorption by activated carbon prepared from oil-palm stone with pre-impregnation.** Separation and Purification Technology. v. 18, p. 47, 2000.
- [12] NAMANE, A. et al. **Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄.** Journal of Hazardous Materials. v. 119, p. 189, 2005.
- [13] BAQUERO, M. C. et al. **Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid.** Journal of Analytical and Applied. Pyrolysis. v. 70, p. 779, 2003.

- [14] EL-HENDAWY, A. N. A., **Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon.** Carbon. v. 41, p. 713, 2003.
- [15] EL-HENDAWY, A. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S., **Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.** v. 180, p. 209, 2001.
- [16] HENDERSON, A.; GALEANO, G.; BERNAL, R. **Field Guide to the Palms of the Americas.** New Jersey, Princeton University Press. V. 1, p. 353, 1995.
- [17] LORENZI, H. et al. **Palmeiras brasileiras e exóticas cultivadas.** Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2004.
- [18] MMA, Ministério do Meio Ambiente. 2009c. Informações contidas na página da Secretaria de Extrativismo e Desenvolvimento Rural Sustentável. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/sitio/index.php?ido=conteudo.monta&idEstrutura=65>. Acessado em: 06/set/2013.
- [19] GOMES, L. et al. **Genetic diversity in natural populations of buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.).** Crop Breeding and Applied Biotechnology, v. 11, p. 216-223, 2011.
- [20] PASSOS, M. A. B.; MENDONÇA, M. S. **Epiderme dos segmentos foliares de *Mauritia flexuosa* L. f. (Arecaceae) em três fases de desenvolvimento.** Acta Amazonica, v. 36, p. 431-436, 2006.
- [21] FERNANDES-PINTO, E. & SARAIVA, N. Percepção de moradores locais sobre recursos hídricos e conservação em uma região do semi-árido maranhense – abordagem etnoecológica. **VI Simpósio Brasileiro de Etnobiologia e Etnoecologia: Resumos**, Porto Alegre/RS 2006.
- [22] CORREA, M. PIO. **Dicionário de Plantas Úteis do Brasil.** Ministério da Agricultura. Rio de Janeiro, Imprensa Nacional. 1931.
- [23] SAMPAIO, Maurício Bonesso. **Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do buriti.** Instituto Sociedade, População e Natureza, v. 2, p. 80, 2011.
- [24] SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. **Active carbon: Manufacture, properties and applications.** New York: Elsevier, 1970.
- [25] BANDOSZ, Z.; TERESA, J. The City College of New York – Dept. of Chemistry. **Activated carbon surfaces in environmental remediation.** INTERFACE SCIENCE AND TECHNOLOGY . New York. v. 7, p. 3 – 7, 2006.
- [26] SUZUKY, M. **Adsorption Engineering.** Amsterdam: Elsevier. v. 25, 1990.
- [27] UNIVERSITY OF KENTUCKY – Center of Applied Energy Research. **History of Carbon.** Disponível em: <http://www.caer.uky.edu/carbon/history/carbonhistory.shtml> Acesso em: 18 Mar. 2013.

- [28] MASSCHELEIN, W. J. **Adsorption: Unit Processes in Drinking Water Treatment.** In: DEKKER, M.; Nova York, EUA, v. 3, p. 321-363, 1992.
- [29] MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Avaliação de diferentes tipos de carvão ativo na destoxificação de hidrolisado de palha de arroz para produção de xilitol. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 94-100, 2004.
- [30] HAYASHI, J. et al. **Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K_2CO_3 : Preparation and Characterization.** Journal of Microporous and Mesoporous Materials. v. 55, p. 63-68, 2002.
- [31] ISMADJI, S. et al. **Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization.** Bioresource Technology, v. 96, p. 1364-1369, 2005.
- [32] CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P.; **Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado.** Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. v. 4, p. 6-7, 2000.
- [33] AWORN, A., THIRAVETYAN, P., NAKBANPOTE, W., **Preparation and characteristics of waste activated carbon by physical activation having micro and mesopores.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. v. 82, p. 279-285, 2008.
- [34] EL-HENDAWI, A. A. et al. **Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. v. 82, p. 272-285, 2008.
- [35] TAY, T.; SUAT, U.; KARAGÖZ, S. **Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass.** Journal of Hazardous Materials. v. 165, p. 481-485, 2009.
- [36] EL-SHEIKH, A. H. et al. **Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 71, p. 151, 2004.
- [37] GIRGIS, B. S.; HENDAWY, A. N.; **Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid.** Journal of Microporous and Mesoporous Materials. v. 52, p. 105, 2002.
- [38] CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Disponível em: < <http://www2.enq.ufsc.br/teses/m101.pdf> >. Acesso em: 17 Fev. 2013.
- [39] NASRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLÀS, J. **Production of micro and mesopores activated carbon from paper mill sludge: (I) effect of zinc chloride activation.** Carbon, Elmsford. v. 38, p. 1905-1915, 2000.

