



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“PREPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DO
MESOCARPO DE COCO VERDE, UTILIZANDO DIFERENTES
AGENTES ATIVADORES”**

Sirlene Barbosa Lima

Salvador
Junho de 2013

SIRLENE BARBOSA LIMA

**PREPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DO MESOCARPO
DE COCO VERDE, UTILIZANDO DIFERENTES AGENTES ATIVADORES**

**Tese apresentada ao programa de pós-graduação em
química da Universidade Federal da Bahia, como
requisitos parcial para obtenção do grau de Doutor em
Química.**

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria do Carmo Rangel

Salvador
Junho de 2013

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Lima, Sirlene Barbosa

Preparação de carvões ativados a partir do mesocarpo de coco verde, utilizando diferentes agentes ativadores. / Sirlene Barbosa Lima. - 2014.

140 f. : il.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Rangel Santos Valera.

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2013.

1. Catalise. 2. Catalisadores. 3. Biomassa. 4. Carbono ativado. 5. Coco verde
I. Varela, Maria do Carmo Rangel Santos. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 541.395

CDU – 544.47

TERMO DE APROVAÇÃO

SIRLENE BARBOSA LIMA

Preparação de carvões ativados a partir do mesocarpo de coco verde, utilizando diferentes agentes ativadores

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel – Orientadora Maria do Carmo Rangel
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado Nádia Regina C. Fernandes - Machado
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, (UFRJ)
Universidade Estadual de Maringá

Profa. Dra. Rosângela Régia Lima Vidal Rosângela Régia Lima Vidal
Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes L. A. Magalhães Pontes
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Marcos Malta dos Santos mp
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 14 de junho de 2013.

Aos meus pais: Carlos e Benedita exemplos de quem venceu as adversidades, sem abrir mão de seus valores. Por todos os aprendizados e, em particular por me ensinar "o que é certo e o que é errado".

Aos meus irmãos Suzete e Sidney pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me concedido à permissão de vencer mais essa etapa da minha vida.

À professora Maria do Carmo Rangel pela grande amizade, carinho e pelo seu incondicional apoio durante a execução desse trabalho.

À professora Rosenira Serpa pelos ensinamentos e incentivos, durante toda a minha trajetória acadêmica.

Aos meus amigos do GECCAT pelo apoio e amizade em especial a Márcia, Lindaura, Caio, Sarah, Hadma, Péterson, Alleyrand, Saulo, Márcio, Jessília, Ivoneide, André, Lílian Sacramento, Olívia, Karla, Simone, Juliana Fonseca, Hilma, Maria Luiza, André, Jadson e Antônia.

Aos Alunos de Iniciação Científica Victor, Phillip, Pedro e Juliana Maria pelo carinho e ajuda na realização desse trabalho.

Ao amor da minha vida Alberto Mendes pelos momentos ao meu lado, sempre me incentivando e me ajudando a alcançar meus objetivos.

Aos meus eternos amigos da graduação: Sérgio Macedo, Luciana Lima e Horlei Vitório que mesmo distantes, estarão sempre presentes em minha vida.

À todos que de qualquer maneira contribuíram para a realização desse trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

*“ Para todas as coisas, tenho
força em virtude daquele que
me confere poder”*

Filipenses 4:13

RESUMO

Nos últimos tempos, a intensa atividade humana levou a um aumento da disposição de resíduos agrícolas no meio ambiente. Visando encontrar novas aplicações para eles estudou-se, neste trabalho, o efeito do agente ativador (cloreto de cálcio, magnésio, cobre e ferro) e da temperatura de carbonização/ativação sobre as propriedades físico-químicas de carvões ativados preparados a partir do mesocarpo de coco verde. Essas propriedades dependem amplamente dos métodos de preparação e podem ser ajustadas durante essa etapa. As amostras foram obtidas usando uma razão biomassa/agente ativador de 2:1 e carbonizados/ativados a 600 e 800 °C, sob fluxo de nitrogênio, por 1 h. Os sólidos foram caracterizados por termogravimetria, difração de raios X, medida da área superficial específica e porosidade, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia Ramam, microscopia eletrônica de varredura, dessorção à temperatura programada, espectroscopia fotoeletrônica de raios X e determinação do ponto de carga zero. Foram obtidos carvões ativados com diferentes propriedades texturais, que variaram com o agente ativador e com a temperatura de carbonização/ativação. Observou-se a formação de carbonato de cálcio, óxido de magnésio, atacamita, paratacamita e óxido de ferro, dependendo do agente ativador, suportados em carvões ativados com baixa organização estrutural. Todos os sólidos apresentaram isotermas do tipo II, típicas de materiais macroporosos e mesoporosos com microporos associados. As isotermas apresentaram laços de histerese H1, característicos de sólidos com distribuição de poros uniformes e com formatos cilíndricos e/ou poliédrico, com as extremidades abertas. Observou-se a presença de grupos fenólicos, carboxílicos, quinônicos, lactônicos, anidridos e carbonílicos na superfície de todos os sólidos. Os cloretos de ferro III e cobre II foram os agentes ativadores que promoveram uma maior quantidade de grupos superficiais nos carvões ativados, independente da temperatura de preparação. As amostras ativadas com cloreto de magnésio, cloreto de ferro III e cloreto de cobre II a 600 °C apresentaram as áreas superficiais específicas mais elevadas. Entretanto, elas decresceram com o aumento da temperatura, com exceção da amostra preparada com cloreto de ferro III, que apresentou uma área superficial específica de 471 m².g⁻¹ a 800 °C, indicando que esse é o agente ativador mais eficiente na preparação dos carvões ativados, para serem utilizados como suportes catalíticos.

Palavras chave: biomassa, ativação química, agentes ativadores, carvão ativado.

ABSTRACT

In recent times, the intense man activity has led to an increase disposal of agricultural wastes into the environment. Aiming to find new applications for them, such as catalyst supports, the effect of the activating agent (calcium, magnesium, copper and iron chloride) and of the carbonization/activation temperature on the physicochemical properties of activated carbons, prepared from coconut mesocarp, was studied in this work. These properties largely depend on the preparation methods and can be tailored during this step. Samples were obtained by using biomass to activating agent ratio of 2:1 and carbonized/activated at 600 or 800 °C under nitrogen flow, for 1 h. The solids were characterized by thermogravimetry, X-ray diffraction, specific surface area and porosity measurements, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, temperature programmed desorption, X-ray photoelectron spectroscopy and point of zero charge determination. Activated carbons with different textural properties were obtained, depending on the activating agent and of the carbonization/activation temperature. It was obtained calcium carbonate, magnesium oxide, atacamite, paratacamite, or iron oxide supported on poorly organized activated carbons, depending on the activating agent. All solids showed type II isotherm, which is typical of mesoporous and macroporous materials with associated micropores. The isotherms displayed H1 hysteresis loop, characteristic of solids with uniform pore distribution and with cylindrical and/or polyhedral pores with open ends. The presence of phenolic, carboxylic, quinone, lactones, anhydrides and carbonyl groups on the surface was found for all solids. The samples activated with magnesium chloride, iron III chloride and copper II chloride at 600 °C showed the largest specific surface areas. However, they decreased with temperature increase, for the sample prepared with iron chloride, which showed a specific surface area of 471 m².g⁻¹ at 800 °C, indicating that this is the most effective activating agent for the preparation of activated carbons to be used as catalyst support.

Keywords: biomass, chemical activation, activating agents, activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação esquemática da estrutura do carvão ativado.....	06
Figura 2.2 Tipos de poros presentes no carvão ativado.....	08
Figura 2.3 Tipos de isotermas presentes no carvão ativado.....	09
Figura 2.4 Tipos de laços de histereses em isotermas de adsorção e a relação com formatos de poros.....	10
Figura 2.5 Principais grupos ácidos e básicos contendo oxigênio presentes na superfície de carvão ativado.....	13
Figura 2.6 Esquema ilustrando os grupos superficiais contendo oxigênio presentes na superfície do carvão e os produtos resultantes da sua decomposição, durante um experimento típico de TPD.....	16
Figura 2.7 Principais constituintes dos materiais lignocelulósicos: (a) celulose, (b) hemicelulose e (c) lignina).....	22 e 23
Figura 2. 8 Estrutura do coco verde.....	25
Figura 2.9 Cascas de coco dispostas nas ruas de Salvador, após o consumo da água.....	26
Figura 2.10 Esquema mostrando a geração de porosidade no sólido durante a preparação do carbono ativado pelo método de ativação física.....	30
Figura 2.11 Esquema mostrando as etapas de preparação do carbono ativado pelo método de ativação química.....	31
Figura 3.1 Local de coleta da biomassa utilizada na preparação dos carvões ativados.....	37
Figura 3.2 Mesocarpo de coco triturado e peneirado em 0,15 mm (100 mesh).....	38
..	
Figura 3.3 Esquema do arranjo experimental usado na preparação dos carvões ativados pelo método de ativação química.....	42
Figura 4.1 Curvas de termogravimetria e da derivada da curva de termogravimetria do mesocarpo do coco verde in natura.....	47
Figura 4.2 Espectros de FTIR do mesocarpo de coco in natura.....	50

Figura 4.3 Espectros de FTIR dos carvões ativados carbonizados a 600 °C.....	51
Figura 4.4 Espectros de FTIR dos carvões ativados carbonizados a 800 °C.....	52
Figura 4.5 Curvas de termogravimetria e da derivada das curvas de termogravimetria dos carvões ativados preparados a 600 °C.....	53
Figura 4.6 Curvas de termogravimetria e da derivada das curvas de termogravimetria dos carvões ativados preparados a 800 °C.....	54
Figura 4.7 Difratoogramas de raios X dos carvões ativados carbonizados/ativados a 600 °C.....	55
Figura 4.8 Difratoogramas de raios X dos carvões ativados carbonizados/ativados a 600 °C.....	56
Figura 4. 9 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K das amostras obtidas por: (a) e (b) ativação com cloreto de magnésio a 600 e 800 °C, respectivamente e por (c) e (d) ativação com cloreto de cálcio a 600 e 800 °C, respectivamente.....	60-61
Figura 4.10 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K das amostras obtidas por: (a) e (b) ativação com cloreto de ferro III a 600 e 800°C, respectivamente; (c) e por (d) ativação com cloreto de cobre II a 600 e 800 °C, respectivamente.....	61-62
Figura 4. 11 Distribuição do tamanho de poros das amostras ativadas (a) e (b) com cloreto de magnésio a 600 e 800°C, respectivamente e (c) e (d) com cloreto de cálcio a 600 e 800°C, respectivamente.....	63
Figura 4. 12 Distribuição do tamanho de poros das amostras ativadas (a) e (b) com cloreto de ferro III a 600 e 800°C, respectivamente e (c) e (d) com cloreto de cobre II a 600 e 800 °C, respectivamente.....	64
Figura 4.13 Micrografia do mesocarpo do coco verde (a) in natura e (b) carbonizada a 600 °C.....	65
Figura 4.14 Micrografia dos carvões ativados carbonizados a 600°C, (a) CAMg600; (b) CACa600; (c) CAFe600 e (d) CACu600.....	66-67
Figura 4.15 Micrografia dos carvões ativados carbonizados a 800°C, (a) CAMg800; (b) CACa800; (c) CAFe800 e (d) CACu800.....	67-68
Figura 4.16 EDS do mesocarpo do coco verde in natura.....	69
Figura 4.17 EDS dos carvões ativados obtidos por carbonização a 600 °C, (a) CAMg600; (b) CACa600; (c) CAFe600 e (d) CACu600.....	69-70

Figura 4.18 EDS dos carvões ativados obtidos por carbonização a 800 °C, (a) CAMg800; (b) CACa800; (c) CAFe800 e (d) CACu800.....	70-71
Figura 4.19 Espectroscopia Ramam dos carvões ativados obtidos por carbonização a 600 °C	72
Figura 4.20 Espectroscopia Ramam dos carvões ativados carbonizados a 800°C.....	72
Figura 4.21 Diagrama explicativo das mudanças que ocorrem durante o tratamento térmico de materiais de carbono de estrutura gráfica.....	74
Figura 4.22 Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Mg1s da amostra de carvão ativado com cloreto de magnésio a 600 °C.....	75-76
Figura 4.23 Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Mg1s da amostra de carvão ativado com cloreto de magnésio a 800 °C.....	78
Figura 4.24 Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Ca2p da amostra de carvão ativado com cloreto de cálcio a 600 °C.....	80
Figura 4.25 Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Ca2p da amostra de carvão ativado com cloreto de cálcio a 800 °C.....	82
Figura 4.25 Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Fe2p da amostra de carvão ativado com cloreto de ferro a 600 °C.....	85
Figura 4.27 Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Fe2p da amostra de carvão ativado com cloreto de ferro a 800 °C.....	87
Figura 4.28 Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Cu2p da amostra de carvão ativado com cloreto de cobre a 600 °C.....	89
Figura 4.29 Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Cu2p da amostra de carvão ativado com cloreto de cobre a 800 °C.....	90
Figura 4.30 Deconvolução das curvas de dessorção à temperatura programada acoplada a espectrometria de massa da Amostra CAMg600: liberação de (a) CO e (b) CO ₂ e da Amostra CAMg800: (c) CO e (d) CO ₂	93
Figura 4.31 Deconvolução das curvas de dessorção à temperatura programada acoplada a espectrometria de massa da Amostra CACa600: liberação de (a) CO e (b) CO ₂ e da Amostra CACa800: (c) CO e (d) CO ₂	95-96
Figura 4.32 Deconvolução das curvas de dessorção à temperatura programada acoplada a espectrometria de massa da Amostra CAFe600: liberação de (a) CO e (b) CO ₂ e da Amostra	

CAFe800: (c) CO e (d) CO₂.....97-98

Figura 4.33 Deconvolução das curvas de dessorção à temperatura programada acoplada a espectrometria de massa da Amostra CACu600: liberação de (a) CO e (b) CO₂ e da Amostra CACCu800: (c) CO e (d) CO₂.....99-100

Figura 4.34 Curvas empregadas para a determinação do ponto de carga zero (PHPCZ) de carvões ativados com cloreto de magnésio e cálcio a 600 e 800 °C. (a) Amostra CAMg600; (b) Amostra CAMg800; (c) Amostra CACa600; (d) Amostra CACa800.....101-102

Figura 4.35 Determinação do ponto de carga zero dos carvões ativados com cloreto de ferro e cobre, em 600 e 800°C: (a) Amostra CAFe00; (b) Amostra CAFe800; (c) Amostra CACu600; (d) Amostra CACu800.....102-103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Classificação dos poros de acordo com o seu diâmetro.....	08
Tabela 2.2 Identificação de grupos oxigenados presentes na superfície de um carvão a partir dos espectros no infravermelho.....	18
Tabela 2.3 Energias de ligação na região C1s e O1s e as funcionalidades correspondentes.....	20
Tabela 3.1 Reagentes e procedência dos reagentes e gases utilizados na síntese dos carvões ativados.....	36
Tabela 3.2 Relação das amostras obtidas neste trabalho e os respectivos nomes usados na sua identificação.....	43
Tabela 4.1 Composição química do mesocarpo do coco verde in natura.....	49
Tabela 4.2 Características físico-químicas do mesocarpo do coco verde.....	49
Tabela 4.3 Distância interplanares das amostras obtidas através dos difratogramas de raios X dos carvões ativados com cloreto de ferro a 600 e 800 °C e valores da Ficha JCPDS.....	56
Tabela 4.4 Distância interplanares das fases identificados nos difratogramas de raios X dos carvões ativados com cloreto de cobre II, a 600°C.....	57
Tabela 4.5 Distância interplanares das fases identificados nos difratogramas de raios X dos carvões ativados com cloreto de cobre II, a 800°C.....	57
Tabela 4.6 Propriedades texturais do mesocarpo carbonizado e dos carvões ativados preparados a 600 e 800 °C.....	58
Tabela 4.7 Posições das bandas G e D e suas razões de intensidades.....	73
Tabela 4.8 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão preparado com cloreto de magnésio ativado a 600 °C.....	76
Tabela 4.9 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão preparado com cloreto de magnésio ativado a 800 °C.....	79
Tabela 4.10 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão preparado com cloreto de cálcio ativados a 600 °C.....	81
Tabela 4.11 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão preparado com cloreto de cálcio ativados a 800 °C.....	83

Tabela 4.12 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão ativado com cloreto de ferro a 600 °C.....	86
Tabela 4.13 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão ativado com cloreto de ferro a 800 °C.....	86
Tabela 4.14 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão ativado com cloreto de cobre a 600 °C.....	91
Tabela 4.15 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão ativado com cloreto de cobre a 800 °C.....	91
Tabela 4.16 Valores das áreas dos picos obtidos na desconvolução das curvas de CO e CO ₂ , obtidas por TPD/MS dos carvões ativados com cloreto de magnésio e cálcio a 600 e 800 °C.....	94
Tabela 4. 17 Valores das áreas dos picos obtidos na desconvolução das curvas obtidas por TPD/MS dos carvões ativados com cloreto de ferro e de cobre a 600 e 800 °C.....	95
Tabela 4.18. Valores das áreas dos picos obtidos na desconvolução das curvas obtidas por TPD/MS dos carvões ativados com cloreto de ferro e de cobre a 600 e 800 °C.....	100
Tabela 4.19 Valores dos pontos de carga zero e de pH dos carvões ativados obtidos.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
DTP	Dessorção a Temperatura Programada
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
TU	Teor de Umidade
CZ	Teor de Cinzas
MV	Material Volátil
TG	Análise Termogravimétrica
DTG	Derivada da Análise Termogravimétrica
XRF	Fluorescência de Raios X
pH	Potencial Hidrogeniônico
DRX	Difração de Raios X
BET	Brunauer Emmett Teller
Sg	Área Superficial Específica
BJH	Barret-Joyner-Halenda
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCZ	Ponto de Carga Zero
CA	Carvão Ativado
dM	Derivada da Massa
dT	Derivada da Temperatura
Sg_{micro}	Área de microporos
V_{micro}	Volume de microporos
V_{meso}	Volume de mesoporos
V_{total}	Volume total
EDS	Espectrometria por energia dispersiva
ID	Intensidade da banda D
IG	Intensidade da banda G
ID/IG	Razão das Intensidades das bandas D e G
FWHM	Full Width at Half Maximum (largura à meia altura)
MS	Espectrometria de Massas
TPD/MS	Dessorção à Temperatura Programada acoplada à Espectrometria de Massas
MC	Massa do Cadinho
MCAI	Massa do Cadinho com a Amostra Inicial
MCAF	Massa do Cadinho com a Amostra Final
RM	Massa Residual da calcinação
MI	Massa Inicial da amostra
MA	Massa do cadinho com amostra
MAV	Massa do cadinho sem materiais voláteis
PP	Perda de Peso

SUMÁRIO

RESUMO	
ABSTRACT	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	01
1.1 INTRODUÇÃO.....	01
1.2 OBJETIVOS.....	03
1.2.1 Gerais.....	03
1.3.2 Específicos.....	03
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	05
2.1 Características e propriedades do carvão ativado.....	05
2.1.1. Porosidade dos carvões ativados.....	07
2.2. Características químicas das superfícies dos carvões ativados.....	11
2.3 Técnicas de caracterização da superfície química do carvão ativado.....	14
2.3.1 Dessorção à temperatura programada.....	15
2.3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier.....	17
2.3.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	19
2.4 Matérias primas empregadas na preparação dos carvões ativados.....	20
2.4.1 Emprego de coco como precursor do carvão ativado.....	24
2.5 Preparação de carvões ativados.....	27
2.5.1 Etapas de preparação de carvões ativados.....	27
2.5.1.1 Carbonização de materiais.....	27
2.5.1.2 Ativação dos Materiais Carbonáceos.....	28
2.5.1.3 Ativação física de materiais carbonáceos.....	29
2.5.4 Ativação química de materiais carbonáceos.....	30
2.6 Aplicações catalíticas do carvão ativado.....	32
CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL	36
3.1 Materiais utilizados.....	36
3.1.1 Pureza e procedência dos reagentes.....	36
3.1.2 Pureza e procedência do gas empregado nos experimentos.....	36
3.2 Origem da biomassa.....	37
3.3 Preparação da biomassa.....	38
3.4 Caracterização da biomassa.....	39

3.4.1 Determinação do teor de umidade.....	39
3.4.2 Determinação do teor de cinzas.....	39
3.4.3 Determinação do teor de materiais voláteis.....	40
3.4.4 Determinação da temperatura de carbonização/ativação.....	41
3.4.5 Composição química da biomassa.....	41
3.5. Preparação dos carvões ativados	42
3.6. Caracterização dos carvões ativados.....	43
3.6.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	43
3.6.2 Termogravimetria.....	44
3.6.3 Análise por difração de raios X.....	44
3.6.4 Medida de área superficial específica e porosidade.....	44
3.6.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	44
3.6.6 Espectroscopia Ramam.....	45
3.6.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	45
3.6.8 Dessorção à temperatura programada.....	45
3.6.9 Determinação do pH.....	46
3.6.10 Determinação do ponto de carga zero.....	46
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EDISCUSSÃO.....	47
4.1 Curva de termogravimetria da biomassa in natura.....	47
4.2 Características da biomassa in natura.....	48
4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	50
4.4 Curvas de termogravimetria dos carvões ativados.....	52
4.5 Difração de raios X.....	54
4.6 Área superficial específica e porosidade.....	58
4.7 Microscopia eletrônica de varredura.....	65
4.8 Espectroscopia Raman.....	71
4.9 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	75
4.10 Dessorção à temperatura programada.....	92
4.11 Determinação do ponto de carga zero.....	101
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	104
CAPÍTULO 6 - PERSPECTIVAS.....	106
CAPÍTULO 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

1.1 INTRODUÇÃO

Anualmente, são produzidos cerca de milhões de toneladas de resíduos agroindustriais (GONZALEZ E MONTOYA, 2009). O Brasil, sendo um grande produtor de materiais agrícolas, é responsável pela geração de um elevado percentual desses resíduos. Na América Latina, que produz aproximadamente 500 milhões de toneladas/ano de subprodutos agroindustriais, o Brasil produz quase a metade deste montante (SOUZA E SANTOS, 2010).

O descarte dos resíduos agroindustriais na natureza tem sido um dos principais problemas vivenciados pelo planeta Terra. Infelizmente, ainda existem poucas alternativas para a utilização desses resíduos sendo eles dispostos no ambiente, de forma indiscriminada, provocando um acúmulo excessivo de matéria orgânica. Embora este tipo de poluente seja biodegradável, a sua mineralização exige um tempo mínimo e, em virtude da intensa atividade humana na terra, há uma crescente na dificuldade de reciclagem natural desses nutrientes (BÔAS e ESPOSITO, 2000).

No Brasil, são anualmente produzidos cerca de 1.116.969.000 frutos de coco, sendo que, na região Nordeste, são cultivados 224.918 hectares de coqueiros, resultando em cerca de 729 mil toneladas anual de resíduos da casca. O grande volume desse resíduo é consequência do elevado consumo da água de coco verde que vem crescendo significativamente (ROSA et al., 2001; CARRIJO et al., 2002). Na Bahia, após o consumo da água, esse material vem sendo disposto em rios e praias, terrenos baldios, aterros sanitários e lixões, o que vem causando grandes transtornos ao serviço de limpeza pública pelo grande volume e pela dificuldade de decomposição deste material.

A parte fibrosa do coco maduro, em forma de pó, vem sendo amplamente utilizada em diferentes partes do mundo como substrato para plantas. Porém, a casca do coco verde que, corresponde a 80% do peso bruto do fruto, não é adequada para algumas aplicações usuais da casca do coco seco, devido à alta umidade (cerca de 85%) e às características dessa fibra, sendo descartado no meio ambiente (ROSA et al., 2001).

Uma solução alternativa para reduzir esses problemas ambientais é o aproveitamento dos resíduos na produção de carvão ativado. O investimento nessa tecnologia é ecologicamente sustentável e proporciona um retorno econômico, uma vez que o Brasil importa carvão ativado para consumo interno.

O carvão vegetal ativado pode ser considerado como uma forma grosseira de grafite com estrutura amorfa ou desordenada, altamente porosa, exibindo uma ampla faixa de tamanho de poros, com fendas de dimensões moleculares. A porosidade do carvão é constituída por imperfeições de pequeno tamanho entre as seções lamelares da grafite, que se dobram constituindo uma rede tridimensional com muitos defeitos estruturais. As propriedades físicas do carvão ativado, assim como sua porosidade, são afetadas pelo tamanho dos defeitos estruturais das lamelas, forma e grau de reticulação (RODRIGUEZ-REINOSO et al., 1998).

Os carvões podem ser preparados a partir de diversos tipos de materiais como cascas de coco, madeira, lignina, petróleo, turfa, coque, ossos, sementes, serragem, cascas de arroz, resíduos de fertilizantes, borrachas e outros. As matérias-primas mais utilizadas são a madeira (130.000 t/ano), o carvão mineral (100.000 t/ano), a lignina (50.000 t/ano), a casca de coco (35.000 t/ano) e a turfa (35.000 t/ano) (MOHAN e PITTMAN, 2006).

A preparação de carvões ativados, a partir da biomassa, envolve duas etapas: a carbonização e a ativação. A carbonização envolve a decomposição térmica do material carbonáceo, eliminando espécies não carbonizadas (heteroátomos) e produzindo uma massa de carvão com estrutura de poros rudimentar. O processo é geralmente realizado em temperaturas próximas a 800 °C, sob fluxo de um gás inerte. O produto final é calcinado a 1000 °C, na ausência de qualquer gás. A ativação tem como objetivo aumentar o volume e o diâmetro dos poros criados durante o processo de carbonização (BANSAL e GOYAL, 2005). O material de partida e o método usado na ativação produzem determinados grupos funcionais e, assim, a superfície química do carvão depende das condições de ativação e das temperaturas empregadas. A ativação também define a estrutura porosa do material; microporos, mesoporos e ultramicroporos podem ser formados, contribuindo para a formação de áreas superficiais específicas superiores a 2000 m².g⁻¹ (MOHAN e PITTMAN, 2006).

Devido às suas propriedades, os carvões ativados vêm sendo amplamente empregados nas mais distintas aplicações, tais como na proteção ambiental, na obtenção de produtos da química fina e de medicamentos, no processamento de alimentos e nas atividades militares (CAO et al., 2006). Os materiais carbonáceos também têm sido empregados como catalisadores ou como suportes catalíticos, em diversas reações devido, principalmente, à sua alta versatilidade nas propriedades texturais e à sua superfície química (OLIVEIRA et al., 2008; VELOSO e RANGEL, 2009; BRITTO et al., 2008; HOLTZ et al., 2008).

Considerando esses aspectos, neste trabalho, foi estudada a preparação de carvões ativados a partir do mesocarpo do coco, visando à sua aplicação como suportes de catalisadores.

1.2. Objetivo Geral

Desenvolver carvões ativados, a partir do mesocarpo do coco verde, com propriedades adequadas ao seu emprego como suporte catalítico, visando reduzir os problemas ambientais gerados pelo acúmulo desses resíduos no ambiente, bem como proporcionar um retorno energético e econômico ao Brasil, produzindo catalisadores de baixo custo.

1.3. Objetivos específicos

2.3.1. Investigar a influência da temperatura de carbonização/ativação nas propriedades físico-químicas dos carvões ativados.

1.3.2. Estudar o efeito dos agentes ativadores (cloretos de magnésio, de cálcio, de cobre II e de ferro III) no desenvolvimento das propriedades texturais e superfície química dos carvões ativados.

1.3.3 Estabelecer a temperatura de carbonização/ativação mais adequadas para obter carvão ativado, a partir do mesocarpo do coco, com propriedades adequadas ao seu uso como suporte de catalisadores.

2.1 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO

Os carvões ativados são materiais baseados em carbono, que apresentam uma estrutura semelhante à do grafite, porém constituída por um conjunto irregular de camadas de carbono com espaços entre as camadas, dando origem à porosidade do material amorfo (RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001). A estrutura do carvão ativado é bastante complexa devido à sua heterogeneidade, resultante da existência de poros de diferentes formas e tamanhos, além da presença de átomos e/ou grupos funcionais em sua superfície (ABDULLAH et al., 2011).

A estrutura microcristalina do carvão ativado é formada durante o processo de carbonização e sua porosidade é diferente daquela da estrutura gráfitica, no que se refere aos espaços intercamadas. A orientação destas camadas é menos organizada no carvão ativado e esta desordem é atribuída à presença de heteroátomos (como oxigênio, hidrogênio) e às valências livres resultantes da eliminação de alguns heteroátomos durante a ativação (BANSAL e GOYAL., 2005).

O desenvolvimento da estrutura desorganizada do carvão ativado depende do material precursor e das condições de tratamento (temperatura e concentração dos agentes ativadores, entre outros). Durante a pirólise, os heteroátomos presentes nos precursores são removidos na forma de compostos voláteis e os átomos de carbono remanescentes são agrupados em pilhas, formando camadas aromáticas de maneira aleatória. Esta disposição irregular deixa espaços vazios entre as camadas, que podem ser ocupados por alcatrão e outros compostos oriundos da pirólise, que produzem átomos de carbono desorganizados (RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001). Esse material desorganizado é o primeiro a reagir durante a ativação, promovendo o início da formação da porosidade do carvão. A partir daí, os átomos de carbono das camadas aromáticas começam a reagir para desenvolver a estrutura porosa do carvão, que depende das condições de ativação em que ele é produzido (RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001). A Figura 2.1 ilustra a estrutura do carvão ativado (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

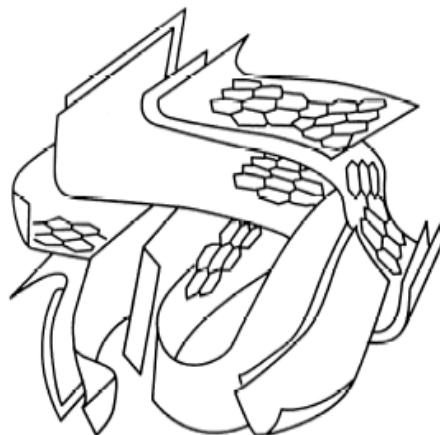


Figura 2.1. Representação esquemática da estrutura do carvão ativado (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

As propriedades físicas do carvão ativado, assim como sua porosidade, são dependentes do tamanho dos defeitos estruturais das lamelas, forma e grau de reticulação (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998). Esses materiais possuem áreas superficiais específicas elevadas, podendo superar $2500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e volume de poros variando de $0,5$ a $1,5 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, o que permite a adsorção seletiva de gases, vapores de gases e substâncias dispersas ou dissolvidas em líquidos. A alta área superficial específica do carvão ativado está associada com a existência de poros de variados tamanhos no interior dos grânulos de carbono, formados por queima seletiva e oxidação de matéria-prima durante a sua preparação. Essas características contribuem para a sua propriedade mais importante (adsorvente), devido à presença de uma estrutura porosa interna altamente desenvolvida e, ao mesmo tempo, acessível a diversos adsorvatos (ABDULLAH et al., 2011; RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001; BANSAL e GOYAL., 2005).

A aplicação industrial dos materiais carbonosos porosos se baseia principalmente em suas propriedades texturais e em sua natureza química. Dessa forma, a caracterização destes materiais é de grande importância para estabelecer o seu potencial de aplicação (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998). As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são

descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos em sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004; FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010).

2.1.1. POROSIDADE DOS CARVÕES ATIVADOS

A porosidade dos carvões ativados é consequência de três características importantes: a estrutura celular inerente do material precursor, as condições de preparação dos carvões ativados e a composição do material precursor. Isto resulta em uma estrutura composta por poros de variados tamanhos, profundidades e formas (HESCHEL e KLOSE, 1995; LEGROURI et al., 2005), que determinam as aplicações dos carvões ativados. Em geral, os poros são classificados com base nos seus diversos comportamentos na adsorção de moléculas, ou seja, nas diferenças de características de adsorção, que estão relacionadas com a estrutura e os tamanhos reais dos poros do material (ACHAW, 2012).

A área superficial específica de um carvão ativado determina a extensão do espaço interno disponível para a adsorção dos compostos alvo e a distribuição do tamanho de poros determina as propriedades de adsorção (AHMEDN et al., 2004). São essas diferenças nos tamanhos dos poros que afetam a capacidade de adsorção de moléculas de diferentes formas e tamanhos, critérios pelos quais o carvão ativado é selecionado para uma determinada aplicação (GUO e LUA, 2003).

Segundo a IUPAC, um material poroso pode ser definido como um sólido que possui cavidades, canais e interstícios, sendo mais profundos do que largos (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998). A classificação desses variados tamanhos de poros presentes no carvão ativado é apresentada na Tabela 2.1.

Os microporos contribuem para a maior parte da área superficial, apresentando elevada capacidade de adsorção de moléculas pequenas, como gases e solventes comuns. A microporosidade confere, aos carvões ativados, a capacidade única de adsorver grandes quantidades de uma grande variedade de moléculas, o que torna esses materiais tão úteis em processos de separação e outras aplicações (ACHAW, 2012). Por outro lado, os mesoporos são mais largos, comparados aos microporos e

desempenham um papel importante na adsorção de moléculas volumosas, tais como corantes, que não podem ser acomodadas nos microporos, além de suportar uma quantidade maior de adsorvato por poro. Os macroporos possuem dimensões de poros muito grandes e desempenham uma função importante, por servir de dutos de transporte através dos quais o adsorvato pode alcançar os micro e mesoporos. São considerados como sendo parte da superfície exterior do carvão ativado (ACHAW, 2012; WU e VANSANT, 2005). A Figura 2.2 ilustra os tipos de poros presente em um carvão ativado.

Tabela 2.1 Classificação dos poros de acordo com o seu diâmetro (ACHAW, 2012).

Tipos de Poros	Diâmetros de poros
Microporos	< 2 nm
Mesoporoso	2 nm << 50nm
Macroporoso	> 50 nm

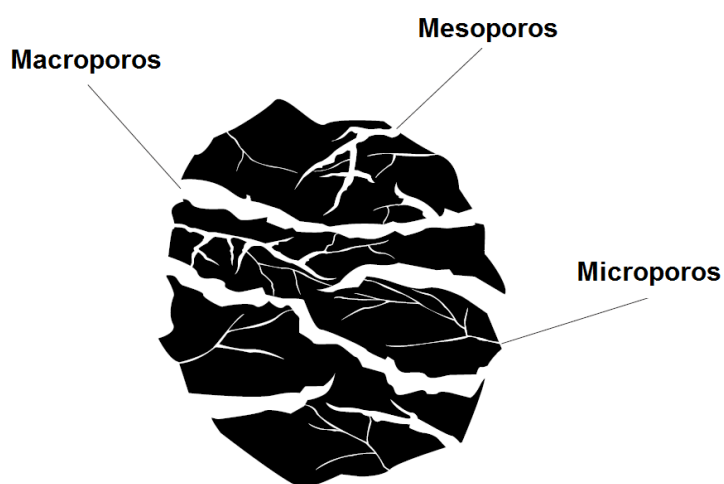


Figura 2.2. Tipos de poros presentes no carvão ativado (STRAND, 2001).

De maneira geral, os adsorventes podem ser classificados em função da sua estrutura porosa em seis tipos conforme as isotermas, estabelecidas pela IUPAC, (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Essa classificação foi proposta por Brunauer, Emmett e Teller (modelo BET), em que a forma da isoterma de adsorção de gases foi associada com as dimensões dos poros presente no sólido. Os tipos de isotermas são mostrados na Figura 2.3. Cada modelo de isoterma corresponde a um tipo de poro presente no sólido. A isoterma do tipo I é típica de materiais microporosos, como é o caso de muitos carvões ativados. As isotermas do tipo II e IV estão relacionadas à adsorção em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de meso ou macroporos. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas contendo macro e mesoporos, onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. As isotermas do tipo VI são raras e indicativas de um sólido não poroso, obtidas através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme (ACHAW, 2012; SING et al., 1985).

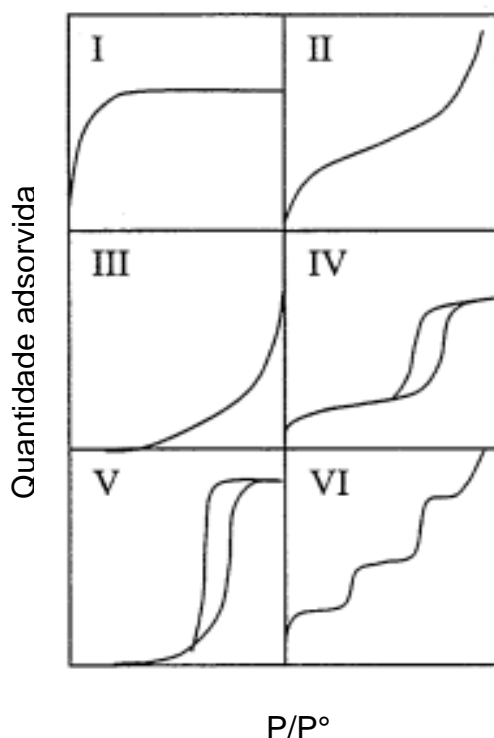


Figura 2.3. Tipos de isotermas presentes no carvão ativado (SING et al., 1985).

As isotermas também podem ser analisadas de acordo com os laços de histerese das curvas de adsorção e dessorção. A histerese é um fenômeno resultante da diferença de mecanismos de condensação e evaporação do gás adsorvido; este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros. Porém, a ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poros podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção. As histereses são classificadas em quatro tipos, segundo a IUPAC, de H1 a H4, como mostra a Figura 2.4.

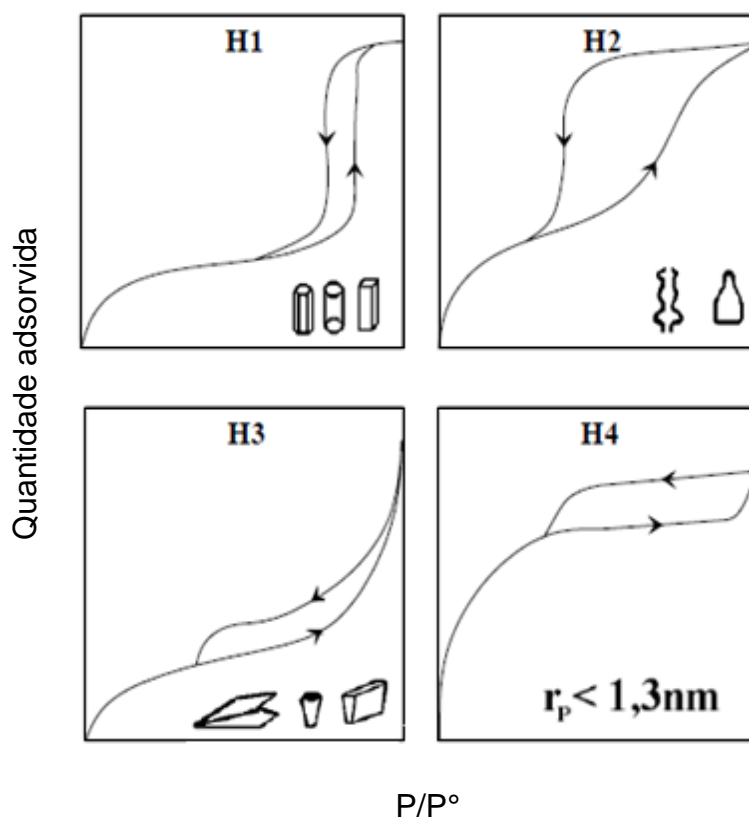


Figura 2. 4. Tipos de laços de histereses em isotermas de adsorção e a relação com os formatos de poros (SANTILLI e PULCINELLI, 1993).

Os laços de histerese do tipo H1 são encontrados em adsorventes com distribuição de poros uniformes, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. Os laços de histerese do tipo H2 são formados por estruturas de poros complexos, que são caracterizadas por redes interligadas de poros de

diferentes tamanhos, ou seja formados por poros cilíndricos, abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Os laços de histerese do tipo H3 normalmente são atribuídos a adsorventes contendo poros em forma de fenda, cones e/ou placas paralelas. Os laços de histerese do tipo H4 também são formados por poros em forma de fenda, cujo raio do poro (r_p) é menor que 1,3 nm, ou seja, com dimensões da molécula do adsorvato. Os laços de histerese H3 e H4 muitas vezes não se fecham até que a pressão seja igual ou muito próxima da pressão de saturação (SING et al., 1985).

2.2 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS SUPERFÍCIES DOS CARVÕES ATIVADOS

As informações sobre a química das superfícies dos carvões ativados é de primordial importância, porque este conhecimento permite prever as propriedades físico-químicas desses materiais, que são fortemente influenciadas pela presença de espécies químicas. Dessa forma, é possível desenvolver materiais com propriedades pré-determinadas para uma determinada aplicação (BANDOSZ e ANIA, 2006).

A superfície de um carvão ativado é considerada heterogênea, devido à sua porosidade, que resulta da grande variedade de tamanhos e formas de poros, assim como da sua composição química, que é atribuída à existência de heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e fósforo. O tipo e a quantidade destes elementos derivam do material precursor ou são introduzidos durante o processo de ativação (MOHAMMAD et al., 2010; SALAME e BANDOSZ, 2003). O oxigênio é o heteroátomo mais importante, influenciando na aplicabilidade do carvão ativado, uma vez que os grupos funcionais contendo carbono e oxigênio determinam o comportamento do material, afetando as suas propriedades elétricas e catalíticas (BANDOSZ e ANIA, 2006).

A partir desses heteroátomos, são formados grupos funcionais nas bordas dos cristais do carvão e os elétrons deslocalizados da estrutura determinam o caráter ácido ou básico da superfície desses materiais (SALAME e BANDOSZ, 2003; MOHAMMAD et al., 2010). A presença de grupos cetonas, fenóis, éteres, e lactonas

(formados a partir do oxigênio), de grupos na forma de aminas e nitro (derivados do nitrogênio) e de grupos fosfatos (a partir do fósforo) pode determinar a acidez ou a basicidade do carvão ativado. Os grupos funcionais contendo oxigênio são os mais abundantes devido à susceptibilidade da superfície do carvão em reagir com o oxigênio do ar (SALAME e BANDOSZ, 2003). As superfícies ácidas são caracterizadas pela presença de grupos funcionais como: grupos carboxílicos, grupos fenólicos, grupos lactonas, grupos anidridos carboxílicos e grupos peróxidos. Os átomos de oxigênio presentes nos grupos carbonílicos e éteres são neutros ou podem formar estruturas básicas. Por outro lado, os grupos denominados quinonas, cromenos e pironas são responsáveis pela superfície básica do carvão ativado. Os grupos funcionais que contribuem para o caráter ácido do carvão ativado estão bem consolidados, porém quanto às superfícies básicas do carvão, ainda existem controvérsias e continua sob investigação (BANDOSZ e ANIA, 2006). A Figura 2 ilustra os grupos funcionais na superfície do carvão (Figueiredo e Pereira, 2010; LAHAYE, 1998; BRENNAN et al., 2001; MOHAMMAD et al., 2010). A presença dos grupos ácidos confere ao carvão ativado, um caráter mais hidrófilo, além de afetar a área superficial e a estrutura dos poros (PRADHAN e SANDLE, 1999).

Os átomos de oxigênio se combinam com os átomos de carbono através de ligações químicas para formar estruturas ácidas e básicas, chamadas de complexos de oxigênio. A maior parte das propriedades apresentadas pelos carvões é estabelecida pelas propriedades estruturais do oxigênio. Dessa forma, este heteroátomo influencia a eficácia de adsorção e atividade catalítica (GÓMEZ-SERRANO et al., 2002).

A composição química da superfície dos materiais carbonáceos depende da quantidade de complexos que são formados pelos heteroátomos presentes no sólido. A formação desses complexos pode alterar significativamente a adsorção de moléculas polares ou polarizáveis. Estes complexos determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas do carvão ativado (MORENO-CASTILLA, 2004; RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001), uma vez que a ordenação aleatória de camadas aromáticas resulta da presença de átomos de carbono insaturados e elétrons desemparelhados. Além disso, os complexos formados com o oxigênio conferem à

superfície do carvão um certo grau de polaridade, favorecendo sua interação com substâncias polares (RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001). Muitos óxidos superficiais são formados pela carbonização incompleta, seguida da ativação do material. Os heteroátomos ligados à superfície, por exemplo, oxigênio, nitrogênio, enxofre, halogênios e outros, oriundos do material de partida, influenciam as propriedades de sorção do carvão, devido à diferença de eletronegatividade em relação ao carvão. É a presença desses grupos superficiais que proporciona ao carvão um caráter ácido-base e sua polaridade é fortemente afetada pela estrutura química dos grupos vizinhos. Além disso, cada grupo se comporta de maneira única em um carvão ativado, constituindo um dos principais fatores da heterogeneidade da superfície do carvão (LASZLÓ et al., 2001; ZIELKE et al., 1996).

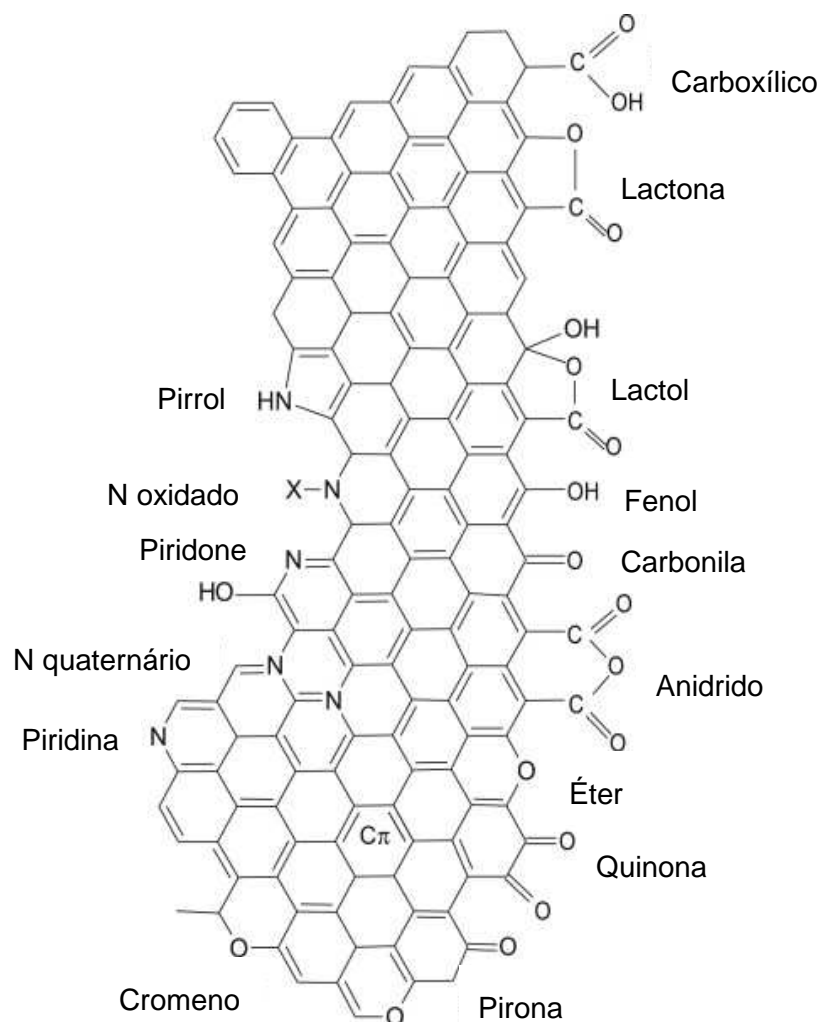


Figura 2.5 Principais grupos ácidos e básicos contendo oxigênio presentes na superfície de carvão ativado (FIGUEIREDO e PEREIRA, 2012).

A natureza e a concentração dos grupos funcionais, na superfície do carvão ativado, são determinadas principalmente pela natureza do material de partida e pelo método de obtenção, mas essas características podem ser alteradas por tratamentos posteriores da superfície do carvão (SERP et al., 1998) empregando, por exemplo, hidrogênio (DASTGHEIB e KARANFIL 2004) e cloro (EVANS et al., 1998), que conduzem a uma diminuição na quantidade de grupos com oxigênio ou usando agentes oxidantes, que promovem o aumento desses grupos na superfície do carvão. A oxidação pode ocorrer tanto em fase gasosa utilizando ar, oxigênio ou misturas gasosas contendo ozônio, quanto em fase líquida utilizando ácidos (nitríco, fosfórico ou sulfúrico), água oxigenada, hipoclorito de sódio, permanganato de potássio, cromato de potássio, dicromato de potássio ou nitratos de metais de transição. (POLOVINA et al., 1997, LÓPEZ et al., 2003).

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE QUÍMICA DO CARVÃO ATIVADO

A natureza química da superfície influencia as propriedades físico-químicas dos carvões ativados. Dessa forma, qualquer informação a respeito da funcionalidade da superfície torna-se um ponto crucial para se determinar as aplicações específicas desses materiais. Assim, a natureza química de carvões ativados tem sido estudada por numerosas técnicas, incluindo os métodos químicos clássicos por via úmida, tais como o método de titulação química desenvolvido por Boehm e a titulação potenciométrica e métodos mais modernos por via seca. Estes últimos incluem a dessorção à temperatura programada (*Temperature Programmed Desorption*, DTP), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) (DAUD e HOUSHAMND, 2010; BANDOSZ e ANIA, 2006). Algumas dessas técnicas fornecem informações precisas acerca da concentração e composição química de grupos funcionais presentes na superfície dos carvões. Porém, cada método apresenta uma limitação. Dessa forma, a combinação dos resultados de várias técnicas fornece informações que se complementam, uma vez que a superfície química do carvão ativado é bastante complexa (BANDOSZ e

ANIA, 2006; DAUD e HOUSHAMND, 2010). Como exemplo, a técnica descrita pelo método de titulação potenciométrica fornece informações qualitativas e quantitativas precisas acerca dos grupos superficiais ácidos, tais como os grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos. Porém, outros grupos contendo oxigênio (aldeídos, cetonas, éteres, pirona) e outros heteroátomos como nitrogênio, enxofre e fósforo não são identificados por este método. Além disso, o agente titulante (NaOH) utilizado nessa análise pode quantificar apenas os grupos OH presentes em fenóis e não titula suficientemente os grupos OH dos alcoóis (BANDOSZ e ANIA, 2006; DAUD e HOUSHAMND, 2010).

A dessorção à temperatura programada (TPD) combinada com a análise de espectroscopia de massa é uma técnica muito útil para detectar a natureza e a quantidade dos grupos funcionais, através da decomposição dos carvões em monóxido e dióxido de carbono (DAUD e HOUSHAMND, 2010). Outras técnicas que complementam essas informações são a espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que permitem obter informações qualitativas sobre a superfície do carvão (BANDOSZ e ANIA, 2006; DAUD e HOUSHAMND, 2010).

2.3.1 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

A dessorção à temperatura programada (DTP) é uma técnica que fornece informações relativas aos grupos funcionais contendo oxigênio, na superfície dos carvões. Essa técnica envolve o aquecimento do carvão, sob um fluxo de gás de arraste, a uma taxa de aquecimento programada, para provocar a dessorção térmica das espécies adsorvidas na superfície do carvão. Os produtos gasosos, gerados são analisados utilizando espectrômetros de massa, espectroscopia de infravermelho, cromatografia gasosa ou análise gravimétrica. Os perfis de dessorção térmica fornecem informações úteis sobre o tipo de espécies dessorvidas do carbono e a natureza das interações entre as espécies gasosas e o carvão (BANDOSZ e ANIA, 2006; MOHAMMAD et al., 2010).

Durante a análise de DTP, os grupos superficiais são decompostos termicamente liberando monóxido e/ou dióxido de carbono, em diferentes temperaturas. A natureza de cada grupo pode ser avaliada em função da temperatura em que a decomposição térmica ocorre e da natureza dos gases liberados. Está bem estabelecido (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998; BANDOSZ e ANIA, 2006; MOHAMMAD et al., 2010) que os picos dióxido de carbono são resultantes da decomposição dos grupos carboxílicos em baixas temperaturas (<400°C) e dos grupos lactônicos em altas temperaturas. Por outro lado, o pico do monóxido de carbono é atribuído à decomposição dos grupos carbonílicos, quinônicos, fenólicos e éteres, em elevadas temperaturas. Os grupos anidridos carboxílicos, por sua vez, se decompõem tanto em monóxido como em dióxido de carbono. A Figura 2.6 mostra os diferentes grupos oxigenados presentes na superfície de um carvão ativado e a sua decomposição através do TPD.

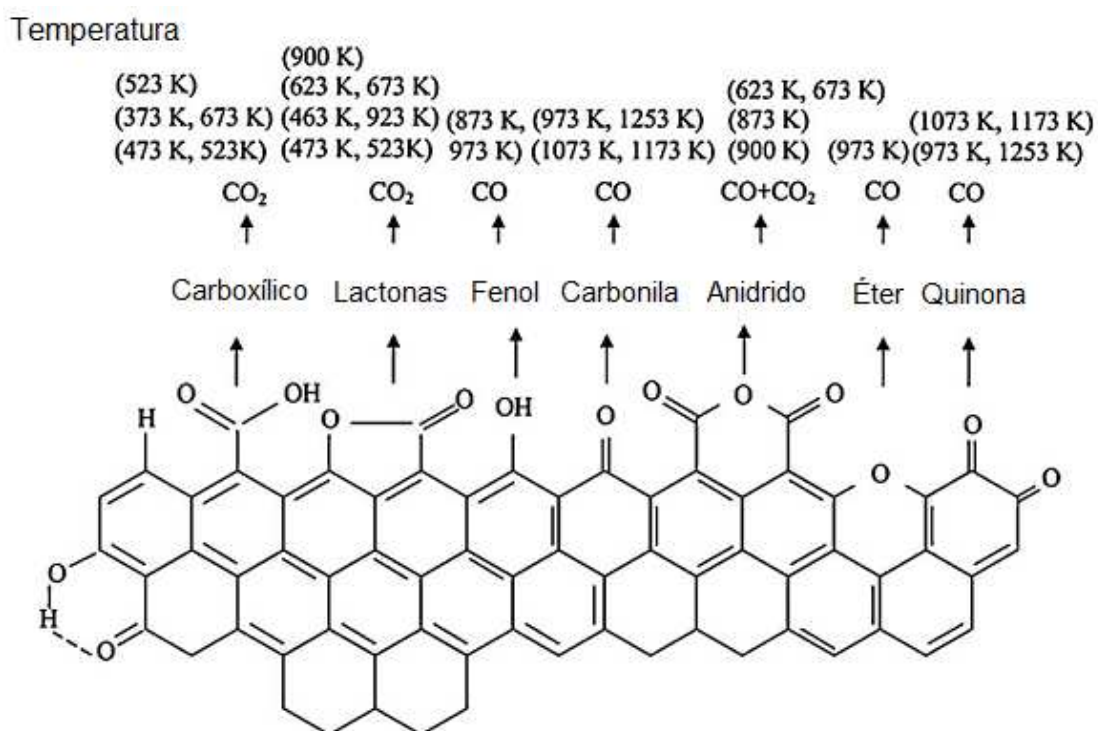


Figura 2.6 Esquema ilustrando os grupos superficiais contendo oxigênio presentes na superfície do carvão e os produtos resultantes da sua decomposição, durante um experimento típico de TPD (MOHAMMAD et al., 2010).

Os grupos básicos, como os pironas e cromoeno, são decompostos em monóxido de carbono. Foi mostrado (BANDOSZ e ANIA, 2006; MOHAMMAD et al., 2010) que, em temperaturas superiores a 1000 °C, os grupos que liberam dióxido de carbono são praticamente removidos, restando apenas uma pequena quantidade de grupos na superfície do carvão que liberam monóxido de carbono e que podem ser atribuídos aos grupos pironas e cromoenos. A técnica de TPD também se torna útil no estudo de carvões contendo grupos nitrogenados, que liberam óxidos de nitrogênio, formados a partir da reação do nitrogênio com espécies de oxigênio presentes na superfície do carvão. Esses grupos são tipicamente piridina, imina, amidas lineares e cíclicas e grupos nitrilos (BANDOSZ e ANIA, 2006).