- [40] PEREIRA, E. et al. **Preparation of activated carbon at low carbonization temperatures: utilization of FeCl_3 as an alternative activating agent.** Química Nova. v. 31, p. 1296, 2008.
- [41] GÜRSES, A. et al. **Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye.** Journal of Hazardous Materials. Amsterdam, v. 131, p. 254-259, 2005.
- [42] GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity.** London: Academic, 1982
- [43] MORENO-CASTILLA, C., **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials,** Carbon, v. 42, p. 83, 2004.
- [44] **INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY.** Handbook, Columbus. V. 54, p. 2201, 1982.
- [45] SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas.** p. 84, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Disponível em: <<http://www2.enq.ufsc.br/teses/m039.pdf>>. Acesso em: 12 Mar. 2013.
- [46] TEIXEIRA, G. V.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resina à base de divinilbenzeno.** Química Nova, São Paulo, v. 24, p. 808-818, 2001.
- [47] **Gas Adsorption Theory, Presented by Micromeritics Instrument Corporation.** Disponível em: <http://www.micromeritics.com/repository/files/gas_adsorption_theory_poster.pdf> Acesso em: 18 Mar. 2013.
- [48] DÍAZ, E. et al. **Comparison of Adsorption Properties of a Chemically Activated and a Steam-Activated Carbon, Using Inverse Gas Chromatography.** Microporous and Mesoporous Materials. v. 82, p. 173-181, 2005.
- [49] DABROWSKI, A. et al. **Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbon – a Critical Review.** Chemosphere. v. 25, p. 1049-1070, 2005.
- [50] AL-DEGS, Y. et al. **Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent.** Water Research. v. 34, p. 927-935, 2000.
- [51] VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola.** 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- [52] PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes percussores utilizando FeCl_3 como agente ativante.** 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

- [53] ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma do café (Benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel.** 2010. 154 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- [54] CIOLA R. **Fundamentos da catálise.** São Paulo: Moderna: Ed. da USP. p. 377, 1981.
- [55] FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.** p. 91, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- [56] TAMDOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento.** 2008. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- [57] MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2002. 90 f. Dissertação de Mestrado. - Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC – Florianópolis, 2008.
- [58] ANIA, C. O., PARRA, J. B., PIS, J. J., **Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds.** Fuel Processing Technology. v. 79, p. 265, 2002.
- [59] HAMDAR, O.; NAFFRECHOW, E., **Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorofenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters.** Journal Hazardous materials. v. 147, p. 40, 2007.
- [60] BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E., **Adsorption of gases in multimolecular layers.** J. Am. Chem. Soc. v. 60, p. 309, 1938.
- [61] IUPAC. **Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis.** Pure Appl. Chem. v. 57, p. 603, 1985.
- [62] ROUQUEROL, E.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption: by powders & porous solids.** San Diego: Academic Press, 1999.
- [63] RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** New York. John Wiley & Sons, 1984.
- [64] JANKOWSKA, H.; ŚWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active Carbon.** Chichester: Ellis Horwood, 1991.
- [65] WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology.** Norcross: Micromeritics Instrument Corp., 1997.
- [66] DASTGHEIB, S. A.; KARANFIL, T., **Adsorption of oxygen by heat-treated granular and fibrous activated carbons.** J. Colloid Interface Sci., 274: 1, 2004.

- [68] ADAMSON, A.W. **Physical Chemistry of Surfaces** 5^a Edition, John Wiley. New York, 1990.
- [69] DO, D. D.; DO H. D., **GCMC – Surface area of carbonaceous materials with N₂ and Ar adsorption as an alternative to the classical BET method.** Carbon, v. 43, p. 2112, 2005.
- [70] GUO, J.; LUA, A. C., **Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages.** J. Colloid Interface Sci., p. 254- 227, 2002.
- [71] GONZÁLEZ-GARCIA, C. M. et al. **Ionic surfactant adsorption onto activated carbons.** J. Colloid Interface Sci., p. 278- 257, 2004.