Os gases liberados na decomposição dos grupos funcionais resultam da capacidade da superfície do carvão de reagir com o oxigênio. Dessa forma, os gases liberados durante a dessorção térmica são tipicamente óxidos. Assim, os carvões que possuem grupos funcionais oxigenados decompõem-se principalmente na forma de monóxido e dióxido de carbono e água, enquanto os grupos nitrogenados liberam óxido nítrico (BANDOSZ e ANIA, 2006).

2.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia na região do infravermelho é um método instrumental muito utilizado para caracterizar os grupos funcionais da superfície de materiais carbonáceos, tais como o carvão ativado. É um dos métodos de análise mais poderosos e versáteis para se avaliar qualitativamente a estrutura química de materiais de carbono. Entretanto, essa análise nem sempre é conclusiva, uma vez que não é fácil a interpretação dos espectros, pois as bandas resultam da soma das interações dos diferentes tipos de grupos superficiais. Além disso, a presença de estruturas eletrônicas do grafeno faz com que os materiais carbonosos apresentem uma absorção muito intensa, nas regiões correspondentes ao visível e ao infravermelho. Este fato, aliado à sobreposição de bandas, pode dificultar a

identificação de bandas referentes aos grupos de superfície característicos dessas regiões do espectro (MOHAMMAD et al., 2010; BANDOSZ e ANIA, 2006).

O espectro de infravermelho é obtido através da curva da intensidade média do infravermelho (unidades de transmitância) em função do número de onda da luz (inverso de comprimento de onda). Através dos espectros de infravermelho, pode-se inferir sobre dos grupos funcionais superficiais do carvão (MOHAMMAD et al., 2010).

A atribuição das bandas nos espectros de infravermelho, de diferentes funcionalidades na superfície do carvão, é realizada comparando-se os espectros dos compostos orgânicos que contêm grupos funcionais semelhantes (BANDOSZ e ANIA, 2006). A Tabela 2.2 mostra a região de absorção de diferentes grupos oxigenados presentes na superfície de um carvão.

Tabela 2.2 Identificação de grupos oxigenados presentes na superfície de um carvão a partir dos espectros no infravermelho (BANDOSZ e ANIA, 2006).

Grupo ou funcionalidade	Atribuição (cm ⁻¹)		
	1000-1500	1500-2050	2050-3700
C–O estiramento de éteres	1000-1300		
Ponte de éteres entre os anéis	1230-1250		
Éteres cíclicos contendo COCOC	1025-1141		
Grupos alcoóis	1049-1276		3200-3640
Grupos Fenólicos:			
Estiramento C–O	1000-1220		
Desdobramento/estiramento O–H	1160-1200		2500-3620
Carbonatos: carboxílico-carbonatos	1000-1500	1500-1600	
Alongamento C=O de aromáticos		1585-1600	
Quinonas		1550-1680	
Ácidos carboxílicos	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Lactonas	1160-1370	1675-1790	
Anidridos	980-1300	1740-1880	
Cetonas C=C=O			2080-2200
Estiramento C–H			2600-3000

2.3.3 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) é uma técnica não destrutiva e altamente sensível ao estado químico das superfícies. Ela vem se tornando uma ferramenta essencial na análise de superfícies, devido principalmente à capacidade de determinar o estado de oxidação dos elementos e a natureza química, através das energias de ligação de elétrons dos átomos presentes na superfície da amostra (MOHAMMAD et al., 2010; BANDOSZ e ANIA, 2006).

O espectro de XPS é gerado a partir da intensidade dos fotoelétrons que é medida em função da sua energia cinética. Os picos gerados são classificados de acordo com o número quântico do qual os respectivos elétrons se originam. Cada elemento possui uma energia de ligação característica associada a cada orbital, ou seja, cada elemento dá origem a um determinado conjunto de picos. Além disso, a intensidade dos picos é proporcional à concentração atômica do elemento na região em análise. Dessa forma, esta técnica permite identificar os elementos presentes na amostra, além de fornecer informações quantitativas sobre a composição elementar da superfície da amostra (BANDOSZ e ANIA, 2006). A técnica de XPS não é sensível ao hidrogênio ou ao hélio, o que é uma das principais desvantagens da técnica. Entretanto, ela permite detectar todos os demais elementos da Tabela Periódica e é utilizada para estudar as funcionalidades da superfície em carvões ativados, fornecendo informações úteis sobre as energias de ligação na região dos núcleos C1s, N1s e O1s dos grupos presentes na superfície (MOHAMMAD et al., 2010; BANDOSZ e ANIA, 2006). As energias de ligação relatadas desses núcleos estão mostrados na Tabela 2.3.

Outra aplicação da técnica de XPS é a investigação da quantidade de átomos de oxigênio na superfície, uma vez que muitos relatos indicam que ela detecta a percentagem de átomos de oxigênio que se encontram na superfície mais externa do carvão. Dessa forma, a distribuição dos grupos superficiais oxigenados no carvão ativado, pode ser estudada por XPS, que fornece informações importantes sobre a preferência de localização dos grupos superficiais, ou seja, se estão localizados na superfície externa ou estão homogeneamente distribuídos no carvão (BANDOSZ e ANIA, 2006).

Tabela 2.3 Energias de ligação na região C1s e O1s e as funcionalidades correspondentes (TERZYK, 2001).

Região	Picos (eV)	Grupo superficial	Atribuição
C 1s			
	284,6	C	Carbono grafite
	286,0	C–O–	Fenólicos, alcoóis e etéres
	287,3	C=O	Carbonila ou quinona
	286,3–287,5	C–N	Estruturas de carbono-
	288,9	COO	Carboxilo ou éster
	290,5	C=O/C=C	Carbonato, CO ocluído,
	291,5	Transição π – π	Transição devido à conjugação
O 1s			
	528–531, 530,	Oxigênio/ ânion	Óxidos metálicos como o Fe ₂ O ₃ ,
	529.8–531.8	OH ⁻	Al ₂ O ₃
	531,3	C=O	Oxigênio duplamente ligado ao
	533,1	C–O–	Oxigênio individualmente
	537,0	C=O	CO ou CO ₂ ocluído

2.4 MATÉRIAS PRIMAS EMPREGADAS NA PREPARAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Em princípio, todo material com um elevado teor de carbono pode ser utilizado como matéria prima precursora do carvão ativado. Porém, alguns critérios devem ser

considerados, uma vez que a escolha do material mais apropriado dependerá da aplicação do carvão e do custo efetivo (BANSAL et al., 1998; JUAN e QIANG, 2009). Cada matéria prima utilizada confere ao carvão ativado características e propriedades específicas e, dessa forma, irá determinar na sua aplicação.

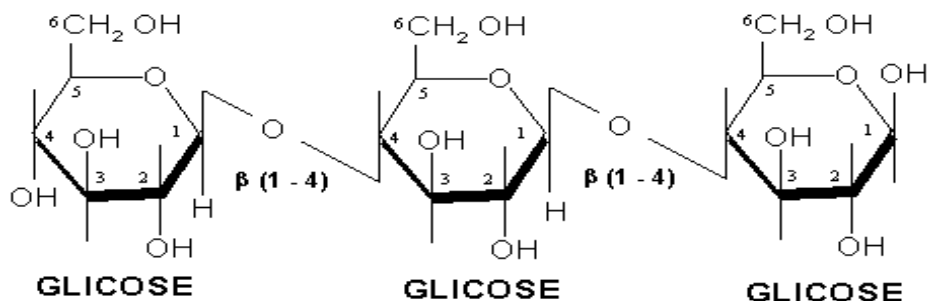
Convencionalmente, os principais materiais precursores na preparação dos carvões ativados são os resíduos de petróleo, de madeira, de turfa (carvão fóssil) e de carvão de pedra (brasa) (OLIVEIRA et al., 2008). Entretanto, nos últimos anos, tem havido um crescente interesse pela produção de carvões ativados a partir de biomassa (JUAN e QIANG, 2009).

A biomassa é a única fonte renovável de carbono que pode ser convertida em compostos sólidos, líquidos e produtos gasosos, por diversos métodos de conversão. A estrutura básica de qualquer biomassa é constituída por três principais polímeros naturais: celulose $(C_6H_{10}O_5)_x$, hemicelulose $(C_5H_8O_4)_m$ e lignina $(C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7})_n$ (CARRIER et al., 2011). As estruturas desses polímeros estão representadas na Figura 2.7.

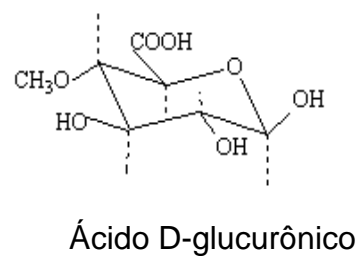
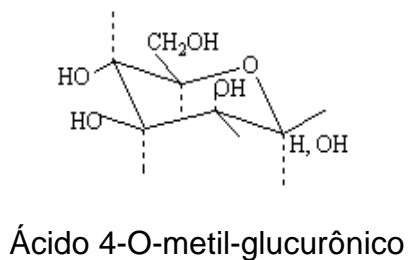
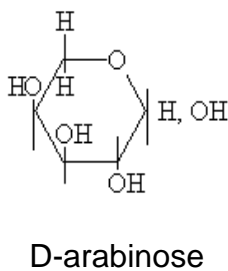
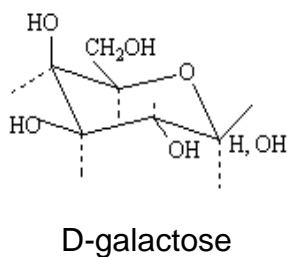
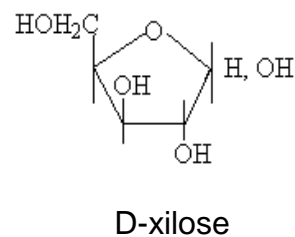
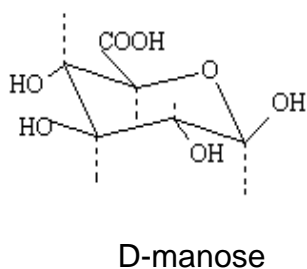
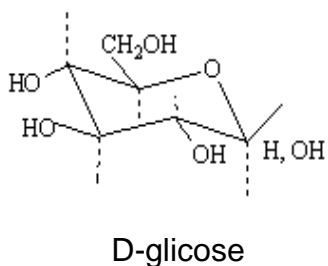
A celulose é o constituinte mais abundante da parede celular vegetal, sendo um homopolissacarídeo constituído por unidades de D-glicose unidas entre si por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$. Apresenta um elevado grau de polimerização (de até 10.000). Sua estrutura linear, conferida pela configuração das ligações glicosídicas, possibilita a formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (ARANTES e SADDLER, 2013).

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo complexo constituído por diversos açúcares: D-glicose, D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e ácido 4-O-metil-glucurônico, apresentando ramificações curtas. Devido à sua estrutura amorfa, é parcialmente solúvel em água. Apresenta um grau de polimerização inferior a 200 e pode ser acetilada (CARVALHO et. al, 2010).

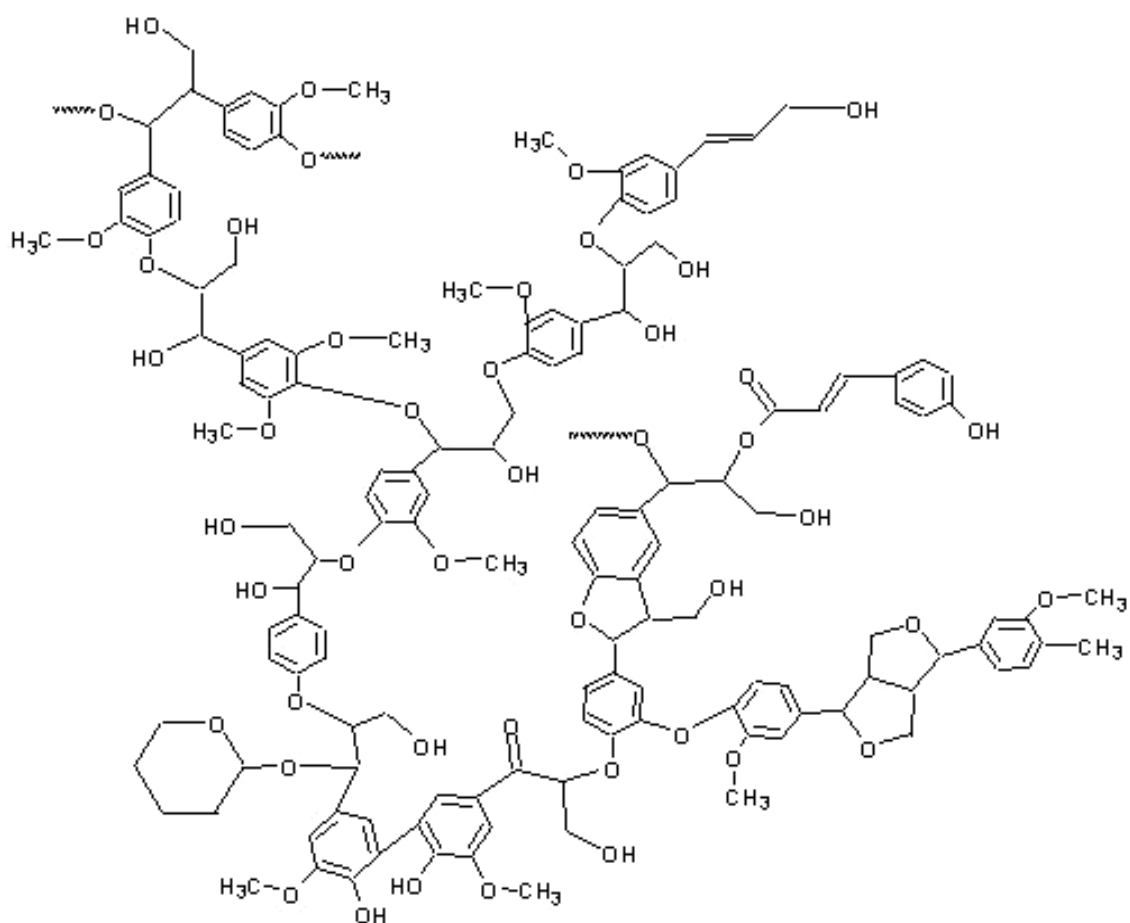
A lignina é uma macromolécula complexa e amorfa formada pela polimerização por via radicalar de unidades fenil-propano (álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico). A função dessa molécula é envolver as microfibrilas celulósicas, conferindo proteção à degradação química e/ou biológica, podendo formar ligações covalentes com a hemicelulose (CARVALHO et. al, 2010).



(a)



(b)



(c)

Figura 2.7 Principais constituintes dos materiais lignocelulósicos: (a) celulose, (b) hemicelulose e (c) lignina).

Uma variedade de biomassas lignocelulósicas vem sendo amplamente utilizada como materiais precursores na produção de carvão ativado, tais como sementes de goiaba (GONZALEZ e MONTROYA, 2009), cascas de amêndoas (NABAIS et al., 2011), rejeitos de café (PEREIRA, et. al., 2008), grãos de sorgo (DIÃO et al., 2002), cascas de nozes (ZABIHI et al., 2010; HAYASHI et al., 2002), cascas de arroz (KUMAGAI et al., 2009), caroços de azeitona (YAVUZ et al., 2010), cascas de palma (DAUD e ALI, 2004), cascas de amendoim (GIRGIS et al., 2002), cascas de pistache (YANG e LUA, 2003), bagaços de cana (KALDERIS et al., 2008), cascas de coco (YANG et al., 2010) e muitos outros. Esses resíduos têm se mostrado como uma

alternativa promissora na produção de carvões, devido à sua disponibilidade e por constituírem fontes renováveis, além de apresentarem baixo teor de cinzas, dureza razoável e a capacidade de produzir carvões ativados com elevado poder adsorvente (ARAVINDHAN et al., 2009; SHI et al., 2010).

Giris e colaboradores (2002), por exemplo, produziram carvões ativados a partir de resíduos da casca de coco e obtiveram materiais com valores de área superficial específica, volume total de poros e volume microporos de $1926 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $1,26 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, e $0,931 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, respectivamente. Eles concluíram que a temperatura de carbonização exercia um efeito acentuado no rendimento e no desenvolvimento da porosidade dos poros dos carvões ativados; isto foi associado ao fato de que, com o aumento da temperatura de carbonização, uma maior quantidade de materiais voláteis é liberada e mais microporos são formados, acarretando no aumento da área superficial específica do carvão.

Em um outro trabalho (CAO et al., 2006), foi estudada a capacidade de adsorção do carvão ativado preparado com resíduos de sabugo de milho. Neste trabalho, foi obtido carvão ativado com uma elevada área superficial específica ($2700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), empregando hidróxido de potássio como agente ativante. O bagaço de cana também vem sendo estudado como matéria-prima precursora de carvões ativados. Gad et al. (2009), por exemplo, estudaram o comportamento de carvão ativado, preparado a partir do bagaço de cana, para a remoção do corante fluorescente Rodamina B a partir de uma solução aquosa. Os resultados mostraram que o carvão ativado de bagaço de cana é um adsorvente eficaz e economicamente viável na adsorção de corantes.

2.4.1 EMPREGO DE COCO COMO PRECURSOR DO CARVÃO ATIVADO

O coqueiro é uma espécie *monocotiledonea*, da família *Palmae*, conhecido como *Cocus nucífera*, L. é uma planta arbórea, com altura de aproximadamente de 25 m. É uma planta monoica, ou seja, os órgãos masculinos e femininos estão presentes na mesma planta. O fruto é uma drupa formada por uma epiderme lisa ou epicarpo, que envolve o mesocarpo espesso e fibroso e situa-se no interior de uma camada muito

dura, o endocarpo. Na sua parte interna encontra-se a amêndoa (endosperma) e a água de coco. A Figura 2.8 mostra a estrutura do coco verde (SEAGRI, 2013).

As variedades de coqueiro são: (i) gigante, também chamado de típico, tem grande altura, polinização cruzada, fruto verde, cocos destinados à industrialização; (ii) anão, representado por tipos com frutos verdes, vermelhos e amarelos, que tem autofecundação e frutos destinados ao consumo da água de coco e (iii) híbrido, proveniente do cruzamento natural ou artificial gigante e anão. Trata-se de uma das mais importantes espécies frutíferas cultivadas no Brasil, principalmente na região Nordeste, sendo responsável por 73% da produção nacional de coco e gerando emprego e renda para mais de 220 mil produtores, devido às suas diversas aplicações tais como: fonte de alimento, habitação, locomoção e energia, dentre outros (SEAGRI, 2013, MARINHO et al., 2006).

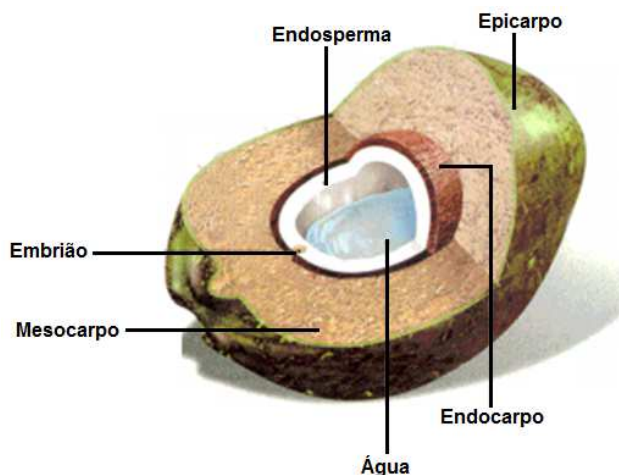


Figura 2. 8 Estrutura do coco verde (Mattos et al., 2013).

A produção anual de coco verde no Brasil é de aproximadamente 1.116.969.000 frutos com peso médio de casca de 0,9 kg (coqueiro gigante). Na região Nordeste, são cultivados 224.918 hectares de coqueiros, segundo dados do IBGE (2009), resultando em uma produção anual de resíduos do coqueiro de cerca de 729 mil toneladas de casca; 595 mil toneladas de folhas e 243 mil toneladas de inflorescência, totalizando 1 milhão e 567 mil toneladas de resíduos (MARINHO et al., 2006).

A parte fibrosa do coco maduro, em forma de pó, vem sendo amplamente utilizada em diferentes partes do mundo como substrato para plantas. Este substrato tem se mostrado como um dos melhores recursos de cultivo para a produção de vegetais, devido principalmente a sua estrutura física vantajosa, que confere alta porosidade e alto potencial para reter umidade, características adequadas ao cultivo agrícola. Porém, a casca do coco verde que corresponde a 80% do peso bruto do fruto, não é favorável a algumas aplicações da casca do coco seco, devido à alta umidade (cerca de 85%) e às características da fibra. Isto leva à deposição deste resíduo no meio ambiente (ROSA et al., 2001).

Na Bahia, após o consumo da água, esse material vem sendo disposto em rios, praias, terrenos baldios, aterros sanitários e lixões, o que vem causando grandes transtornos ao serviço de limpeza pública pelo grande volume e pela dificuldade de decomposição deste material (Figura 2.9). O grande volume desse resíduo é consequência do elevado consumo da água de coco verde no Brasil que vem crescendo significativamente (ROSA et al., 2001; CARRIJO et al., 2002)



Figura 2.9 Cascas de coco dispostas nas ruas de Salvador, após o consumo da água.

As alternativas para o aproveitamento da casca de coco verde vêm sendo amplamente investigadas. Dessa forma surge, nesse cenário, a utilização desses resíduos na produção de carvão ativado, uma solução para reduzir os problemas ambientais, energéticos e econômicos no Brasil, gerados pelo acúmulo desses resíduos no ambiente.

2.5 PREPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS

Os carvões ativados podem ser preparados por dois métodos. Um deles é a ativação física (ou térmica) que é realizada em duas etapas, em elevadas temperaturas sob atmosfera inerte. O outro método é a ativação química, que consiste na impregnação da matéria prima com um agente desidratante, seguido de aquecimento em baixas temperaturas (RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001). Embora as condições de processamento do precursor do carvão ativado influenciem na estrutura e propriedades do produto final, elas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Além disso, o rendimento e a facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor (BANSAL e GOYAL, 2005; RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001). Como o desempenho do carvão ativado está relacionado com suas características químicas e sua estrutura porosa, a escolha do precursor é uma das principais etapas na obtenção de carvões ativados, com propriedades pré-determinadas.

2.5.1 ETAPAS DE PREPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS

2.5.1.1 CARBONIZAÇÃO DE MATERIAIS

Esta etapa envolve a decomposição térmica do material carbonáceo (precursor do carvão ativado), durante a qual ocorre a eliminação de espécies não carbônicas (hidrogênio e oxigênio) e a produção de um esqueleto de carvão com estrutura de poros rudimentar. O processo é geralmente realizado em temperaturas inferiores a 800 °C, sob fluxo contínuo de um gás inerte (BANSAL e GOYAL, 2005). Os heteroátomos presentes no precursor do carvão, como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, são eliminados do sólido na forma de compostos voláteis. Os parâmetros de preparação, tais como: temperatura de carbonização, taxa de aquecimento, fluxo

de gás e tempo, irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado. (RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001). Os elementos remanescentes da carbonização são organizados em pilhas planas, constituídas por lâminas aromáticas agrupadas aleatoriamente, deixando entre si interstícios que formam os poros. Estes interstícios são parcialmente preenchidos, durante a carbonização, pelo material de decomposição como o alcatrão ou são parcialmente obstruídos devido à desorganização carbônica (BANSAL e GOYAL, 2005).

A microestrutura básica do carvão é formada a 500 °C embora, em alguns casos, os poros sejam bloqueados por produtos da carbonização e só possam ser liberados quando tratados em altas temperaturas. A porosidade incipiente do material carbonizado é bloqueada por produtos formados na carbonização como o alcatrão, impedindo o acesso dos reagentes e prejudicando a capacidade de adsorção dos sólidos. Dessa forma, outra alternativa para desobstruir os poros é um segundo tratamento térmico para a remoção desses materiais dos poros formados e um desenvolvimento mais pronunciado da porosidade dos carvões (RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001; BANSAL e GOYAL, 2005). Quando o carvão é preparado em temperaturas inferiores que aquelas da ativação, ele sofre decomposição pirolítica posterior, durante a ativação, o que resulta em perda de massa independente do gás ativador usado no processo. A capacidade de oxidação do gás está relacionada com a taxa de aquecimento e com a natureza do gás oxidativo (BANSAL e GOYAL, 2005).

2.5.1.2 Ativação dos Materiais Carbonáceos

A ativação tem como objetivo ampliar o volume e o diâmetro dos poros, criados durante o processo de carbonização, além de formar novos poros. Esta etapa geralmente é conduzida em temperaturas na faixa de 800 a 900 °C, sob atmosfera oxidante, como o ar, o dióxido de carbono, o vapor d'água e a mistura dos mesmos. Neste processo, ocorre a oxidação de algumas áreas em detrimento de outras, resultando na ampliação da estrutura porosa desenvolvida aleatoriamente durante a carbonização (BANSAL e GOYAL, 2005; RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001). A estrutura de poros e sua distribuição são determinadas pela

natureza da matéria prima e pelo processo de carbonização. A ativação remove materiais carbonáceos desorganizados, expondo as camadas aromáticas à ação dos agentes oxidantes (na primeira fase) e inicia o desenvolvimento da estrutura microporosa. Em seguida, o efeito significativo é o aumento dos poros existentes ou a formação de grandes poros, pela completa queima das paredes entre poros adjacentes. Este resultado aumenta os poros transitórios e cria os macroporos, ao passo que o volume dos microporos diminui (BANSAL e GOYAL, 2005; LOANNIDOU e ZABANIOTOU, 2007). Em geral, o processo de ativação é conduzido com o objetivo de controlar as características básicas do material tais como a distribuição de poros, a área superficial específica, a atividade química da superfície, a resistência mecânica e outros, de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica. Existem dois tipos de ativação para preparar carvões ativados: ativação física e química.

2.5.1.3 ATIVAÇÃO FÍSICA DE MATERIAIS CARBONÁCEOS

A ativação física é um processo através do qual o produto carbonizado desenvolve uma extensa área superficial específica e uma estrutura porosa de dimensões moleculares. Esta etapa é conduzida geralmente em temperaturas que variam de 800 a 1000 °C, em presença de gases oxidantes, como vapor d'água, dióxido de carbono ou uma mistura contendo esses gases (BANSAL e GOYAL, 2005; LOANNIDOU e ZABANIOTOU, 2007; GONZALEZ et al., 1995).

Nesta etapa, o material previamente carbonizado é gaseificado com vapor d'água e/ou gás carbônico, de acordo com as reações mostradas nas Equações 1 a 3 (BANSAL e GOYAL, 2005; LOANNIDOU e ZABANIOTOU, 2007). Durante o processo de ativação o gás oxidante queima as porções mais reativas da matriz carbônica, eliminando-as em forma de monóxido e dióxido de carbono. A extensão da queima depende da natureza do gás empregado e da temperatura de ativação. A queima completa da matriz carbonácea também ocorre em diferentes padrões e em partes distintas da superfície exposta (GONZÁLEZ et al., 1995). A perda seletiva de carbono (Equações 1 a 3) gera um alargamento da porosidade, tornando os microporos acessíveis às substâncias. Assim, quanto mais prolongada for a ativação um maior

volume de poros é formado no carvão (RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001). A Figura 2.10 ilustra as etapas de preparação de carvão ativado pelo método de ativação física.

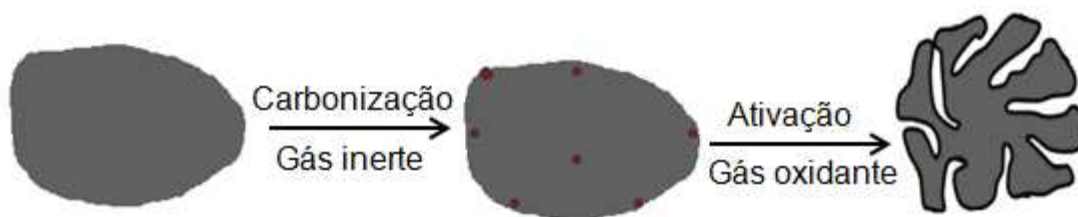
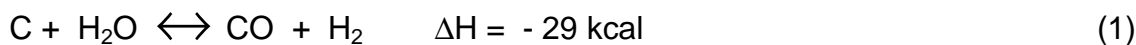


Figura 2.10. Esquema mostrando a geração de porosidade no sólido durante a preparação do carbono ativado pelo método de ativação física.

2.5.4 ATIVAÇÃO QUÍMICA DE MATERIAIS CARBONÁCEOS

No processo de ativação química, as etapas de carbonização e ativação são conduzidas simultaneamente. A ativação química é realizada em temperaturas inferiores às empregadas na ativação física, gerando um maior desenvolvimento da estrutura porosa. A distribuição do tamanho de poros, no produto final, é determinada pelo grau de impregnação. Quanto maior o grau de impregnação, maior é o diâmetro dos poros do carvão (BANSAL et al., 2005, RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001; BANSAL e GOYAL, 2005). Esse método é

comumente utilizado na preparação de carvão ativado e tem sido objeto de inúmeros estudos nos últimos anos. Ele oferece diversas vantagens em relação à ativação física, tais como maior rendimento e o uso de uma única etapa, pela combinação de carbonização e ativação, conduzida em temperaturas mais baixas e, portanto, resultando em uma estrutura porosa mais desenvolvida, além de empregar um menor tempo de ativação e um consumo mais baixo de energia. O inconveniente desse processo é que os agentes de ativação utilizados são de custo elevado e, também, são necessárias etapas de lavagem para a remoção desses compostos (ZABIHI et al., 2010; MACIÁ-AGULLÓ et al., 2004; LOANNIDOU et al., 2007). A Figura 3 descreve as etapas de preparação do carvão ativado pelo método de ativação química.

Quando se emprega a ativação química, a distribuição do tamanho de poros e a área superficial específica, são determinadas pelo grau de impregnação, ou seja pela razão entre a massa da matéria-prima e a massa do agente desidratante, utilizando um dado agente de ativação e matéria-prima. O tamanho e o volume de poros do carvão ativado final será maior quanto maior for o grau de impregnação. A temperatura de ativação e o tempo de impregnação também são variáveis importantes na determinação das propriedades texturais do carvão (RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001).

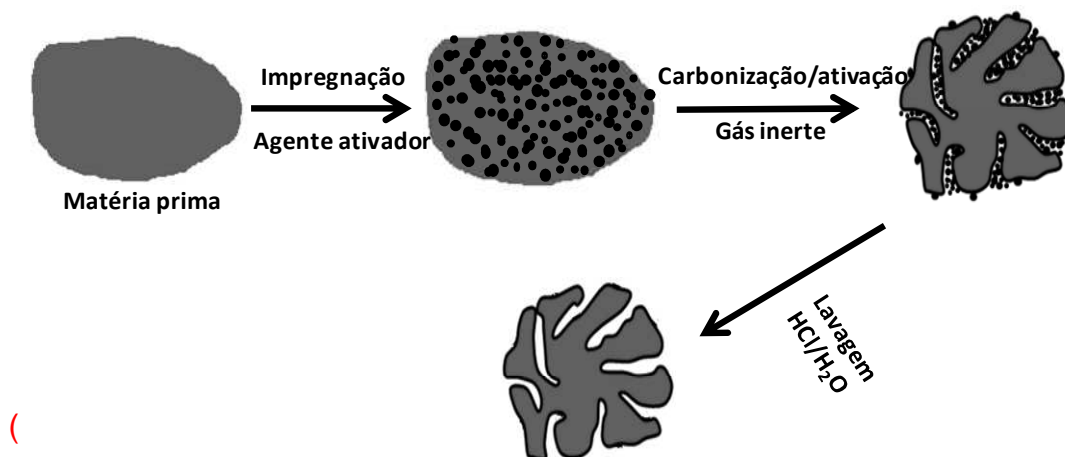


Figura 2.11 Esquema mostrando as etapas de preparação do carbono ativado pelo método de ativação química.

A função do agente ativador é degradar a estrutura celulósica da biomassa precursora do carvão ativado. Essa degradação só é possível por meio de tratamento térmico, durante o qual a estrutura porosa final é formada. Os agentes ativadores, inibem a formação de alcatrão e outros subprodutos (RODRÍGUEZ-REINOSO et al., 2001). Vários agentes ativadores podem ser utilizados para preparar carvões ativados, tais como hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, ácido fosfórico, cloreto de zinco, ácido sulfúrico, sulfeto de potássio e carbonatos de metais alcalinos (BANSAL e GOYAL, 2005; MOZAMMEL et al., 2002; LOANNIDOU et al., 2007; GONZALÉZ et al., 1995). Entre eles, o cloreto de zinco é um dos mais utilizados na preparação de carvões ativados pelo método de ativação química. Por outro lado, a utilização deste composto encontra-se em declínio devido aos problemas ambientais gerados pelos resíduos de zinco (RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001).

2.6 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DO CARVÃO ATIVADO

Os carvões ativados têm recebido considerável atenção na área de catálise, nos últimos anos, devido às suas propriedades adequadas ao seu emprego como catalisadores ou como suportes catalíticos, em diversas reações, tais como hidrogenação, oxidação, redução de óxidos de nitrogênio, decomposição de hidrocarbonetos halogenados e metanação do monóxido de carbono, dentre outras (TAMAI et al., 2009).

Muitos autores (TAMAI et al., 2009; RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001), ao estudarem a atividade catalítica de uma série de materiais carbonáceos, concluíram que a atividade catalítica, desses materiais dependia da área superficial específica, da funcionalidade da superfície do carvão e das diferentes distribuições de tamanho de poro. Este último parâmetro é de primordial importância, uma vez que poros de pequenos tamanhos podem ser bloqueados por deposição de coque, em condições de reação, diminuindo, assim, a área superficial específica disponível para a reação. Os grupos responsáveis pela natureza química da superfície do carvão, em processos catalíticos, são os complexos oxigenados.

Os carvões ativados mesoporosos, obtidos a partir da ativação química da lignina com ácido fosfórico, por exemplo, foram estudados como suportes de catalisadores baseados em paládio, destinados à hidrogenação de compostos orgânicos com diferentes moléculas com ligações duplas (3-vinil piridina, benzeno-4-vinilciclohexeno, alila, 1-phenylcyclohexene, 2,4 dinitroclorobenzeno) e na reação de acoplamento de Suzuki com 4-bromotolueno, ácido p-metoxifenil borônicos, ácido p-nitrofenil borônicos e ácido fenilborônico, como reagentes. A ativação da lignina foi realizada com elevada razão de impregnação ($H_2PO_4/lignina = 3$) produzindo carvões ativados com estruturas porosas bem desenvolvidas e elevadas mesoporosidades, adequada para reações catalíticas. Os catalisadores obtidos apresentaram partículas de paládio de pequenos tamanhos (cerca de 5 nm), bem dispersas na superfície do carvão. A alta dispersão do paládio e o pequeno tamanho de partículas podem estar associados à elevada quantidade de grupos de oxigênio da superfície e ao elevado volume de mesoporos do carvão. Os catalisadores suportados apresentaram uma quantidade significativa de fósforo, em forma de grupos superficiais (C-O-P, C-P-O, C3P) e mostraram alta atividade e seletividade, assim como uma alta estabilidade e reprodutibilidade, em ambas as reações (GUILLÉN et al., 2009).

Os carvões ativados também se mostraram promissores como catalisadores na redução de óxidos de nitrogênio, como mostrado por García-Cortés et al. (2000). Eles investigaram o uso da platina suportada em carbono ativado, preparando seis amostras pelo método de impregnação e empregando precursores metálicos diferentes (H_2PtCl_6 e $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$). Foram preparados, também, catalisadores com os mesmos precursores metálicos, utilizando a alumina ($\gamma-Al_2O_3$) como suporte, nas mesmas condições experimentais, para fins de comparação. Foi observado que a conversão dos óxidos de nitrogênio sobre os catalisadores contendo carvão ativado foi mais elevada do que o dos sistemas convencionais (Pt/Al_2O_3). Foi proposto que as propriedades químicas da superfície do carvão ativado desempenhavam um papel importante, tornando o carvão ativado ativo na reação. Os catalisadores de carvão ativados apresentaram, também, elevada estabilidade, indicando que a platina suportada em carvão ativado pode ser utilizada com sucesso na redução de óxidos de nitrogênio.

Os carvões ativados têm sido particularmente ativos na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, para produzir estireno, considerada uma alternativa elegante e promissora ao processo convencional de obtenção do estireno (HOLTZ et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2007; BARBOSA et al., 2008). A reação é fortemente exotérmica, em presença de oxigênio, reduzindo a necessidade de suprimento de calor ao reator e não é limitada pela termodinâmica. Uma variedade de catalisadores, incluindo fosfatos, alumina e outros óxidos metálicos, mostrou atividade na reação (RAMOS et al., 2008). As evidências, acumuladas nos diversos trabalhos, mostraram que os sítios ativos eram constituídos pelo material carbonáceo formado na superfície. Outros trabalhos (PEREIRA et al., 1999; PEREIRA et al., 2000; PEREIRA et al., 2001) mostraram que o carbono, em particular o carvão ativado, é ativo na reação e que o aumento de grupos quinônicos e carboxílicos conduziam a um aumento da atividade, sendo proposto um mecanismo redox envolvendo esses grupos.

Outro trabalho (DUFOR et al., 2008) mostrou que a atividade catalítica do carbono ativado, preparado a partir da madeira, era promissor para a decomposição do metano. O catalisador mostrou-se eficiente na reação estudada, apresentando uma elevada estabilidade a 1000 °C. Este sistema pode ser sugerido como catalisador promissor para a conversão do metano, por ser de baixo custo e mais ecológico.

Os carvões ativos também são catalisadores promissores para o abatimento de fenóis em efluentes aquosos industriais, oriundos de coquearias, refinarias de petróleo e produtoras de resinas, entre outros. Neste caso, os efluentes frequentemente contém compostos fenólicos em quantidades tão pequenas que não é economicamente viável a sua recuperação, apesar de ser alta o suficiente para poluir o ambiente, se descartadas sem tratamento (KOJIMA et al., 1995; RENGARAJ et al., 2002). Dentre os vários processos propostos para o tratamento desses efluentes, a oxidação úmida catalítica com peróxido de hidrogênio surge como um método promissor e eficiente (BRITO et al., 2008). Os materiais baseados em carbono são cada vez mais empregados em processos tecnológicos como esse, como consequência das suas propriedades químicas e físicas (BRITO et al., 2006; BRITO et al., 2008).

Em outra aplicação catalítica do carvão ativado, El-Sheik et al. (2004) depositaram dióxido de titânio na superfície do carvão ativado utilizando três diferentes técnicas: deposição química de vapor, impregnação direta e impregnação em altas temperaturas, por evaporação da solução de anatase, seguido de secagem a 150 °C, por várias horas. Esse material foi utilizado como fotocatalisador no abatimento de clorofenóis em águas. Foi observado que a impregnação direta conduziu aos valores mais elevados de dispersão, que proporcionou valores mais elevados de atividade no abatimento de clorofenóis.

Em outro estudo, Dandekar et al. (1999) investigaram a aplicação catalítica de metais suportados em carvão ativado, desenvolvendo catalisadores de óxido de cobre suportado em carvão ativado para a reação de hidrogenação do crotonaldeído. O carvão ativado foi mantido em contato com uma solução de nitrato de cobre à temperatura ambiente por 24 h e, em seguida, seco a 120 °C por uma noite e reduzido posteriormente em diferentes temperaturas, sob atmosfera de hidrogênio. Os catalisadores se mostraram promissores, apresentando altas atividades na reação de hidrogenação do crotonaldeído.

Em um trabalho envolvendo carbonos ativados obtidos por ativação química com hidróxido de potássio, preparados a partir de caroço de pêssigo e modificados quimicamente, observou-se que a ativação permitiu a obtenção de carbono ativado microporoso de superfície bem desenvolvida. Esses carvões se mostraram eficientes para catalisar a reação de desidrogenação oxidativa do isobutano, em temperaturas ideais na faixa de 523 a 673 K. A seletividade a buteno foi de 30-50 % e o rendimento de isobuteno obtido com a maioria das amostras de carvão modificado foi próximo a 8 %. Estes resultados são compatíveis com os dados da literatura obtidos em condições similares. Os carvões com alto teor de grupos carboxílicos apresentaram o pior desempenho catalítico, o que deve estar provavelmente relacionado com o bloqueio ao acesso dos sítios ativos por estes grupos. Devido ao fato de serem volumosos, esses grupos podem dificultar o acesso dos reagentes aos sítios cataliticamente ativos de carbono, constituídos pela carbonila dos grupos quinonas, no caso da desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos (GNIOT et al., 2009).

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 PUREZA E PROCEDÊNCIA DOS REAGENTES

Tabela 3.1 Reagentes e procedência dos reagentes e gases utilizados na síntese dos carvões ativados.

Reagentes	Pureza	Marca
Cloreto de Cobre	99%	VETEC Química Fina Ltda
Cloreto de Ferro	97,0 - 102,0%	VETEC Química Fina Ltda
Cloreto de Cálcio	99,0 – 105,0%	VETEC Química Fina Ltda
Cloreto de Magnésio	99,0 - 101,0%	VETEC Química Fina Ltda
Ácido Clorídrico	35,0 - 37,0 %	VETEC Química Fina Ltda
Nitrato de prata	99,8%	VETEC Química Fina Ltda
Hidróxido de sódio	97%	VETEC Química Fina Ltda

3.1.2 PUREZA E PROCEDÊNCIA DO GAS EMPREGADO NOS EXPERIMENTOS

- Nitrogênio gasoso 99,996% - White Martins

3.2 ORIGEM DA BIOMASSA

O mesocarpo do coco verde utilizado neste trabalho, foi coletado no bairro de Vilas do Atlântico situado no município de Lauro de Freitas, região metropolitana de Salvador no Estado da Bahia, como mostra a Figura 3.1.

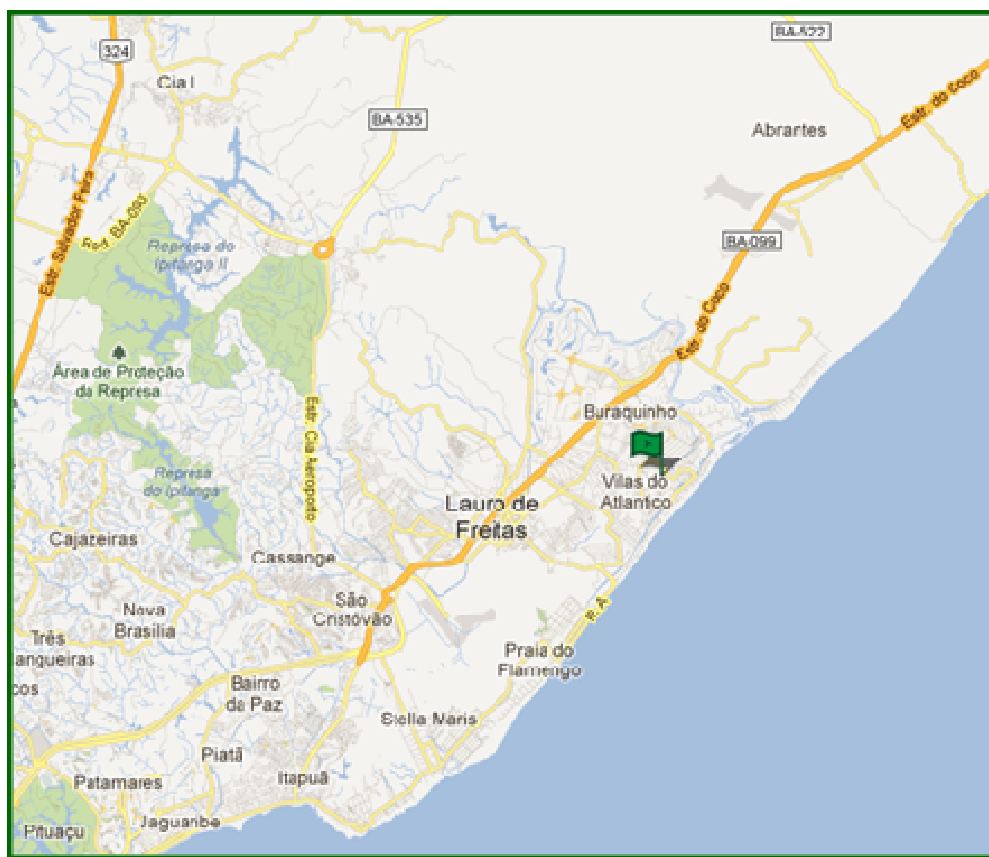


Figura 3.1 Local de coleta da biomassa utilizada na preparação dos carvões ativados.

3.3 PREPARAÇÃO DA BIOMASSA

O mesocarpo do coco foi exposto ao sol para a eliminação de umidade e a não propagação de fungos. Posteriormente, foram lavadas com água deionizada para a remoção de materiais indesejáveis como poeiras e impurezas inorgânicas, que pudessem causar alterações no material final. Em seguida, a biomassa foi seca em estufa a 120 °C, por 24 h e após, esse período, foram mantidas em um dessecador para resfriar. O material foi moído e triturado, com o auxílio de um moinho de facas. Após a moagem, o material foi passado em um peneirador da marca Retsch, modelo AS 200 para selecionar partículas com diâmetros médios de 0,15 mm (100 mesh). O aspecto da amostra obtida é mostrado na Figura 3.2.



Figura 3.2 Mesocarpo de coco triturado e peneirado em 0,15 mm (100 mesh).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

3.4.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

Na determinação de umidade da casca de coco foi utilizado o método ASTM – E 1756, em que 5 g de biomassa foi acondicionada em um cadinho de porcelana, devidamente calcinado e tarado, em mufla a 900 °C durante 30 min e posteriormente resfriado em dessecador. A amostra foi seca em estufa a 105 °C e mantida nesta temperatura durante 1 h. Após resfriamento em dessecador o cadinho, contendo a amostra, foi pesado. O calculo para determinação foi realizado através da Equação 3.1.

$$TU=(MCAI-MCAF)/(MCAI-MC)\times 100 \quad (3.1)$$

em que:

TU = teor de Umidade (%)

MC= massa do cadinho (g)

MCAI= massa do cadinho com a amostra inicial (g)

MCAF= massa do cadinho com a amostra final (g)

3.4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS

Na determinação do teor de cinzas utilizou-se o método ASTM - E 1755, em que as amostras previamente secas a 105 °C, por 1h foram transferidas para mufla a 600 °C e mantidas nesta temperatura por 3 h. Após resfriamento em dessecador, as massas dos cadinhos foram determinadas e levadas novamente a mufla e pesadas, repetidas vezes, até que a massa final permanecesse constante. O teor de cinzas foi determinado usando a Equação 3.2.

$$CZ=(RM/MI)X100 \quad (3.2)$$

em que:

CZ= teor de cinzas da amostra (%)

RM=massa residual da calcinação (g)

MI= massa inicial da biomassa (g)

3.4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATERIAIS VOLÁTEIS

Na determinação do teor de materiais voláteis, primeiramente deve-se eliminar a umidade presente na biomassa, seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente (Item 3.4.1). Após a eliminação da umidade, em um cadinho previamente calcinado a 950 °C por 30 min e resfriado em dessecador, foi adicionado 1 g de casca de coco. Posteriormente, o cadinho foi acondicionado em mufla a 950 ± 25°C, por 7 min. Após esse tempo, o cadinho foi retirado da mufla, resfriado em dessecador e pesado. O teor de materiais voláteis presentes na amostra foi calculado utilizando as Equações 3.3 e 3.4.

$$PP=(MA-MAV)/(MA-MC)X100 \quad (3.3)$$

em que:

PP= perda de peso

MC = massa do cadinho

MA = massa do cadinho com amostra

MAV = massa do cadinho sem materiais voláteis

$$MV=PP-TU \quad (3.4)$$

em que:

MV = material volátil contida na amostra (%)

PP = perda de peso (%)

TU = teor de umidade (%)

3.4.4 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO/ATIVAÇÃO

As temperaturas de carbonização/ativação dos carvões ativados foram determinadas através do estudo das transformações químicas da biomassa. A biomassa foi avaliada através de termogravimetria (TG) e da derivada da termogravimetria (DTG), obtidas em um equipamento TGA/DTA da Shimadzu modelo TGA-50, sob fluxo de nitrogênio (50 mL min^{-1}), com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 25 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA

A composição química do mesocarpo de coco foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X, utilizando um equipamento da Shimadzu, modelo XRF-700HS. A amostra foi pulverizada e pastilhada (3 t, durante 5 min) usando ácido bórico como dispersante.

3.5. PREPARAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Os carvões foram preparados por ativação química utilizando diferentes agentes ativadores (cloretos de ferro, cálcio, cobre e magnésio). Neste processo, a biomassa foi impregnada com as soluções dos agentes ativadores, utilizando uma razão em massa biomassa/agente ativador 2:1, utilizando um rotaevaporador, por 2 h. Em seguida, o material foi seco em estufa, a 120 °C, por 24 h. Após esta etapa, os materiais foram colocados em uma cela de quartzo e aquecidos a 600 e 800 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e mantidos nestas temperaturas sob fluxo de nitrogênio por 1 h. Após este tempo, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente. O material resultante foi lavado três vezes, com uma solução 2% em ácido clorídrico e, depois, com água deionizada quente, para eliminar os resíduos dos agentes ativadores. As etapas de lavagem e de filtração foram repetidas até que o filtrado apresentasse pH entre 6-7. Os carvões foram secos a 120 °C, por 24 h. A Figura 3.3 ilustra as etapas de preparação dos carvões ativados e a Tabela 3.1 mostra a relação das amostras obtidas.

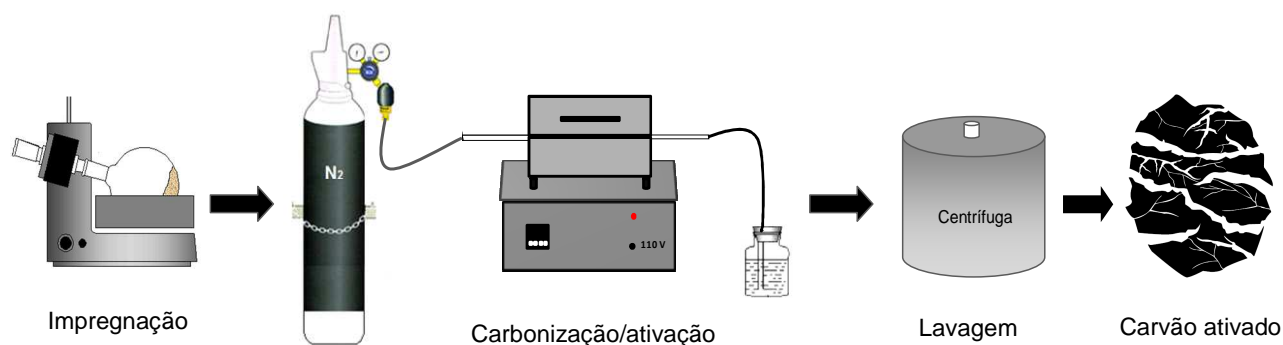


Figura 3.3 Esquema do arranjo experimental usado na preparação dos carvões ativados pelo método de ativação química.

Tabela 3.2 Relação das amostras obtidas neste trabalho e os respectivos nomes usados na sua identificação.

Amostras	Avente ativador	Temperatura de ativação (°C)
CACa600	Cloreto de cálcio (CaCl_2)	600
CAMg600	Cloreto de magnésio (MgCl_2)	600
CAFe600	Cloreto de ferro (FeCl_3)	600
CACu600	Cloreto de cobre (CuCl_2)	600
CACa800	Cloreto de cálcio (CaCl_2)	800
CAMg800	Cloreto de magnésio (MgCl_2)	800
CAFe800	Cloreto de ferro (FeCl_3)	800
CACu800	Cloreto de cobre (CuCl_2)	800

3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

3.6.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos em um instrumento FT-IR MB100 Bomem, usando uma varredura na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e pastilhas de amostras diluídas em brometo de potássio.

3.6.2 TERMOGRAVIMETRIA

A estabilidade térmica dos carvões ativados foi avaliada através de termogravimetria (TG) e sua derivada (DTG), obtidas em um equipamento TGA-50 da Shimadzu. O experimento foi realizado em atmosfera de nitrogênio, em uma faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

3.6.3 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises por difração de raios X (DRX) foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD6000, usando radiação CuK α ($\lambda=1,54060$ Å). Os experimentos foram conduzidos a 40 kV e 30 mA. Foi utilizado o método do pó, colocando-se a amostra em um porta amostra de vidro e levada ao equipamento, que foi ajustado para varrer a amostra na faixa de 2 θ de 10° a 80°.

3.6.4 MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E POROSIDADE

As propriedades texturais das amostras foram determinadas em um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2010. A amostra (0,2 g) foi acondicionada em uma cela de vidro, previamente pesada, que foi acoplada ao sistema de pré-tratamento do equipamento. Nesta etapa, a amostra foi aquecida (10 °C. min⁻¹) a 200 °C por 4 h, sob vácuo e submetida a um aumento máximo de pressão de 50 μ mHg, para a remoção da água adsorvida no sólido. Em seguida, a amostra foi resfriada e a cela foi novamente pesada e acoplada ao sistema de análise do equipamento. Durante a análise, a amostra foi submetida a pulsos de nitrogênio até um aumento máximo de pressão de 925 mmHg. A área superficial específica (Sg) foi calculada pelo modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a distribuição de tamanho e volume de poros foi calculada pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

3.6.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada na análise morfológica dos materiais. As amostras foram convenientemente depositadas em fitas de carbono e submetidas à metalização com ouro, sob vácuo, para promover a

condutividade das amostras e analisadas em um microscópio eletrônico de Varredura Jeol modelo JSM-6360 LS.

3.6.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O grau de desordem da rede cristalina dos carvões foi estudado por espectroscopia Raman utilizando um equipamento modelo Jasco NRS-5100 - Laser Ramam Spectrometer (número de série B004561420) com detector CCD, usando linha de laser de 532,13 nm. Todas as medidas foram realizadas utilizando lente objetivas de 100X. Os espectros foram registrados em 14 cm^{-1} , com varredura entre 100-2000 nm e potencia do laser de 1,7 mW. As amostras foram expostas ao laser 10 vezes e por 15 segundos cada vez, após esta etapa foram resfriadas até atingir a temperatura de $-69 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.6.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X

Os espectros de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram realizadas no *Laboratorio de Materiales Avanzados do Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante*. As análises foram realizadas usando um equipamento da marca Microtech Mutilab VG-3000 equipado com um analisador hemisférico nove canais, energia da fase de 2-200 eV e uma fonte de radiação de raios X com ânodos de Mg e Al. O espectrômetro possui uma câmara de pré-tratamento com atmosfera e temperatura controladas. Na câmara de transporte podem ser realizados tratamentos de decaimentos através de um canhão de íons. Na câmara de análise encontra-se um canhão de elétrons para realizar espectroscopia Auger e outro canhão de elétrons (de baixa intensidade) para neutralizar o efeito em amostras não-condutores.

3.6.8 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

A natureza dos grupos funcionais na superfície dos carvões ativados foi estudada qualitativamente por dessorção à temperatura programada de (TPD-MS).

As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia/MCT (Rio de Janeiro, RJ). Os experimentos consistiram no acondicionamento da amostra em um reator adequado, que foi aquecido ($10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$), sob fluxo de hélio (50 mL. min^{-1}) até 1000°C . A evolução de dióxido de carbono ($m/z = 44$) e de monóxido de carbono ($m/z = 28$) foi monitorado, através de um espectrômetro de massas quadrupolo Balzers QMS200.

3.6.9 DETERMINAÇÃO DO pH

Na determinação do pH, adicionou-se 0,5 g da amostra a um erlenmeyer de 200 mL contendo 50 mL de água deionizada e a mistura foi levada à ebulição por 5 min. Após resfriamento até à temperatura ambiente, foram adicionados 50 mL de água deionizada fria e mediu-se o pH da suspensão, com o auxílio de um equipamento da Max Labor modelo mPA 210.

3.6.10 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO

Na determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) foi empregado o experimento dos Onze pontos,. O procedimento consiste em adicionar 50 mg do carvão ativado em 50 mL de soluções sob onze distintas condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) e medir o pH do sistema, após 24 h em de contato do carvão ativado com cada uma delas, sob agitação constante. Em seguida, obteve-se a curva do pH final em função de pH inicial, O PCZ é o valor em que o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um sistema tampão (GUILARDUCI et al., 2006).

4.1 CURVA DE TERMOGRAVIMETRIA DA BIOMASSA *IN NATURA*

Com o objetivo de determinar a temperatura de carbonização e/ou ativação dos carvões ativados foram conduzidos experimentos de termogravimetria (TG).

Os resultados dos experimentos conduzidos, para estudar a degradação dos componentes do mesocarpo do coco verde, são apresentadas na Figura 4.1 e Tabela 4.1.

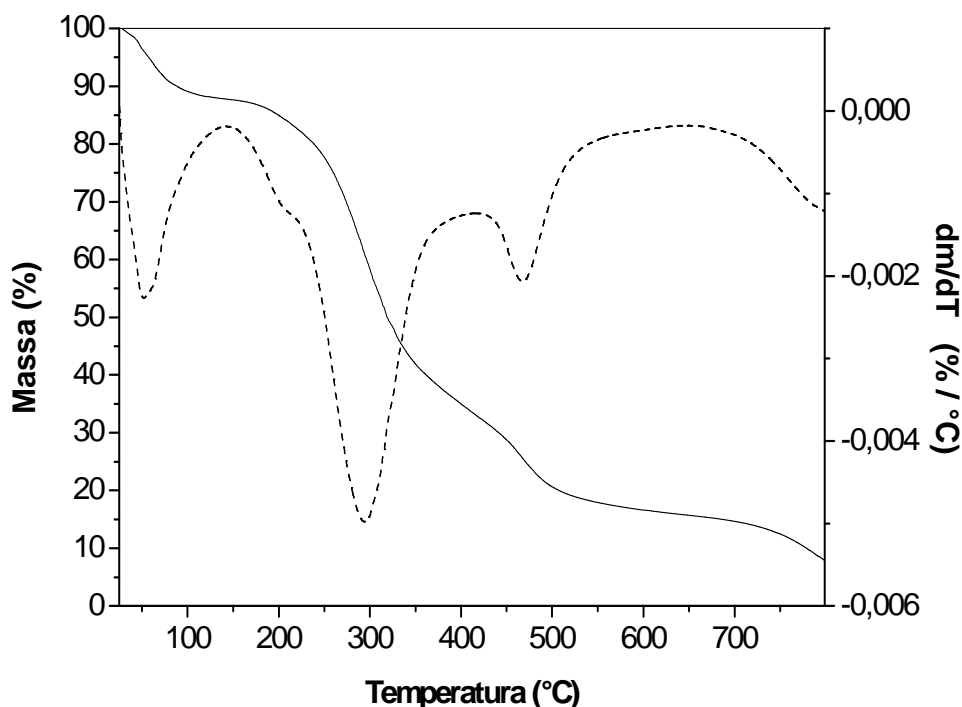


Figura 4.1 Curvas de termogravimetria e da derivada da curva de termogravimetria do mesocarpo do coco verde *in natura*.

Através das curvas de termogravimetria e da curva da derivada da termogravimetria (DTG), pode-se observar três eventos distintos. O primeiro deles, com perda de massa de 10 %, ocorre em baixas temperaturas (entre a temperatura ambiente

e 150°C) e é devido à perda de água ou outros contaminantes adsorvidos no sólido (ALVAREZ e VÁZQUEZ, 2004; TOMCZAK et al., 2007). Este evento é evidenciado por um pico na curva de DTG. O segundo evento está associado a uma perda de massa mais acentuada de 67% referente à degradação dos principais constituintes (hemileculose e celulose) do mesocarpo do coco verde. A hemicelulose é o primeiro componente a se degradar, devido à sua natureza amorfa, iniciando-se em 157 °C, que é um valor próximo àqueles observados por outros autores (ALVAREZ e VÁZQUEZ, 2004; TOMCZAK et al., 2007). Por outro lado, a celulose começa a ser degradada a (240-350 °C), o que também está em concordância com outros autores (ALVAREZ e VÁZQUEZ, 2004; TOMCZAK et al., 2007). Este evento aparece na curva de DTG, como um pico e um ombro em baixas temperaturas, estando este associado à degradação da hemicelulose. O último evento corresponde a um pico largo, entre 280 e 550 °C atribuído à decomposição da lignina. As pequenas diferenças na temperatura de decomposição, em comparação com outros trabalhos podem ser atribuídas à natureza das fibras de coco e às condições experimentais utilizadas nas investigações, como observado previamente por outros autores (TOMCZAK et al., 2007; ROSA, et al., 2009; ALVAREZ e VÁZQUEZ, 2004; MORANDIM-GIANNETTI, et al., 2012). Acima de 500 °C, ocorre a carbonização do mesocarpo. Ao final do processo, o sólido apresenta tipicamente uma massa residual associada à presença de silício, também presentes em outros materiais naturais (YAO et al., 2008). A partir desses resultados, foram determinadas as temperaturas 600 e 800 °C, como sendo aqueles mais adequados para estudar os processos de carbonização e ativação dos carvões.

4.2 CARACTERÍSTICAS DA BIOMASSA *IN NATURA*

A Tabela 4.1 mostra a composição química do precursor do carvão ativado (mesocarpo de coco *in natura*) obtida pela técnica de fluorescência de raios X. Pode-se observar que a amostra apresenta um elevado teor de carbono, o principal requisito na escolha da matéria-prima para a preparação de carvões ativados. Além disso, foi também identificada à presença de silício, potássio, cálcio, fósforo, alumínio e outros elementos, em baixas quantidades.

Tabela 4.1 Composição química do mesocarpo do coco verde *in natura*.

Elementos (%)									
C	O	K	Cl	Si	Na	Ca	Mg	P	S
63,04	30,78	3,21	1,04	0,51	0,45	0,33	0,23	0,15	0,14

A Tabela 4.2 mostra as características físico-químicas do mesocarpo do coco verde *in natura*. O teor de cinzas apresentado pela biomassa foi baixo (2,79 %), indicando que ela é adequada para obter o carvão ativado. Este é um dado importante, visto que as cinzas desempenham um papel importante nos processos de adsorção, modificando a interação entre a superfície de carbono e a molécula do adsorvato. Além disso, em processos envolvendo catalisadores suportados, as cinzas podem modificar o comportamento das fases por meio de interações eletrônicas ou estruturais (RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001).

O resultado de teor de umidade está em concordância como o valor apresentado na análise termogravimétrica, que mostrou uma perda de umidade de 10 %, como mostra a Figura 4.1.

Tabela 4.2 Características físico-químicas do mesocarpo do coco verde.

Amostra	Teor de cinzas (%)	Teor de umidade (%)	Teor de voláteis (%)	Carbono Fixo (%)
Mesocarpo	2,79	9,52	59,68	28,01

4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 4.2 mostra o espectro de FTIR do mesocarpo do coco *in natura*. O espectro apresenta uma banda larga e intensa centrada em 3428 cm^{-1} , que pode ser atribuída às vibrações de estiramento das ligações O-H de água fisorvida (Lima et al., 2012). Pode-se notar, também, uma banda em 2925 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C-H de grupos metílicos e metilênicos, comuns em materiais lignocelulósicos (LIMA et al., 2012; RAMOS et al., 2009). A banda observada em 1624 cm^{-1} é característica de estiramento vibracional da ligação C=C de compostos aromáticos (Rosa et al., 2010). Por outro lado, a vibração em 1450 cm^{-1} pode ser associada a deformação das ligações C-C de anéis aromáticos (AIROLDI et al., 2009). A banda em 1255 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação C-O do anel pirano e aquela em 1050 cm^{-1} corresponde à frequência de estiramento de ligações nos grupos funcionais do éter alifático. A banda em aproximadamente 600 cm^{-1} é atribuída à deformação da ligação O-H fora do plano.

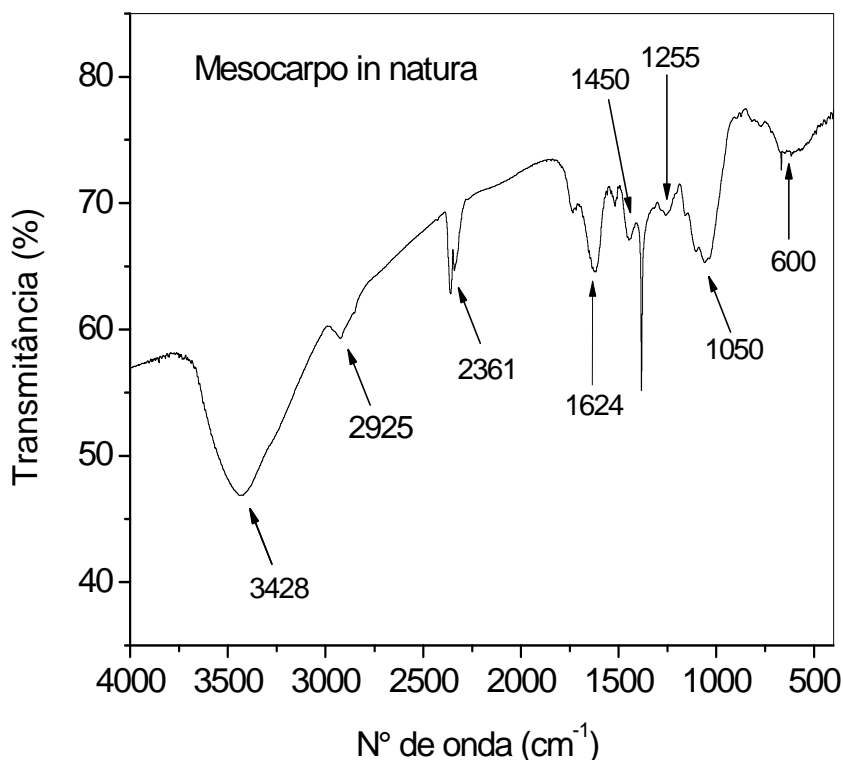


Figura 4.2 Espectros de FTIR do mesocarpo de coco *in natura*.

As Figura 4.3 e 4.4 mostram os espectros dos carvões ativados carbonizados em 600 e 800 °C, respectivamente. Foi observada uma similaridade entre os espectros, indicando que as temperaturas de carbonização e os diferentes agentes ativadores não influenciaram a natureza dos grupos funcionais, formados na superfície dos carvões. Porém, quando comparados aos espectros do precursor (Figura 4.2), foram observadas mudanças significativas na forma e intensidade das bandas nos espectros dos carvões. Observou-se que a banda em 3428 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento das ligações O-H de água fisissorvida nos carvões carvão (LIMA et al., 2012; BANDOSZ e ANIA, 2006) , também é observada nos espectros dos carvões. Por outro lado, observou-se o desaparecimento da banda em 2925 cm^{-1} , nos espectros dos carvões ativados, referente ao estiramento da ligação C-H de grupos metílicos e metilênicos, comuns em materiais lignocelulósicos (LIMA et al., 2012; RAMOS et al., 2009). Isto sugere o caráter aromático dos carvões ativados, indicando que as temperaturas de preparação dos carvões foram adequadas. A aromatização dos carvões foi confirmada pelo aparecimento de bandas em 1600 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos C=C de compostos aromáticos como os grupos quinônicos e/ou carboxílicos (BANDOSZ e ANIA, 2006; CHEN et al., 2011).

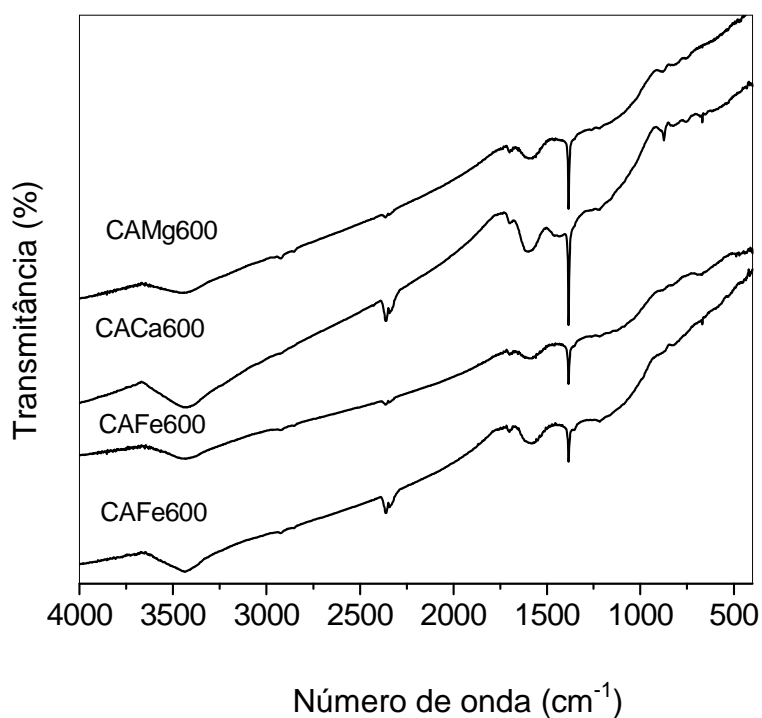


Figura 4.3 Espectros de FTIR dos carvões ativados carbonizados a 600 °C.

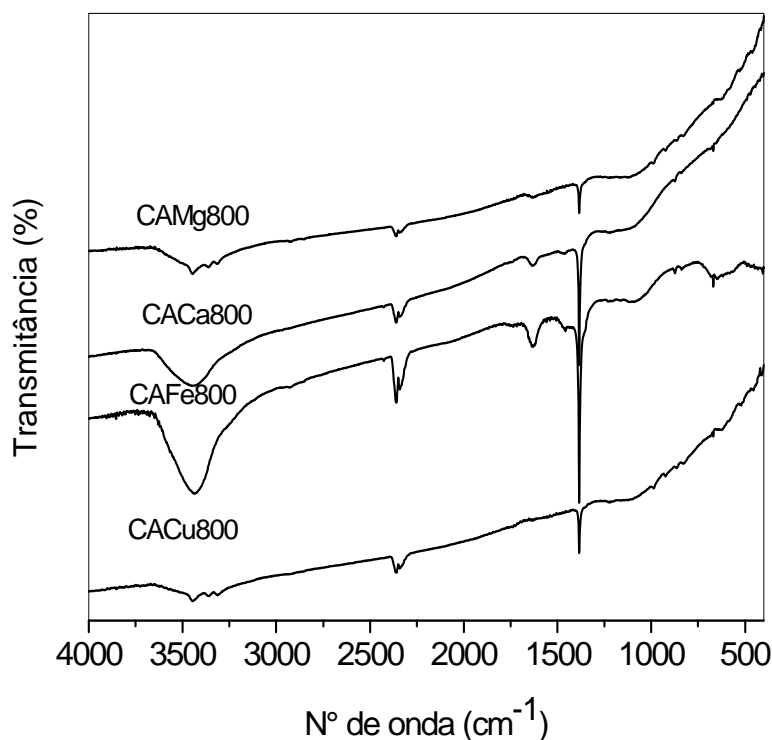


Figura 4.4 Espectros de FTIR dos carvões ativados carbonizados a 800 °C.

4.4 CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA DOS CARVÕES ATIVADOS

A estabilidade térmica dos carvões ativados foi investigada através da termogravimetria, cujas curvas são mostradas nas Figuras 4.5 e 4.6. Nota-se que os diferentes carvões ativados mostraram perdas de massa desde o início dos experimentos até 150 °C, correspondendo à desorção de materiais fisicamente adsorvidos no sólido. Observa-se que os carvões ativados preparados a 600 °C apresentaram acentuadas perdas de massa no intervalo de 300-750 °C, sendo o carvão preparado com cloreto de magnésio o material termicamente mais estável, mostrando perda de massa apenas em 450 °C. De acordo com trabalhos anteriores (HOLTZ et al., 2008), estes eventos podem ser associados à liberação de dióxido de carbono, oriundo da decomposição de grupos funcionais carboxílicos presentes na superfícies dos carvões. Por outro lado, os eventos identificados em temperaturas superiores a 750 °C,

apresentados pelos carvões CACa600 e CAFe600, estão associados com a decomposição de grupos superficiais quinônicos, que produzem monóxido de carbono (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Esses resultados estão em concordância com aqueles obtidos por FTIR, que mostraram a presença destes nos carvões ativados.

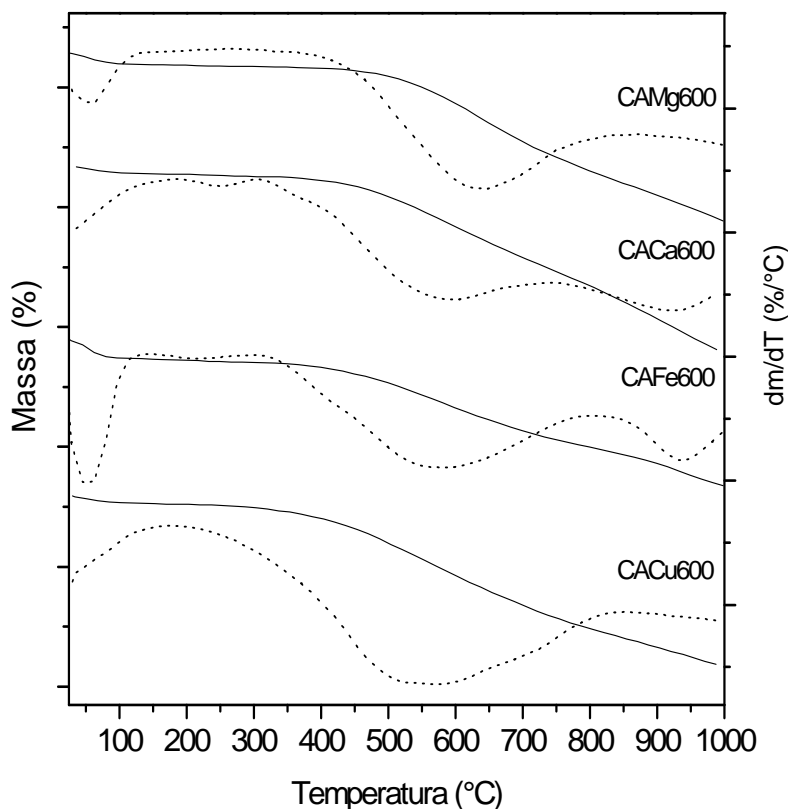


Figura 4.5 Curvas de termogravimetria e da derivada das curvas de termogravimetria dos carvões ativados preparados a 600 °C.

Por outro lado, os termogramas mostraram que os carvões ativados preparados a 800 °C apresentaram maior estabilidade térmica que os preparados a 600 °C, uma vez que o início da decomposição da matriz carbonácea foi retardada para temperaturas superiores, em torno de 450 °C. Além disso, o termogramas destes amostras apresentaram um rendimento médio final de aproximadamente 31% em aquecimento até 1000 °C, o que indica uma maior resistência térmica quando comparados com os outros carvões obtidos. A Amostra CAMg800 foi a mais resistente termicamente apresentando uma massa final de 45%.

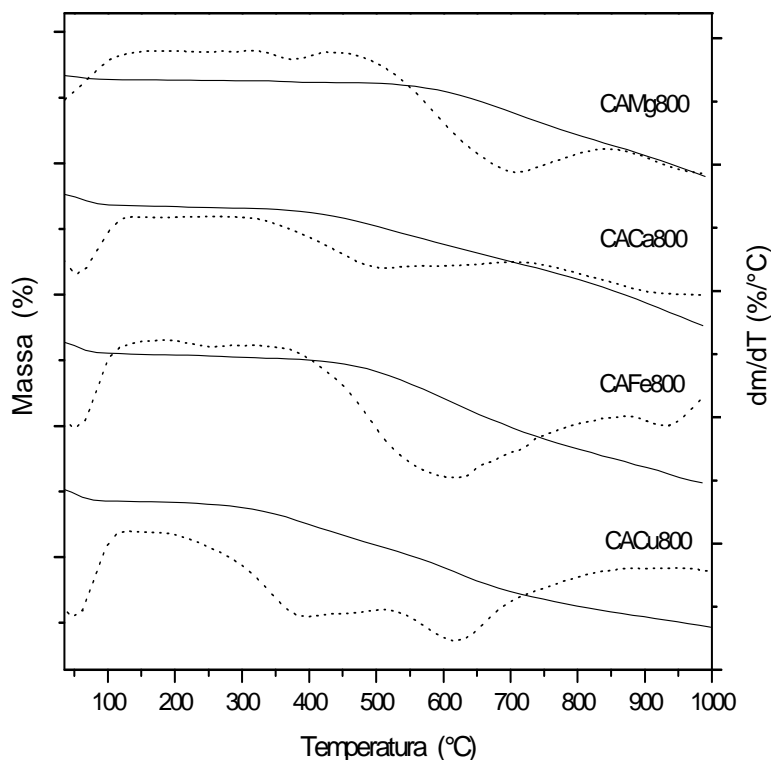


Figura 4.6 Curvas de termogravimetria e da derivada das curvas de termogravimetria dos carvões ativados preparados a 800 °C.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X dos carvões ativados, obtidos em temperaturas de carbonização de 600 e 800 °C, são mostrados nas Figuras 4.7 e 4.8 respectivamente. Foi observado, nos difratogramas de raios X dos carvões preparados com cloreto de magnésio e de cálcio, e carbonizados em ambas as temperaturas, a presença de dois picos largos em torno de $2\theta = 24,03^\circ$ e $43,97^\circ$, característicos do perfil de difração do carbono grafítico (JCPDS 75-1621), atribuídos às reflexões do plano (002) e do plano (101), que correspondem à sobreposição das reflexões dos planos (100) e (101). Isto indica que o cloreto de magnésio e de cálcio contribuíram para aumentar o ordenamento dos sólidos, embora a estrutura amorfa ainda predomine.

O grau de ordenamento dos carvões foi estimado a partir do valor da distância interplanar dos planos (002). Comparando os valores das distâncias interplanares dos

carvões obtidos, que foi cerca 3,69 Å, com o valor típico da grafite (3,39 Å), verifica-se um aumento das distâncias entre as camadas de grafenos nos carvões, o que evidencia uma estrutura desordenada e não grafitizada (LUA e YANG, 2004; PRAHAS et al., 2008).

Os difratogramas dos carvões preparados com cloreto de ferro e de cobre mostraram picos menos intensos, quando comparados àqueles das demais amostras. Além disso, foram observados picos referentes a compostos relacionados aos agentes ativadores, indicando que a etapa de lavagem não foi eficiente na remoção desses compostos. Os picos exibidos pelos difratogramas dos carvões ativados com cloreto férrico (Amostras CAFE600 e CAFE800) foram atribuídos à magnetita cúbica (JCPDF 87-2334). Por outro lado, os picos presentes no difratograma do carvão ativado com cloreto de cobre a 600 °C (Amostra CACu600), foram relacionados à presença de fases características da atacamita (α - $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), enquanto no difratograma da Amostra CACu800, foi identificada a presença da atacamita e da paratacamita (γ - $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$). As distâncias interplanares, calculadas a partir dos difratogramas, são mostrados nas Tabelas 4.3 a 4.5.

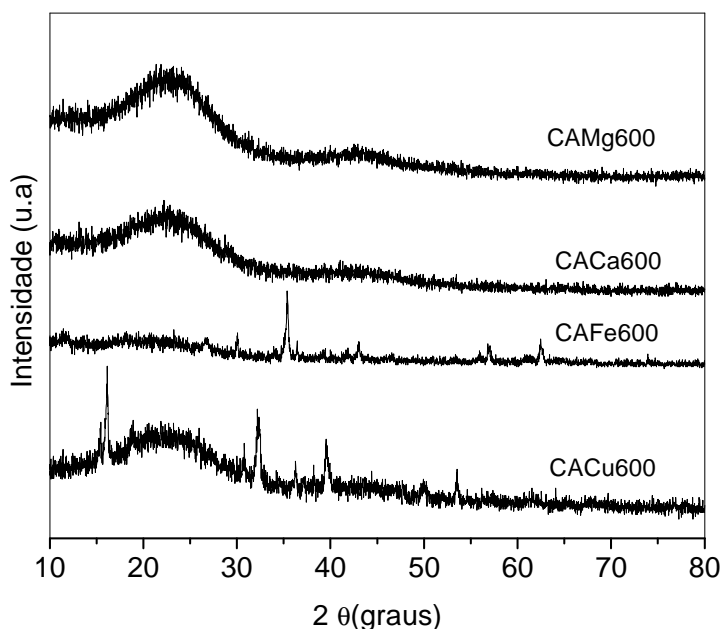


Figura 4.7 Difratogramas de raios X dos carvões ativados carbonizados/ativados a 600 °C.

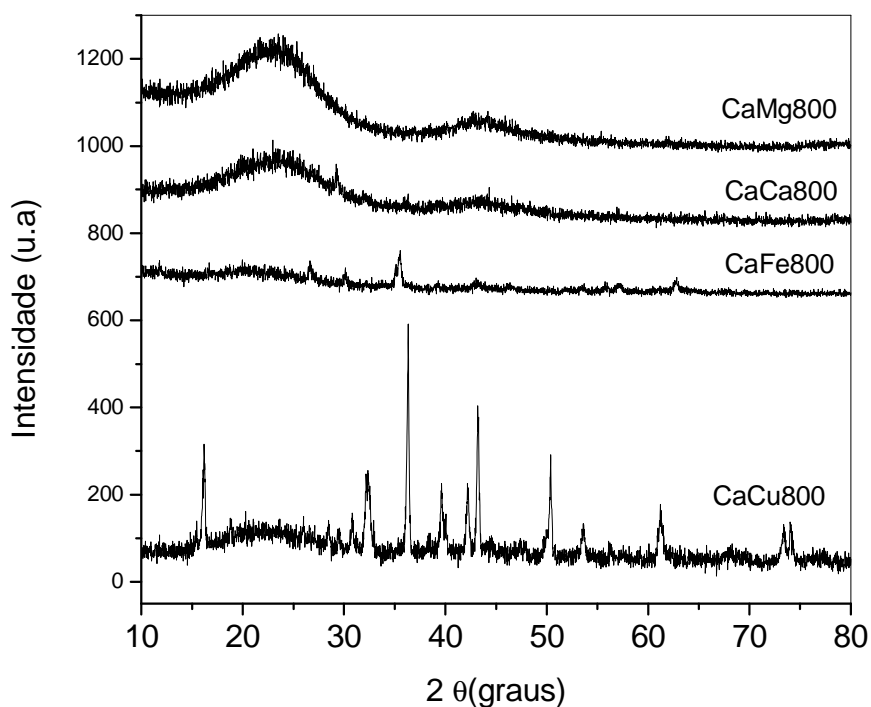


Figura 4.8 Difratogramas de raios X dos carvões ativados carbonizados/ativados a 600 °C.

Tabela 4.3 Distância interplanares das amostras obtidas através dos difratogramas de raios X dos carvões ativados com cloreto de ferro a 600 e 800 °C e valores da Ficha JCPDS.

Amostra CAFe600 d(Å) ±0,05	Ficha JCPDF-78-0372 (Magnetita, Fe ₃ O ₄)	Amostra CAFe800 d(Å) ±0,05
1,485	1,484	1,480
1,617	1,616	-
2,534	2,532	2,532
2,964	2,969	2,966

Tabela 4.4 Distância interplanares das fases identificados nos difratogramas de raios X dos carvões ativados com cloreto de cobre II, a 600°C.

Amostra CACu600 d(Å) ±0,05	Ficha JCPDF-78-0372 Alacamita α - Cu ₂ Cl(OH) ₃	Ficha JCPDF-87-0679 Paratacamita γ -Cu ₂ Cl(OH) ₃
5,461	-	5,461
2,760	-	2,757
2,471	2,491	-
2,272	-	2,261
1,809	-	1,816
1,709	-	1,716

Tabela 4.5 Distância interplanares das fases identificados nos difratogramas de raios X dos carvões ativados com cloreto de cobre II, a 800°C.

Amostra CACu800 d(Å) ±0,05	Ficha JCPDF-78-0372 Alacamita α - Cu ₂ Cl(OH) ₃	Ficha JCPDF-87-0679 paratacamita γ -Cu ₂ Cl(OH) ₃
5,481	5,484	-
2,770	2,779	-
2,474	2,496	-
2,275	2,261	-
2,138	2,129	-
1,823	1,822	-
1,711	1,716	-
1,505	1,506	-
1,286	1,284	-
1,264	1,262	-

4.6 MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E POROSIDADE

A Tabela 4.6 mostra as propriedades texturais do mesocarpo carbonizado e dos carvões ativados obtidos. Através da comparação dos valores de área superficial específica do mesocarpo carbonizado com os carvões ativados mostrados na Tabela 4.6, verificou-se que o processo de ativação promoveu um aumento significativo da área superficial específica e do volume de poros dos materiais obtidos. Esse resultado já era esperado uma vez que o processo de ativação tem o objetivo de ampliar o volume e o diâmetro dos poros, criados durante o processo de carbonização, além da formação de novos poros nos carvões ativados (BANSAL e GOYAL, 2005; RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001).

Tabela 4.6 Propriedades texturais do mesocarpo carbonizado e dos carvões ativados preparados a 600 e 800 °C.

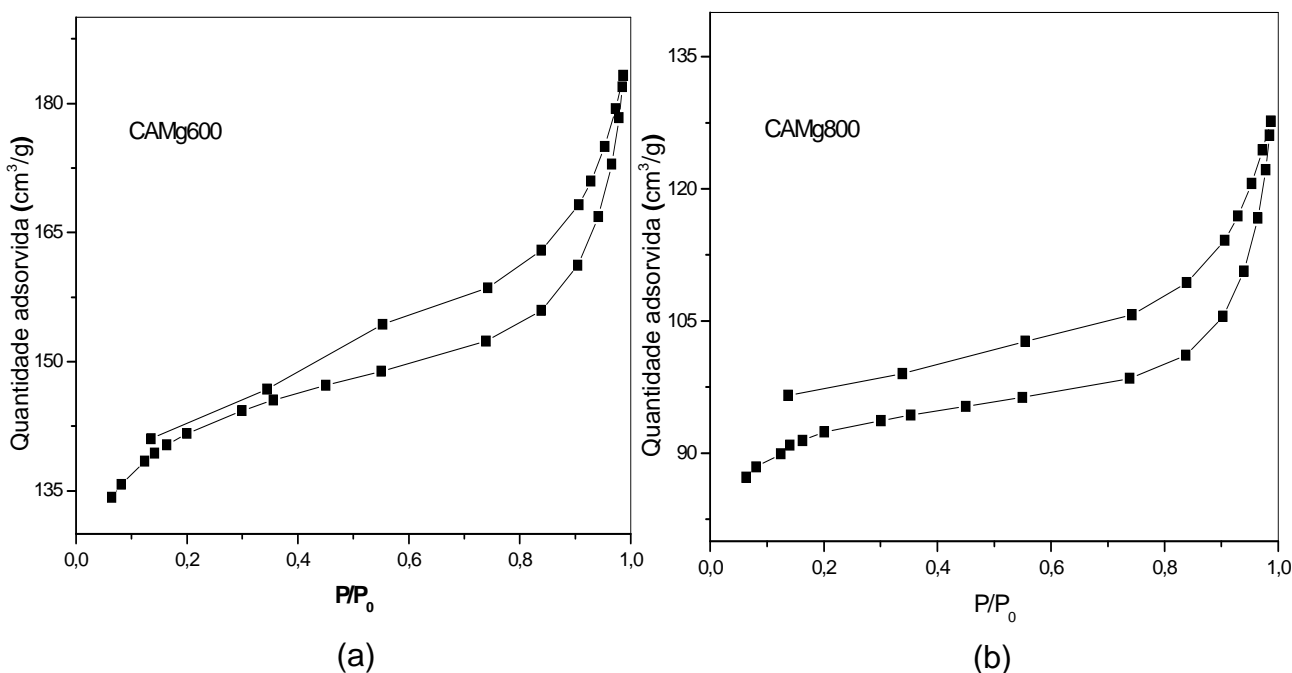
Amostras	S_g (m²/g)	S_g_{micro} <i>t</i>-plot (m²/g)	V_{micro} (cm³/g)	V_{meso} (cm³/g)	V_{total} (cm³/g)
Mes. Carb.	6,0	3,0	0,001	0,004	0,006
CAMg600	478	369	0,172	0,087	0,277
CACa600	291	206	0,095	0,114	0,221
CAFe600	445	371	0,172	0,040	0,228
CACu600	429	325	0,151	0,080	0,243
CAMg800	312	239	0,111	0,059	0,192
CACa800	284	196	0,091	0,131	0,235
CAFe800	471	398	0,186	0,051	0,251
CACu800	192	133	0,061	0,054	0,123

Comparando-se os resultados apresentados pelos carvões ativados, pode-se observar que o processo de ativação, sob fluxo de nitrogênio, gerou micro e mesoporos nas Amostras CAMg600, CAFe600 e CACu600, causando os aumentos de área superficial específica e da área de microporos, assim como do volume de microporos, indicando que o cloreto de magnésio, de ferro e de cobre foram os agentes mais eficientes no processo de ativação. O aumento do volume de microporos, gerado por esses agentes ativadores, pode ser relacionado com a redução das partículas, devido à desidratação do material lignocelulósico. Porém, essa redução é parcialmente inibida, uma vez que o reagente impregnado no precursor permanece no interior do sólido, durante o tratamento térmico. Isto sugere que o agente ativador atua como molde na criação de microporos, devido ao pequeno tamanho das suas partículas (MOLINA-SABIO e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004). Por outro lado, o sólido preparado com cloreto de cálcio (CACa600) apresentou baixos valores na área superficial específica e de área de microporos, assim como no volume de microporos e um pronunciado aumento no volume de mesoporos. Esse efeito pode ser atribuído ao maior tamanho do cloreto de cálcio quando comparado com os demais agentes ativadores promovendo, assim, uma maior mesoporosidade nos sólidos.

O mesmo efeito foi observado com os carvões produzidos a 800 °C, porém houve uma diminuição significativa nas áreas superficiais específicas desses sólidos. Este efeito pode ser atribuído a uma contração das partículas com o aumento da temperatura, com consequente diminuição da microporosidade, indicando que esses agentes desempenham um papel importante durante a degradação térmica das partículas impregnadas em baixas temperaturas. Em altas temperaturas, a degradação já foi completada, não mais se observando esse efeito (MOLINA-SABIO e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004). Por outro lado, a Amostra CAFe800 apresentou um leve aumento na área superficial específica e no volume de micro e mesoporos. Este aumento nas propriedades dos carvões ativados com cloreto férrico pode ser atribuído ao pequeno raio iônico do Fe^{3+} (0,55 Å) quando comparado com aqueles dos íons Mg^{2+} , Cu^{2+} e Ca^{2+} , que apresenta raios de 0,72; 0,73 e 1,00 Å, respectivamente (THEYDAN e AHMED, 2012). Este resultado sugere que, entre os agentes ativadores estudados, o sal de ferro é o mais eficiente para preparar carvões ativados com propriedades adequadas para ser empregadas em diversas aplicações. Este é um fator importante uma vez que

este sal apresenta menor custo comparado aos outros agentes ativadores comumente utilizados, tais como, cloreto de zinco; ácido fosfórico, hidróxido de potássio (RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001; MORENO-CASTILLA, 2004).

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, a 77 K, dos carvões obtidos, em função da pressão parcial do gás. Todos os sólidos apresentaram isotermas do tipo II, típicas de materiais macroporosos e mesoporosos com microporos associados, em que pode ocorrer adsorção em multicamadas ou condensação capilar em pressões relativas inferiores à unidade. Este tipo de isoterma resulta da alta afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, ao contrário das interações fracas que ocorrem na isoterma tipo III características de materiais não porosos ou a isoterma do tipo V de materiais porosos. Além disso, as isotermas do tipo II são características de superfícies carbonáceas com elevada densidade de grupos oxigenados (PASTOR-VILLEGAS et al., 2010). De acordo com a classificação da IUPAC, o laço de histerese apresentada por todas as amostras, independente do agente ativador e da temperatura de ativação, pode ser classificada como sendo do tipo H1, que é característico de sólidos com uma distribuição de poros uniformes e regulares (SING et al., 1985).



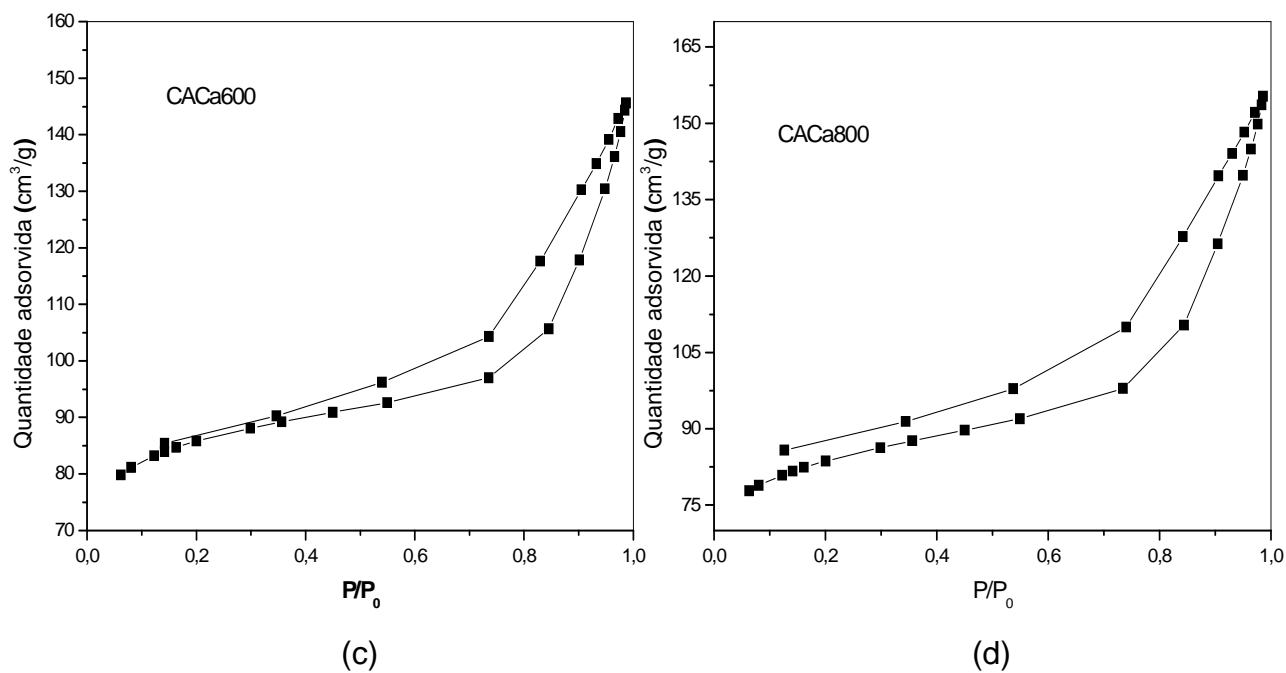
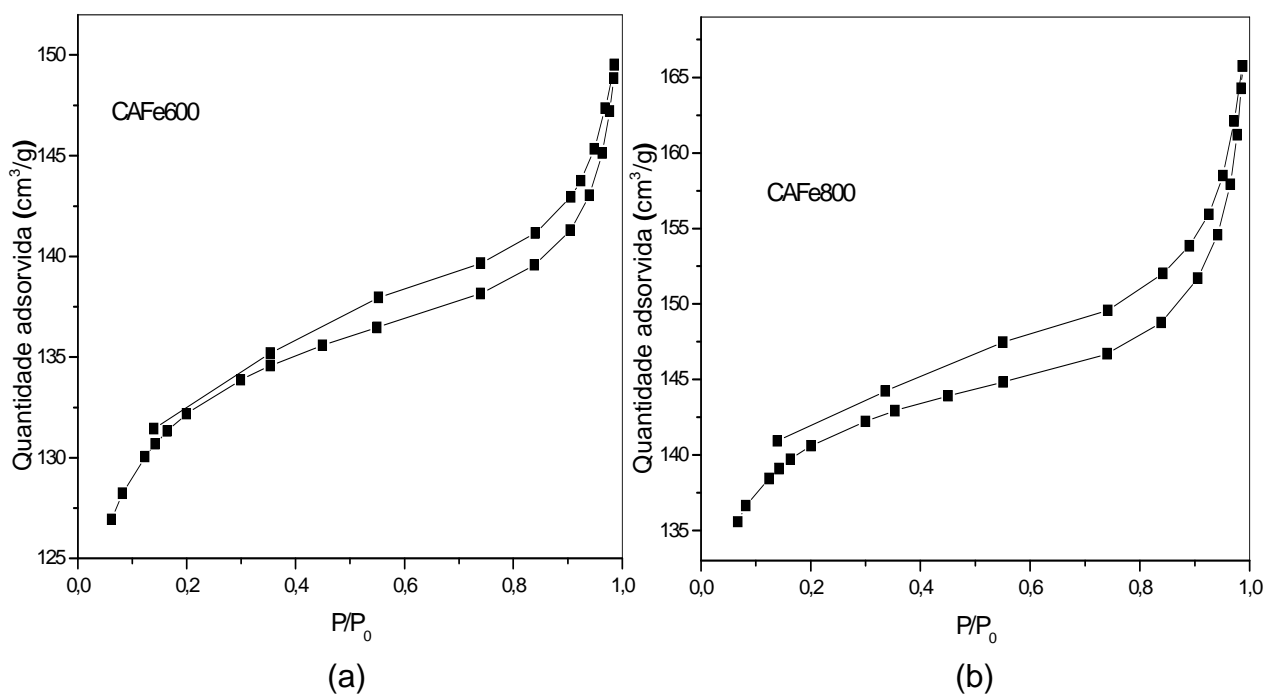


Figura 4. 9 Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K das amostras obtidas por: (a) e (b) ativação com cloreto de magnésio a 600 e 800 °C, respectivamente e por (c) e (d) ativação com cloreto de cálcio a 600 e 800 °C, respectivamente.



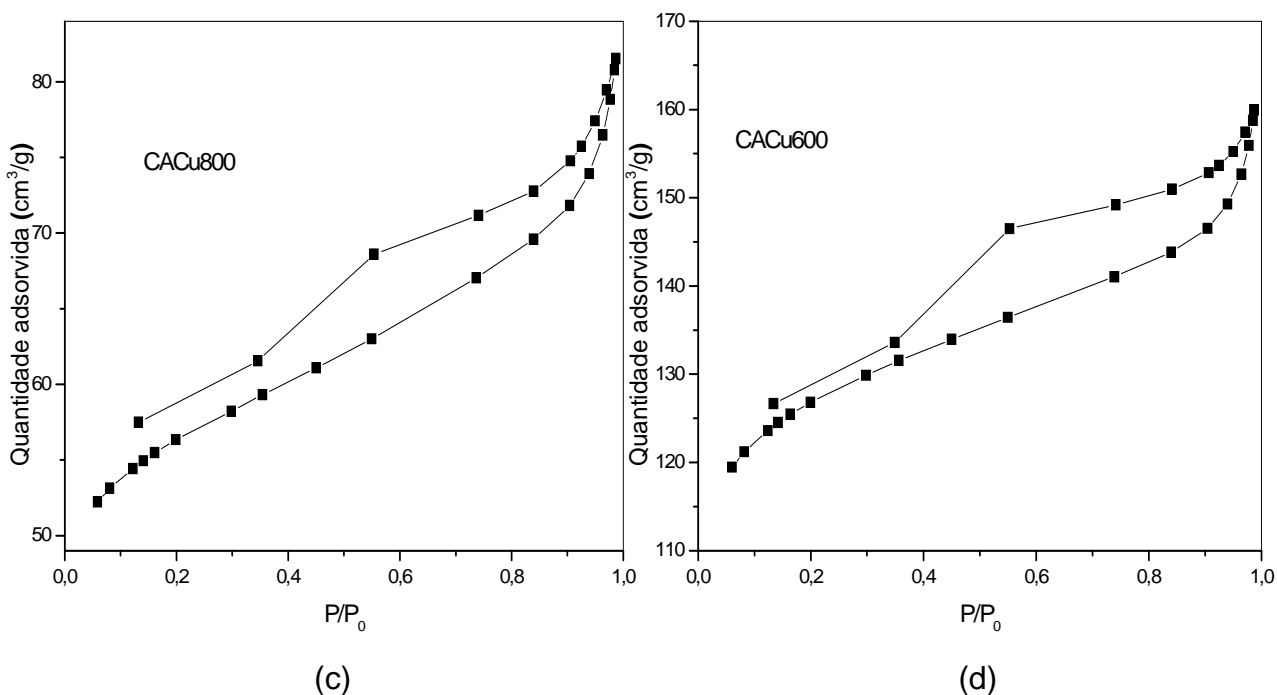


Figura 4.10 Isole adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K das amostras obtidas por: (a) e (b) ativação com cloreto de ferro III a 600 e 800°C, respectivamente; (c) e por (d) ativação com cloreto de cobre II a 600 e 800 °C, respectivamente.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram as curvas de distribuição de poros das amostras obtidas. A partir das curvas de distribuição dos diâmetros de poros é possível observar, nas amostras preparadas a 600 °C, um domínio no volume de microporos bem definidos com diâmetros uniformes em torno de 2 nm e um volume menor de mesoporos com diâmetros variados na faixa de 3,5 a 46 nm.

Através da curva da distribuição de tamanho de poros da amostra preparada com cloreto de cálcio (Figura 4.12 (c) e (d)), pode-se observar um volume maior de mesoporos devido ao maior raio do íon Ca^{2+} quando comparado com os íons dos demais agentes ativadores.

Analisando as curvas de distribuição de tamanhos de poros das amostras preparadas a uma temperatura superior (800 °C) pode notar uma diminuição no volume de micro e mesoporos, indicando que ocorreu a contração das partículas, com consequente diminuição da micro e mesoporosidade dos sólidos (MOLINA-SABIO e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004). Por outro lado, a Amostra CAFE800 apresentou um leve aumento

nesse parâmetro indicando que o cloreto de ferro dificulta a contração das partículas neste carvão.

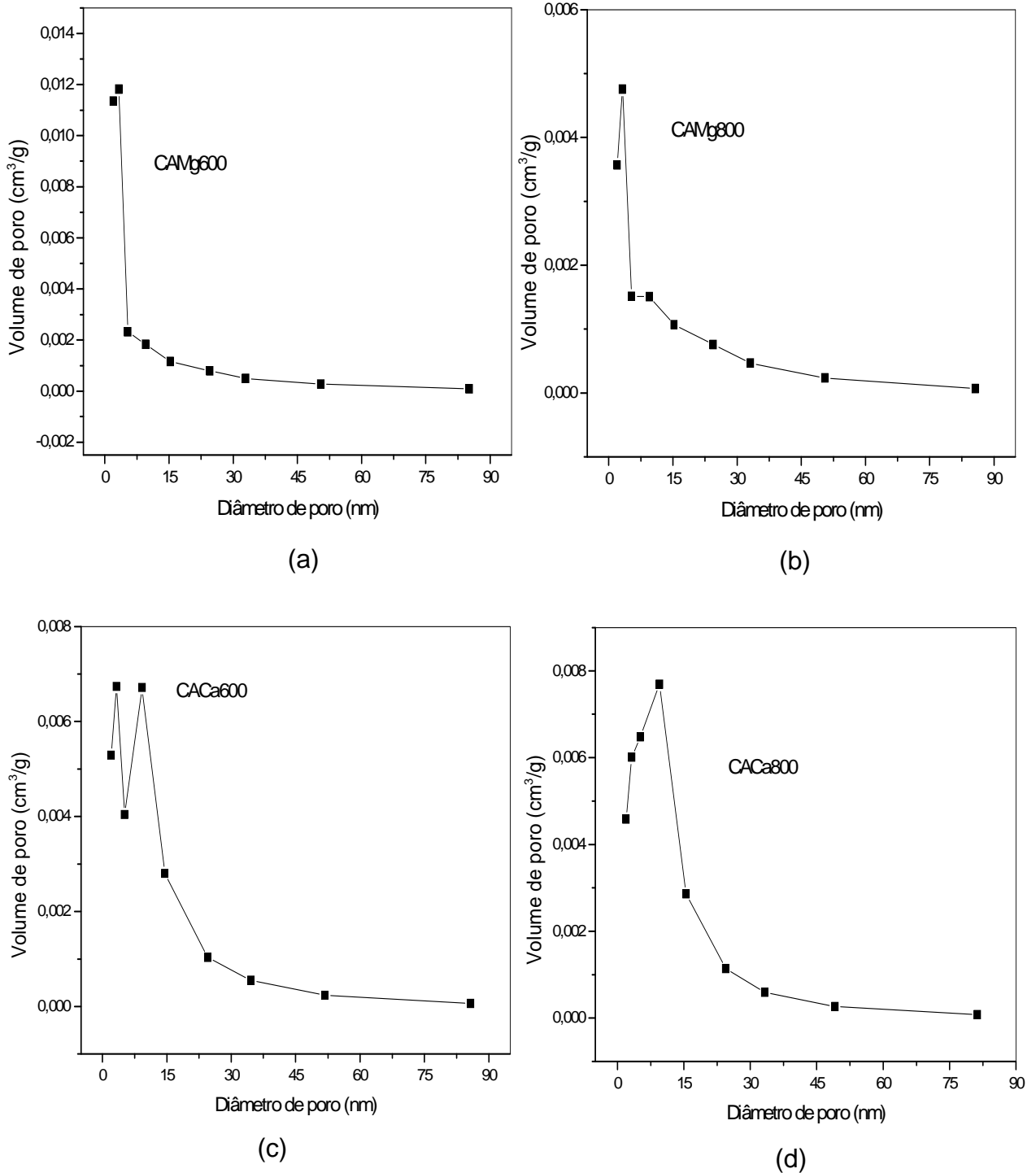


Figura 4. 11 Distribuição do tamanho de poros das amostras ativadas (a) e (b) com cloreto de magnésio a 600 e 800°C, respectivamente e (c) e (d) com cloreto de cálcio a 600 e 800°C, respectivamente.

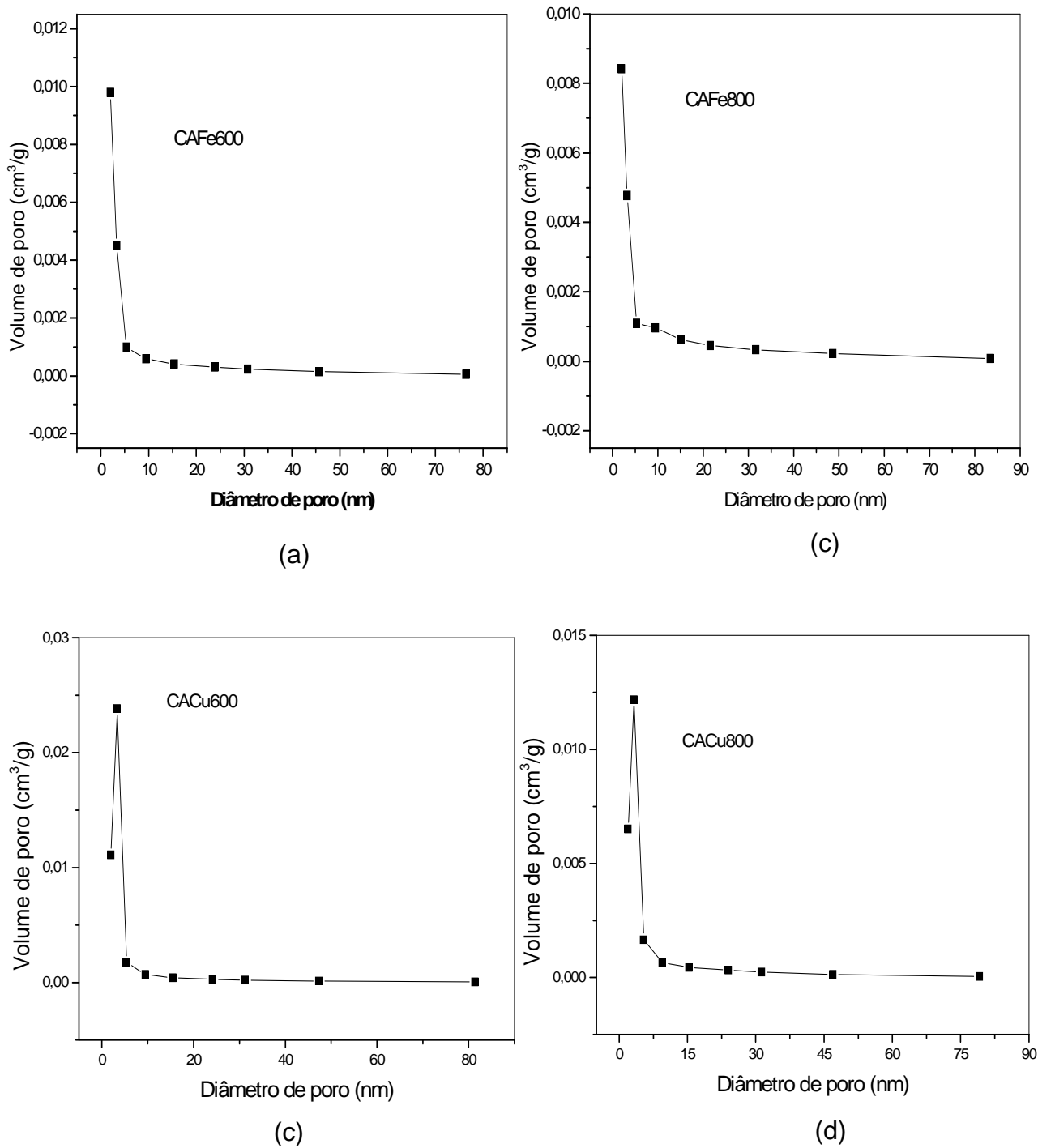


Figura 4. 12 Distribuição do tamanho de poros das amostras ativadas (a) e (b) com cloreto de ferro III a 600 e 800°C, respectivamente e (c) e (d) com cloreto de cobre II a 600 e 800 °C, respectivamente.

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 4.13 mostra as imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) do (a) mesocarpo de coco verde *in natura* e (b) após a carbonização, respectivamente, que mostram a morfologia do pó das fibras de coco e do mesocarpo carbonizado. Pode-se observar, no caso da amostra *in natura*, a presença de folhas sobrepostas, formando placas, sem indícios de porosidade. Porém, na imagem do mesocarpo carbonizado, nota-se uma estrutura porosa, que pode ser atribuída à eliminação de materiais voláteis produzidos nas reações secundárias que ocorreram na estrutura da biomassa, durante a carbonização a 600 °C. Foi, também, observada a presença de macroporos de variados tamanhos e formas na estrutura do material, com dimensões de até 50 µm. Porém, a estrutura porosa parece não estar bem desenvolvida ou os poros podem estar obstruídos por materiais de decomposição formados durante a carbonização, como o alcatrão ou são parcialmente obstruídos devido à desorganização carbônica (BANSAL e GOYAL, 2005).

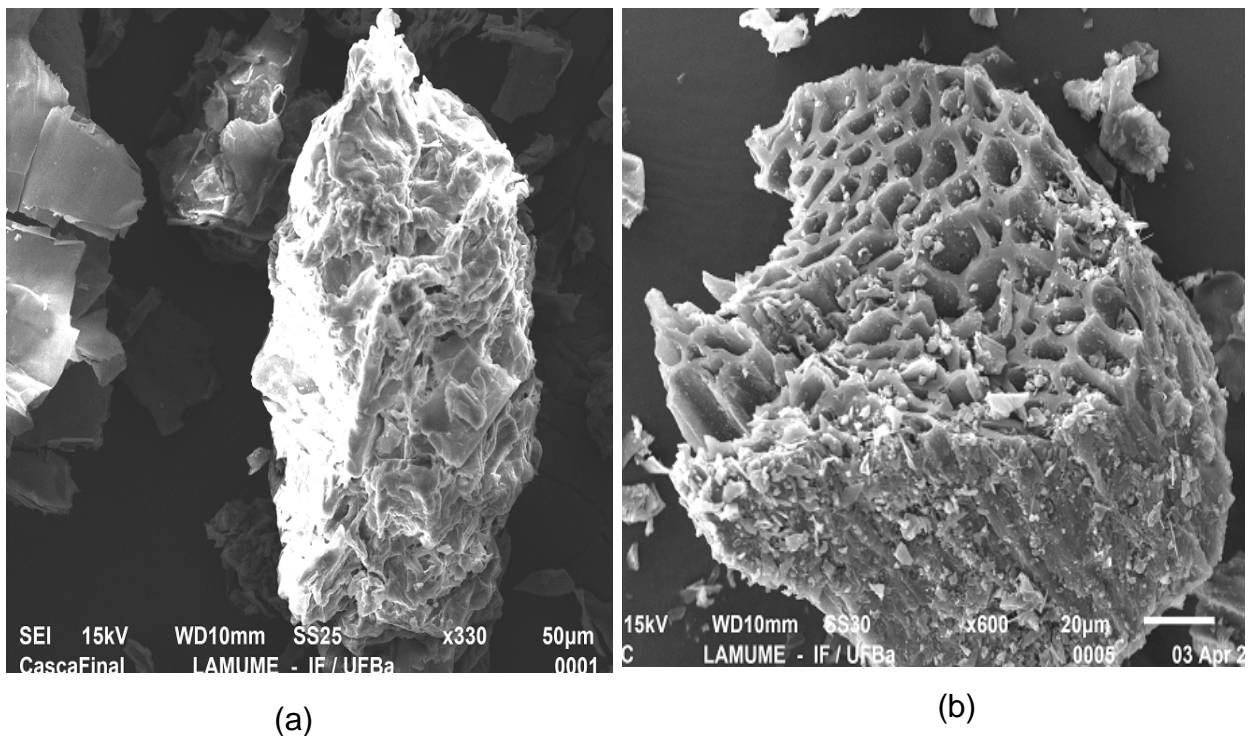
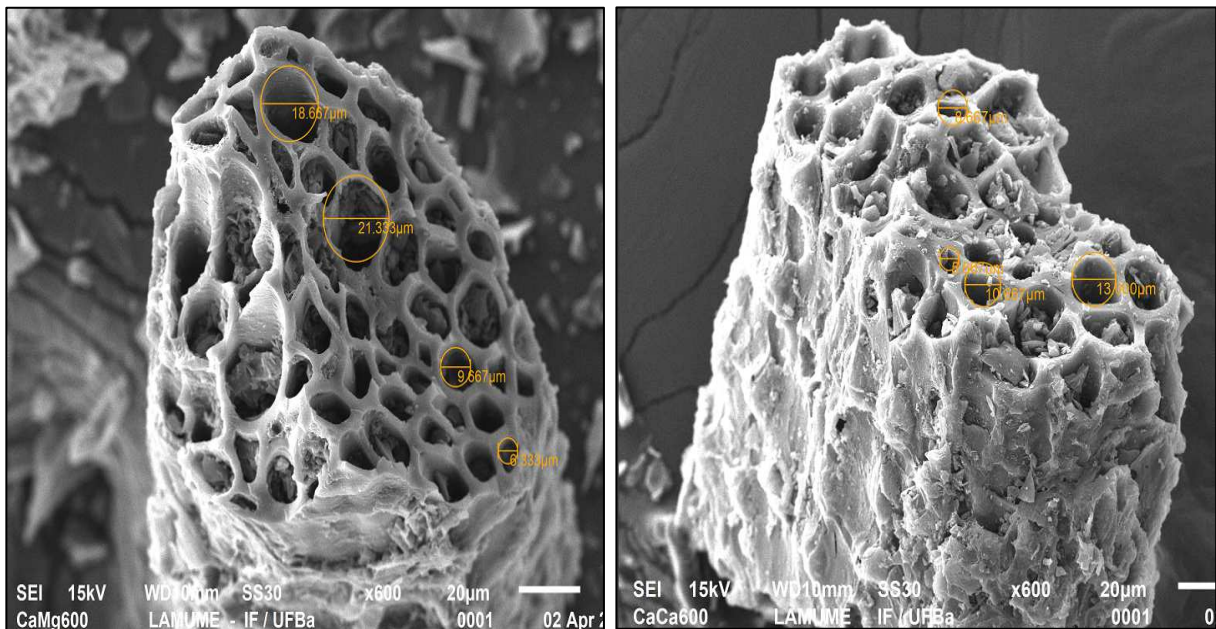


Figura 4.13 Micrografia do mesocarpo do coco verde (a) *in natura* e (b) carbonizado a 600 °C.

As micrografias dos carvões ativados preparados com diferentes ativadores e temperaturas de carbonização (600 ou 800 °C) são mostradas nas Figuras 4.14 e 4.15. Nota-se uma similaridade nas morfologias dos sólidos. Após a ativação, foi observada uma estrutura de cavidades mais evidentes sugerindo uma porosidade mais pronunciada, com superfícies lisas, heterogêneas e com a existência de poros de tamanhos variados. Isto indica que os agentes ativadores foram eficazes na criação de poros bem desenvolvidos na superfície do precursor. O desenvolvimento da estrutura porosa dos carvões foi resultado da decomposição da matriz carbonácea do mesocarpo de coco e pela evaporação de compostos voláteis como alcatrão, decorrente da desidratação causado pelo agente ativador e o tratamento térmico. Essa textura é promissora para qualquer processo de adsorção e catalítico, uma vez que poros de grandes tamanhos servem como dutos de passagem para as moléculas adsorvidas cheguem aos micro e mesoporos, presentes na parede dos macroporos formados (RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001; BANSAL e GOYAL, 2005).



(a)

(b)

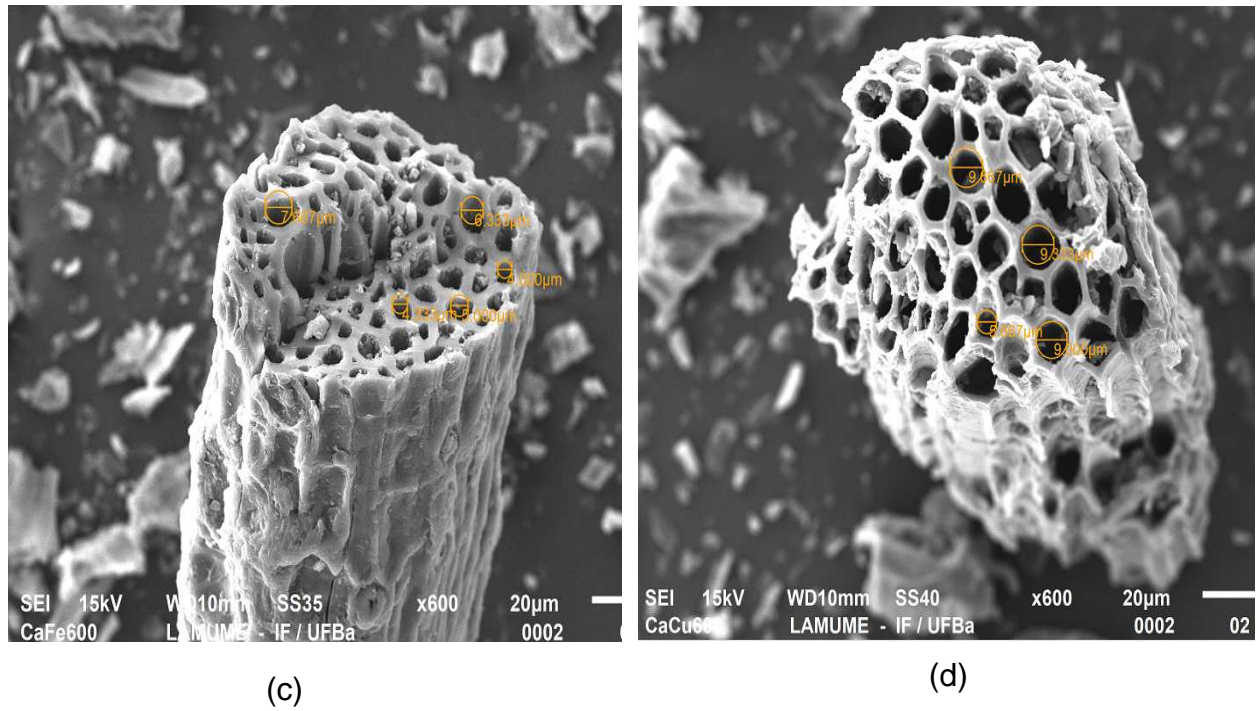
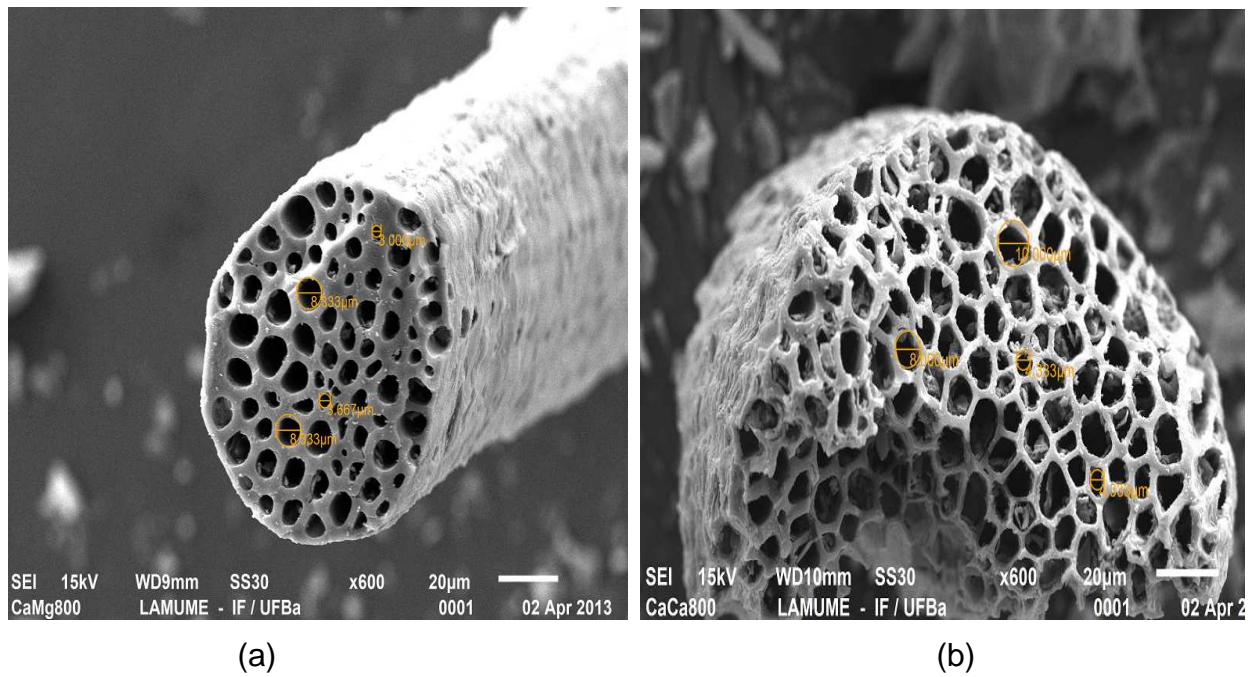


Figura 4.14 Micrografia dos carvões ativados carbonizados a 600°C, (a) CAMg600; (b) CACa600; (c) CAFE600 e (d) CACu600.



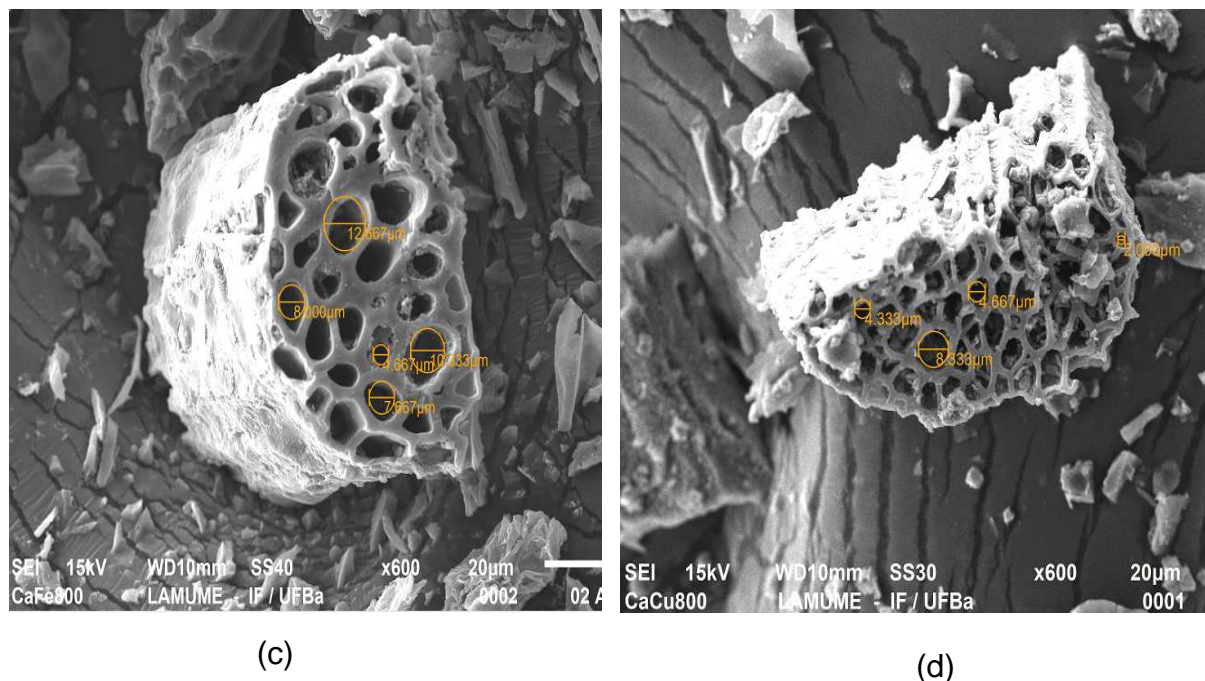


Figura 4.15 Micrografia dos carvões ativados carbonizados a 800°C, (a) CAMg800; (b) CACa800; (c) CAFE800 e (d) CACu800.

A composição química elementar qualitativa dos materiais, determinada por energia dispersiva de raios X (EDS) acoplada ao MEV, é mostrada nas Figuras 4.16 a 4.18. Nesta análise, conduziu-se uma quantificação elementar pontual média que mostrou a presença de alguns elementos em determinada proporção, feita de maneira aleatória em diferentes regiões da amostra. Foi observado que o mesocarpo de coco *in natura* é constituído essencialmente por carbono e oxigênio. A predominância desses elementos químicos no espectro EDS está em concordância com a análise elementar (Tabela 4.1) obtida por fluorescência de raios X.

Nos carvões ativados, foi observado um aumento no teor de carbono em todos os sólidos quando comparados com o material de partida. Esse aumento pode ser atribuído a um aumento do grau de aromaticidade, acarretando no aumento relativo do teor carbono e em uma diminuição relativa do conteúdo de oxigênio, devido à liberação de compostos voláteis que ocorre durante o processo de carbonização e ativação (FIERRO et al., 2006; CHATTOPADHYAYA et al., 2006). Os espectros de EDS indicaram,

também, a presença de resíduos dos agentes ativadores, o que está em concordâncias com os resultados de difração de raios X. A presença do ouro, em quantidades significativa nos espectros, se deve à metalização com ouro, durante a preparação das amostras, a fim de aumentar a sua condutividade.

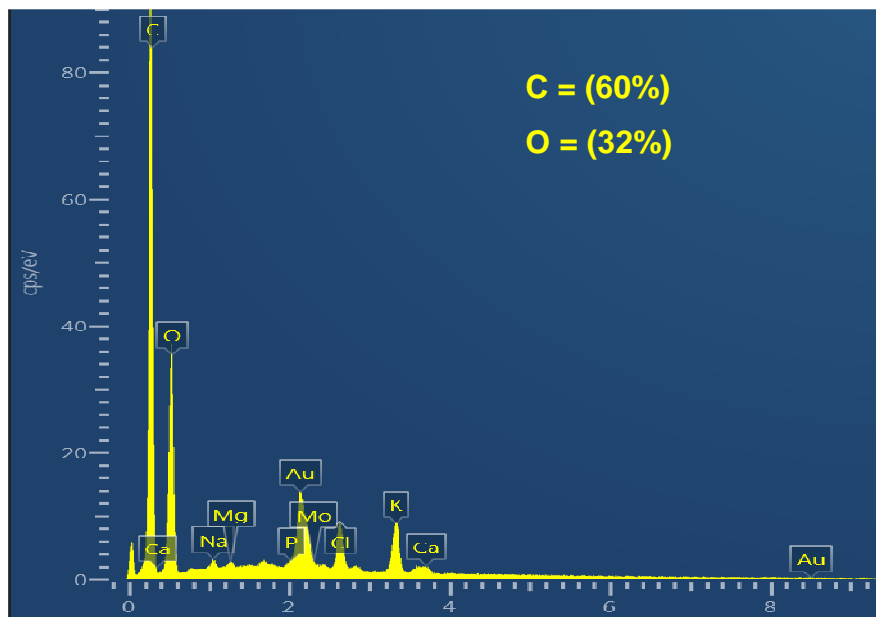
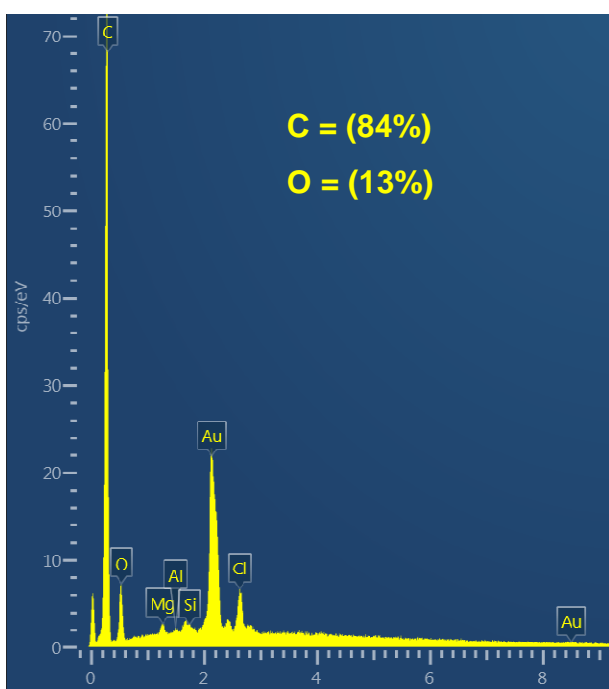
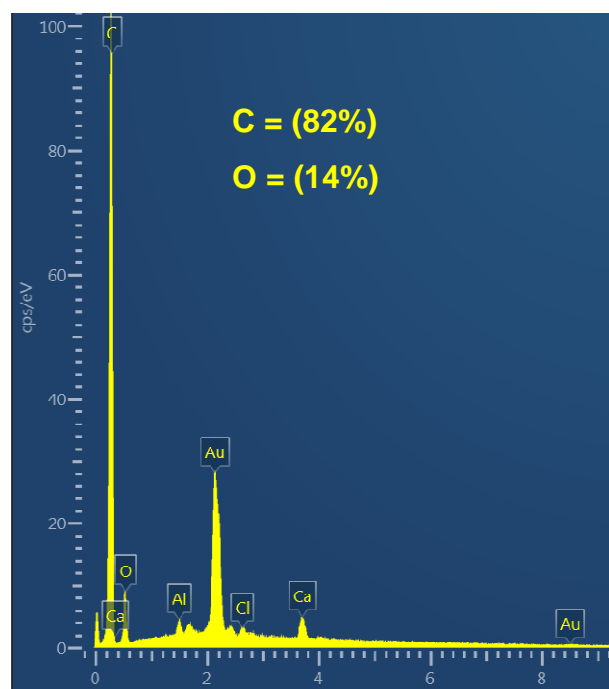


Figura 4.16 EDS do mesocarpo do coco verde *in natura*.



(a)



(b)

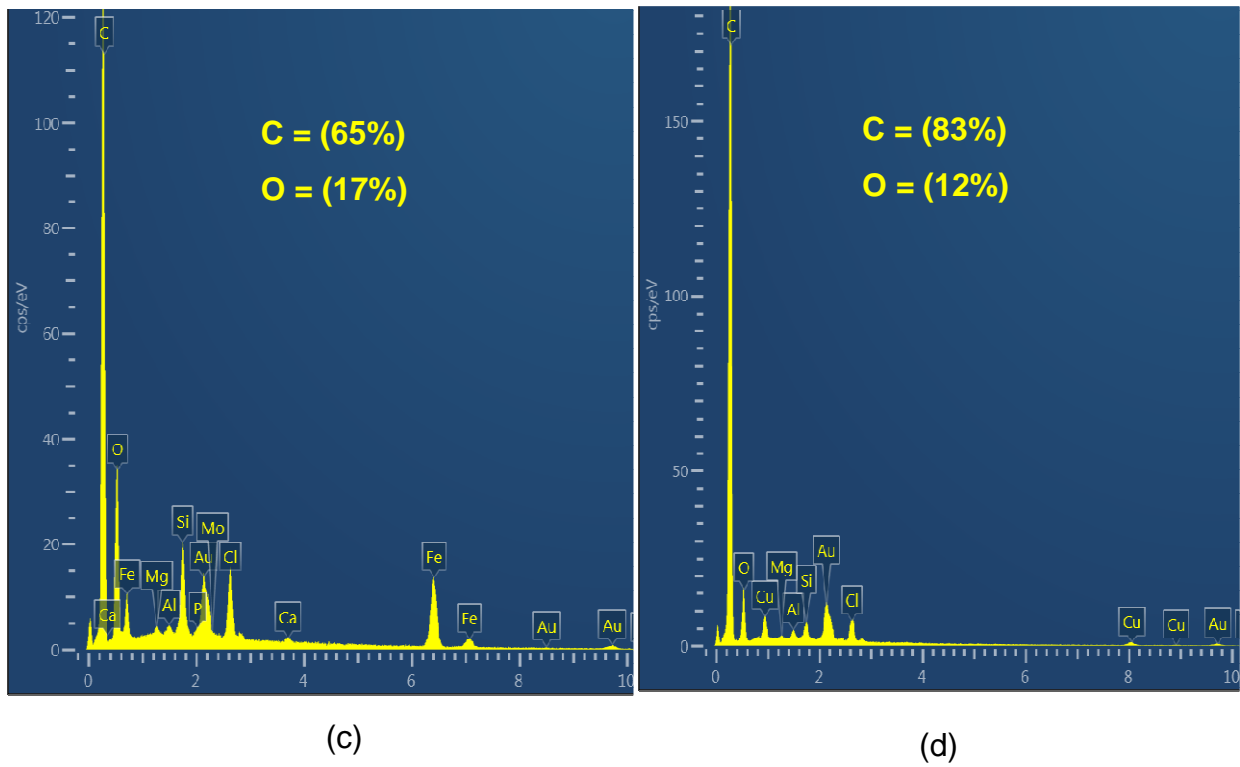
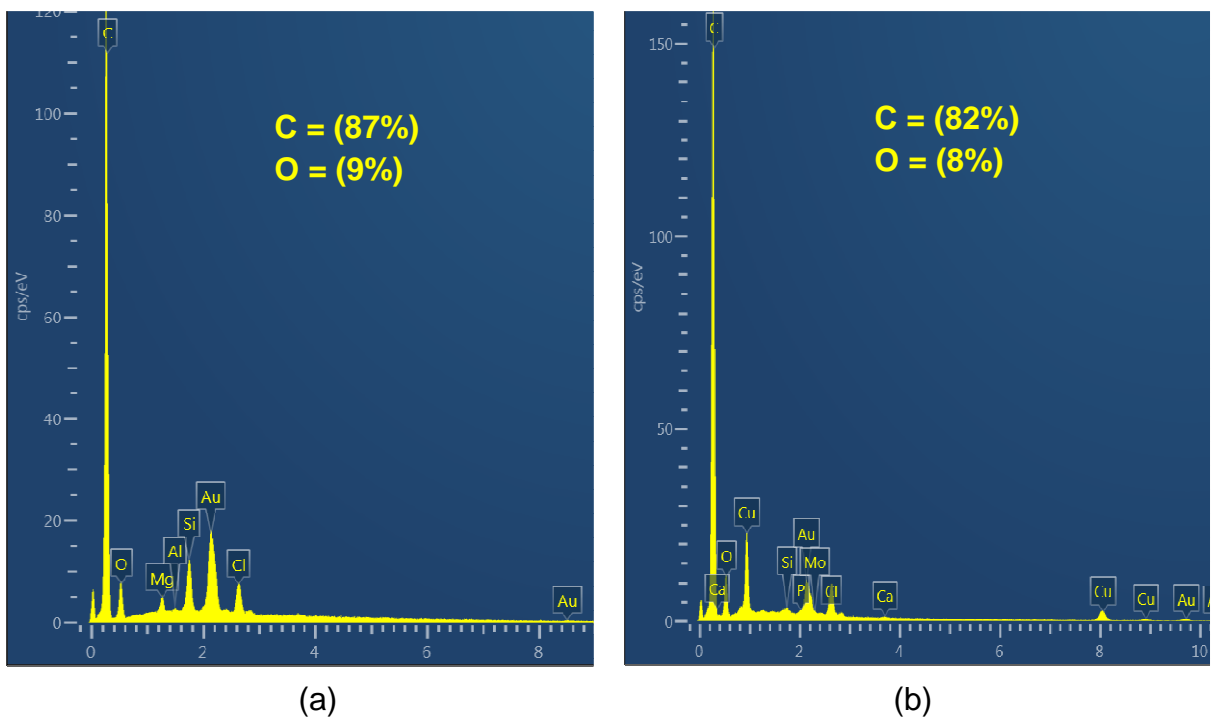


Figura 4.17 EDS dos carvões ativados obtidos por carbonização a 600 °C, (a) CAMg600; (b) CACa600; (c) CAFE600 e (d) CACu600.



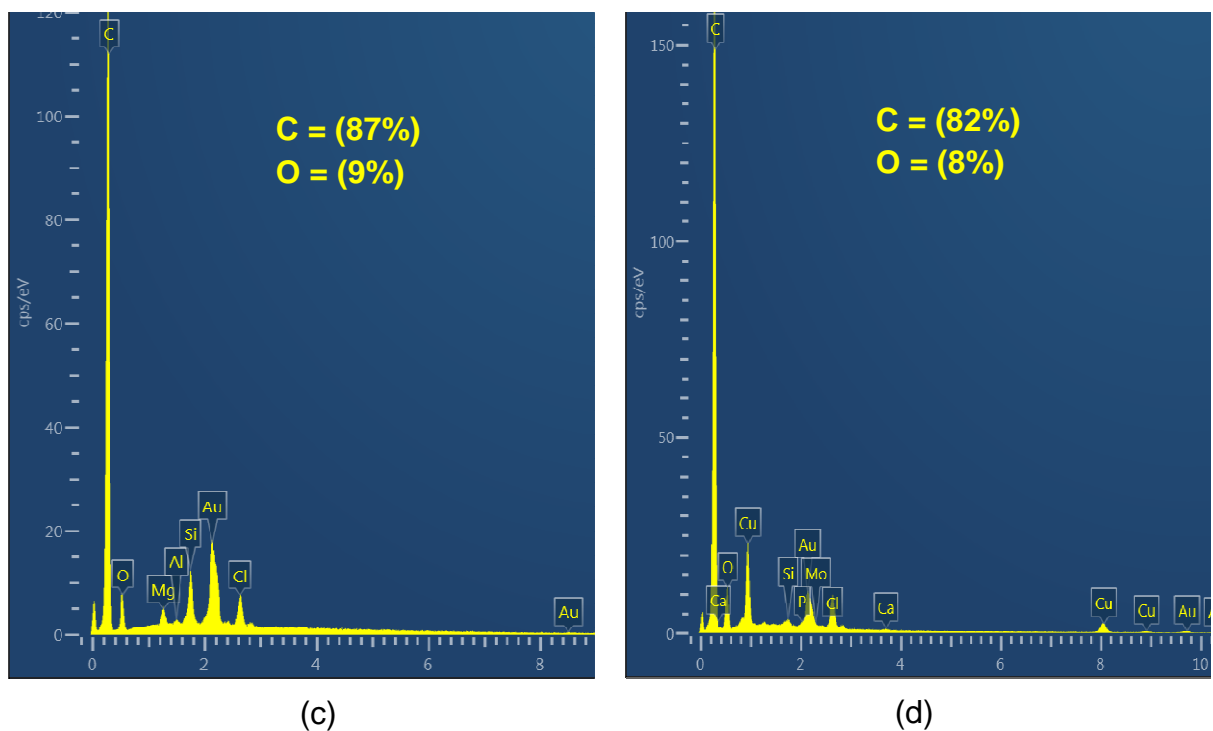


Figura 4.18 EDS dos carvões ativados obtidos por carbonização a 800 °C, (a) CAMg800; (b) CACa800; (c) CAFE800 e (d) CACu800.

4.8 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman dos carvões ativados obtidos por carbonização a 600 e 800 °C são mostrados nas Figuras 4.19 e 4.20, respectivamente. Os resultados confirmam a presença de carbono amorfo em todas as amostras, em concordância com os resultados obtidos por difração de raios X. Pode-se observar uma banda intensa centrada em 1350 cm^{-1} , denominada de banda D (a partir de desordem), característica da vibração de carbono sp^3 na ligação C-C (PARK e KIM, 2011; FERRARI e ROBERTSON, 2001). A presença desta banda é comum em materiais carbonáceos como o carvão ativado, confirmando que esses materiais possuem uma estrutura altamente desordenada (FERRARI e ROBERTSON, 2000). O desordenamento dos materiais também se torna evidente pelo alargamento da banda G, quando comparada àquela do grafite, centrada em 1590 cm^{-1} , que é associada à vibração de carbono sp^2 na ligação C=C (FERRARI e ROBERTSON, 2000).

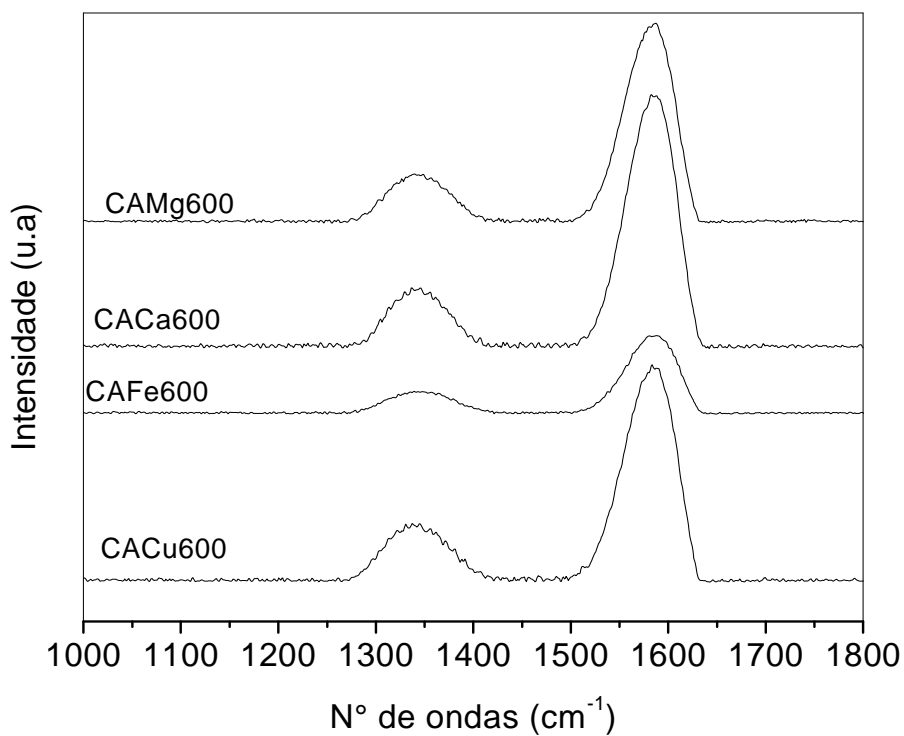


Figura 4.19 Espectroscopia Ramam dos carvões ativados obtidos por carbonização a 600 °C.

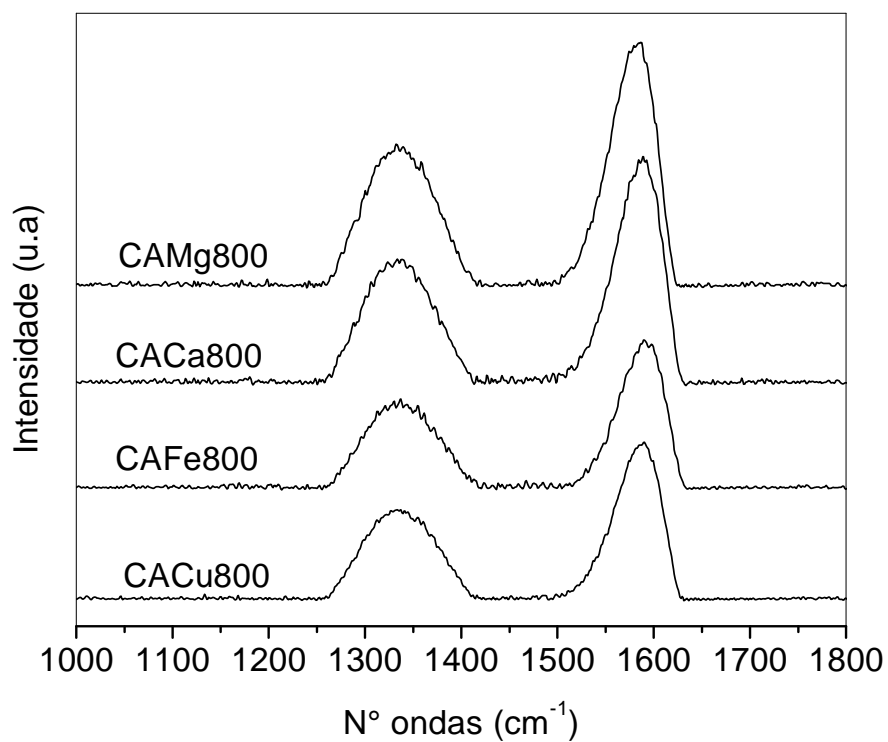


Figura 4.20 Espectroscopia Ramam dos carvões ativados carbonizados a 800°C

A relação da intensidade das bandas ID/IG indica a importância da contribuição de defeitos na estrutura do material quanto à formação da sua estrutura amorfa e conseqüentemente no grau de cristalinidade da amostra. A Tabela 4.7 mostra os valores obtidos com todas as amostras. Foi observado, que os carvões preparados a 800°C, apresentaram valores da relação ID/IG menores dos que os carvões preparados a 600°C, confirmando que esses carvões ativados produzidos, apresentam uma estrutura desordenada. Através da tabela, nota-se um aumento nessa relação com o aumento da temperatura de carbonização. Isto indica que o grau de desordem na estrutura desses materiais é consideravelmente superior (GONÇALVES et al., 2009).

A largura dos picos também é um parâmetro importante para se inferir o grau de ordenamento de carvões ativados. Vale ressaltar que a largura das bandas está associada às razões pelas quais esta é formada. Se a banda D for muito intensa, porém muito estreita isto pode significar uma contribuição significativa de defeitos presentes na estrutura dos materiais. Por sua vez, se esta banda for mais larga, pode ser atribuído a contribuições exógenas como a presença de heteroátomos na estrutura dos sólidos (GONÇALVES et al., 2009). Dessa forma, os espectros Raman dos carvões ativados obtidos neste trabalho exibiram bandas largas, indicando a presença de heteroátomos na estrutura dos sólidos, independente da temperatura de carbonização utilizada.

Tabela 4.7 Posições das bandas G e D e suas razões de intensidades.

Amostras	Banda D (cm ⁻¹)	Banda G (cm ⁻¹)	I _D /I _G
CAMg600	1341	1587	0,28
CACa600	1348	1587	0,26
CAFe600	1345	1391	0,32
CACu600	1341	1583	0,29
CAMg800	1335	1583	0,60
CACa800	1338	1588	0,56
CAFe800	1338	1593	0,60
CACu800	1336	1588	0,58

O tratamento térmico confere aos materiais carbonáceos diversos graus de organização dos átomos de carbono, como mostra a Figura 4.21. Em baixas temperaturas, as ligações tipo sp^3 funcionam como defeitos e distorcem os anéis aromáticos da rede hexagonal sp^2 . Em temperaturas mais elevadas (1300°C), se inicia o processo de conversão de carbono sp^3 para sp^2 , e em temperaturas superiores, a aproximadamente 1600 °C (temperatura típica de grafitação), a fase sp^3 desaparece por completo (TAKAI et al, 2003).

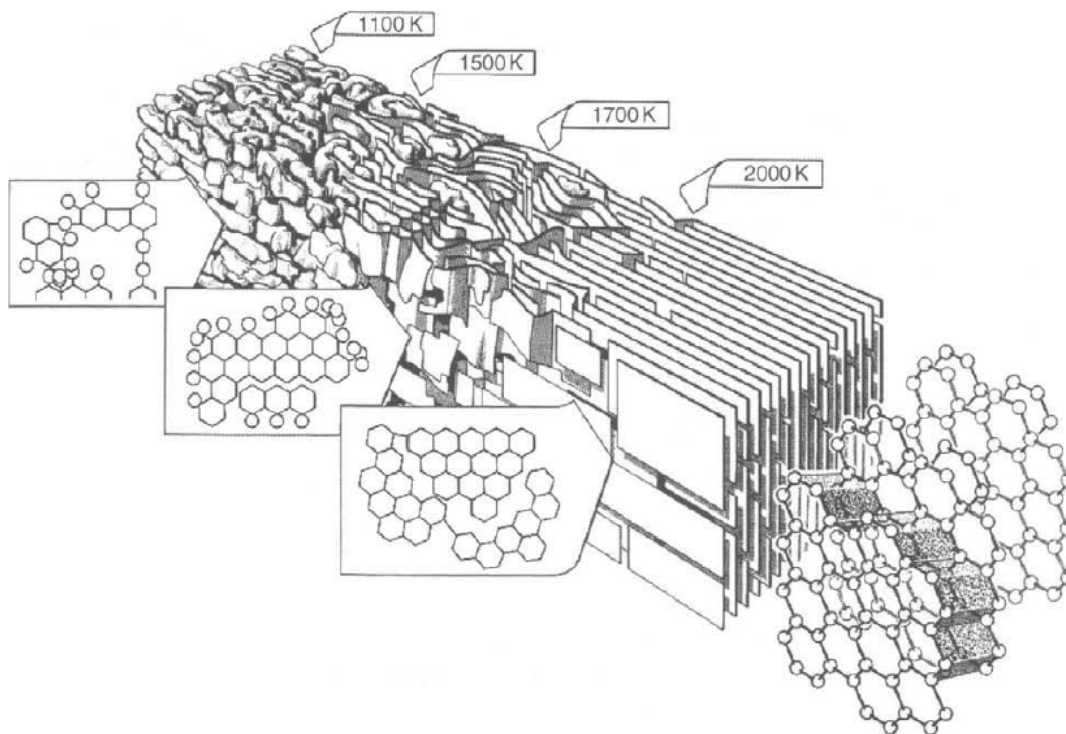


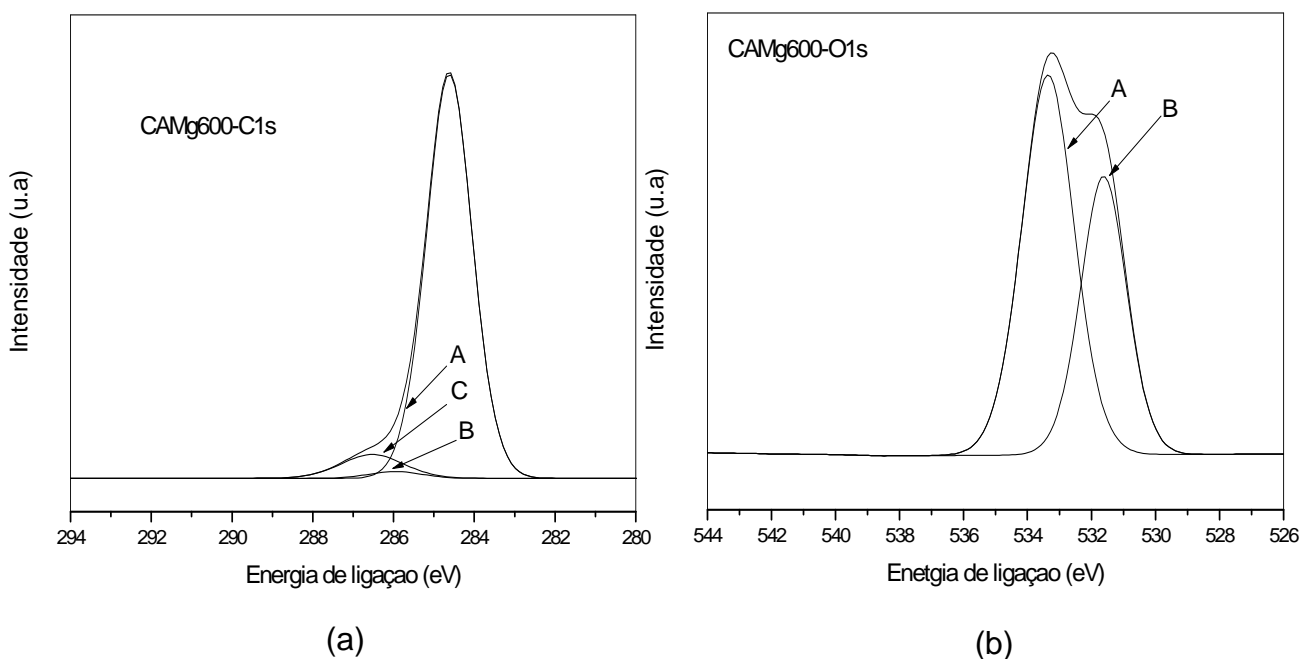
Figura 4.21 Diagrama explicativo das mudanças que ocorrem durante o tratamento térmico de materiais de carbono de estrutura gráfica (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

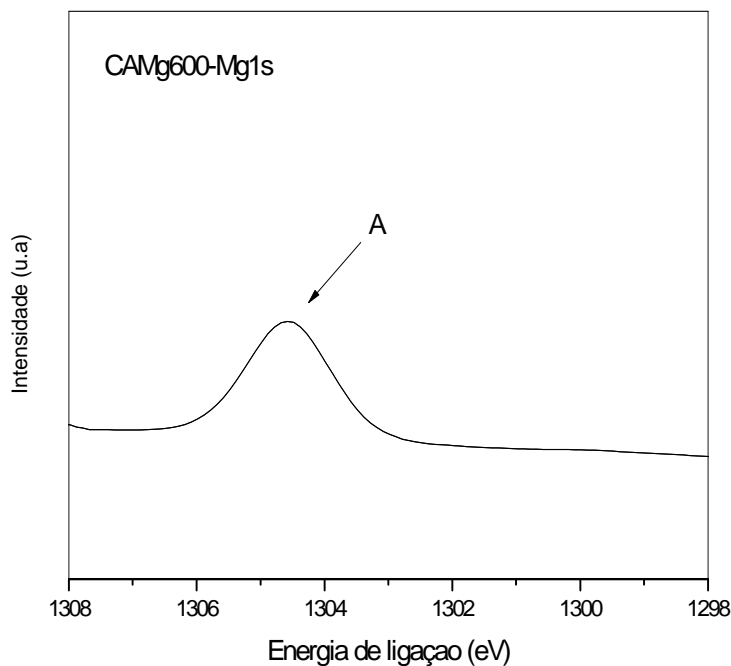
4.9 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X

Na Figura 4.22, são mostrados os espectros de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) dos núcleos C1s, O1s e Mg 1s dos carvões preparados com cloreto de magnésio, a 600°C. O espectro do núcleo C1s (Figura 4.22a) foi deconvoluído em três componentes. O primeiro deles corresponde a um pico intenso em aproximadamente 284,6 eV, característico do carbono grafítico. O pico observado em 286,0 eV é atribuído a grupos fenólicos, alcoóis e etéres (C–O–), enquanto aquele em 286,8 eV está relacionado à presença de carbonilas e quinonas (C=O) (TERZYK, 2001).

O espectro do núcleo O1s (Figura 22b) foi deconvoluído em dois componentes, que revelaram um pico em aproximadamente 531,3 eV, característico de quinonas (BURG et al., 2002) e outro em aproximadamente 533,4 eV, referente a átomos de oxigênio individualmente ligados a átomos de carbono aromático (C–O–) (Terzyk, 2001).

O espectro do núcleo Mg1s, representado pela Figura 4.22c, foi obtido para verificar a presença de resíduos do agente ativador na superfície do sólido. Os espectros revelaram a presença de um pico pouco intenso em aproximadamente 1304,4 eV, atribuído ao óxido de magnésio (MITTAL et al., 2004).





(c)

Figura 4.22 Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Mg1s da amostra de carvão ativado com cloreto de magnésio a 600 °C.

Tabela 4.8 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão preparado com cloreto de magnésio ativado a 600 °C.

Região	Picos	Posição		Área	% At.
		(eV)	FWHM (eV)		
C 1s	C1s A	284,6±0,2	1,4±0,2	88346	82,84
	C1s B	286,0±0,2	1,6±0,2	1726	1,620
	C1s C	286,8±0,2	1,9±0,2	7168	6,730
O 1s	O1s A	531,3±0,2	1,8±0,2	9224	3,390
	O1s B	533,4±0,2	2,0±0,2	14358	5,280
Mg1s	Mg1s A	1304,4±0,2	1,4±0,2	535	0,140

Na Tabela 4.8, são mostradas as áreas dos picos e os valores da fração de cada grupo, bem como outros parâmetros calculados a partir da análise. Os resultados mostram que, na superfície mais externa das amostras, existe maior quantidade (em torno de 7%) de grupos com duplas ligações C=O, de grupos quinônicos e uma quantidade bem inferior (1,6%) de ligações C–O– de grupos fenólicos, alcoóis e etéres.

A Figura 4.23 mostra os espectros de XPS dos carvões ativado com cloreto de magnésio a 800°C e na Tabela 4.9 são apresentados os valores da fração de cada grupo, bem como os demais parâmetros calculados a partir da análise. Pode-se observar que não ocorreu modificação no espectro XPS das amostras preparadas a 600 e 800 °C, uma vez que os espectros do núcleo C1s mostraram três picos referentes ao carbono grafítico (284,6 eV), aos grupos fenólicos, alcoóis e etéres (C–O–) (285,8 eV) e aos grupos carbonilas e quinonas (C=O) (286,9 eV), nos mesmos valores de energia de ligação observados nas amostras de carvão ativadas com cloreto de magnésio a 600 °C (TERZYK, 2001).

No espectro do núcleo O1s (Figura 4.23b), foram identificados dois picos a partir da deconvolução do espectro: o primeiro, em aproximadamente 531,3 eV, característico de oxigênio duplamente ligado a um átomo de carbono (C=O) de grupamentos quinonas (BURG et al., 2002) e outro, em aproximadamente 533,1 eV, referente a átomos de oxigênio individualmente ligado a átomos de carbono aromático (C–O–) (TERZYK, 2001). No espectro do núcleo Mg1s (Figura 4.23c) foi observado um pico de baixa intensidade (1304,4 eV), cuja área não pode ser medida. Este pico é típico do óxido de magnésio (MITTAL et al., 2004) e, portanto, a sua concentração não pode ser determinada, como mostrado na Tabela 4.9. Esses resultados estão em concordância com aqueles obtidos por FTIR (Figuras 4.3 e 4.4), cujos espectros mostraram bandas características desses grupos nos carvões, independente da temperatura de ativação.

A concentração de grupos quinônicos na superfície da Amostra CAMg800 foi próxima àquela obtida com a Amostra CAMg600 (cerca de 6%). Porém, foi verificado um aumento significativo na quantidade de grupos com ligações C–O– referentes aos grupos fenólicos, alcoóis e etéres (6,8%).

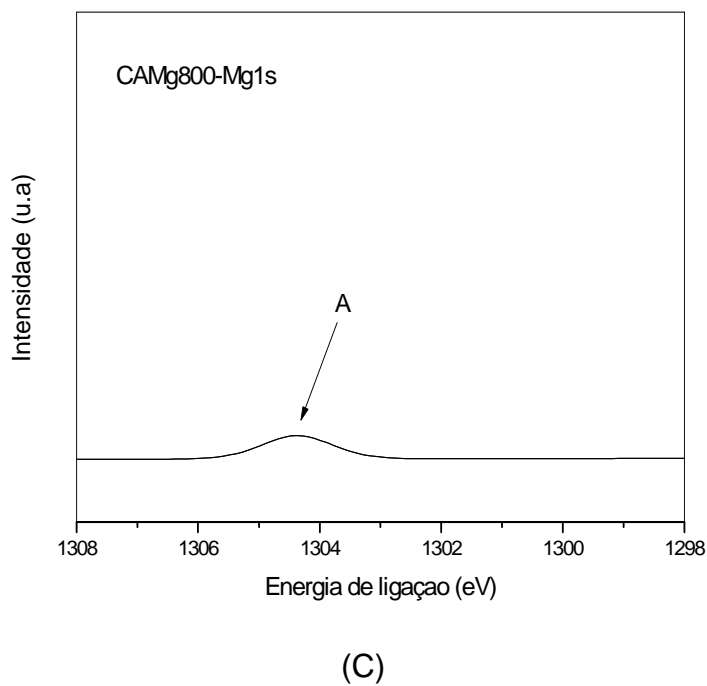
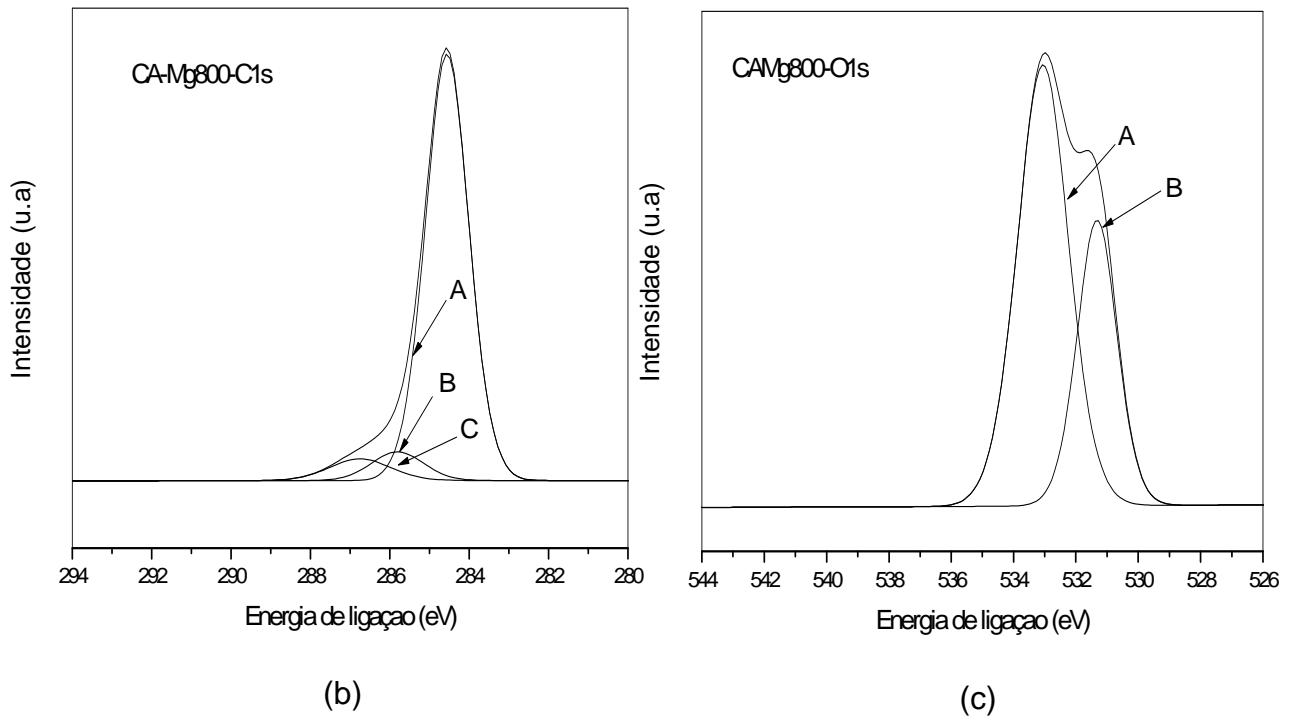


Figura 4.23. Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Mg1s da amostra de carvão ativado com cloreto de magnésio a 800 °C.

Tabela 4.9 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão preparado com cloreto de magnésio ativado a 800 °C.

Região	Picos	Posição		Área	% At.
		(eV)	FWHM (eV)		
C 1s	C1s A	284,6±0,2	1,3±0,2	88089	81,76
	C1s B	285,8±0,2	1,6±0,2	7185	6,670
	C1s C	286,8±0,2	1,9±0,2	6418	5,960
O 1s	O1s A	531,3±0,2	1,6±0,2	5171	1,880
	O1s B	533,1±0,2	2,0±0,2	10223	3,720
Mg1s	Mg1s A	1304,6±0,2	1,6±0,2	37	0,000

Os espectros de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) dos núcleos C1s, O1s e Ca2p dos carvões preparados com cloreto de cálcio, a 600°C são mostrados na Figura 4.24. No espectro do núcleo C1s, foram observados três picos: o primeiro com energia de ligação em torno de 284,7 eV, típico do carbono grafite; outro em 286,3, que caracteriza as ligações C-O de (álcool, éter, fenol) e um último pico em 287,7 eV, sendo característico de átomos de carbonos dos grupos carbonílicos e quinônicos (C=O) (TERZYK, 2001).

Por outro lado, analisando os espectros do núcleo O1s, nota-se a presença de três picos: o primeiro em torno de 531,5 eV, é característico de quinonas (BURG et al., 2002); o segundo pico, em torno de 535 eV, corresponde à concentração de 0,8 % é atribuído ao átomo de oxigênio ligado a grupos carboxílicos (ZHOU et al., 2007) e o terceiro pico, em 533,4 eV, correspondente a cerca de 7% se refere ao átomo de oxigênio individualmente ligado aos átomos de carbono aromático (C–O–) (TERZYK, 2001).

O espectro do núcleo Ca2p (Figura 4.24c) mostra a presença de dois picos: um de energia mais alta (351,2 eV) e outro com energia mais baixa (347,6 eV), ambos atribuídos ao cálcio na forma de carbonato (GOPINATH, et al., 2002).

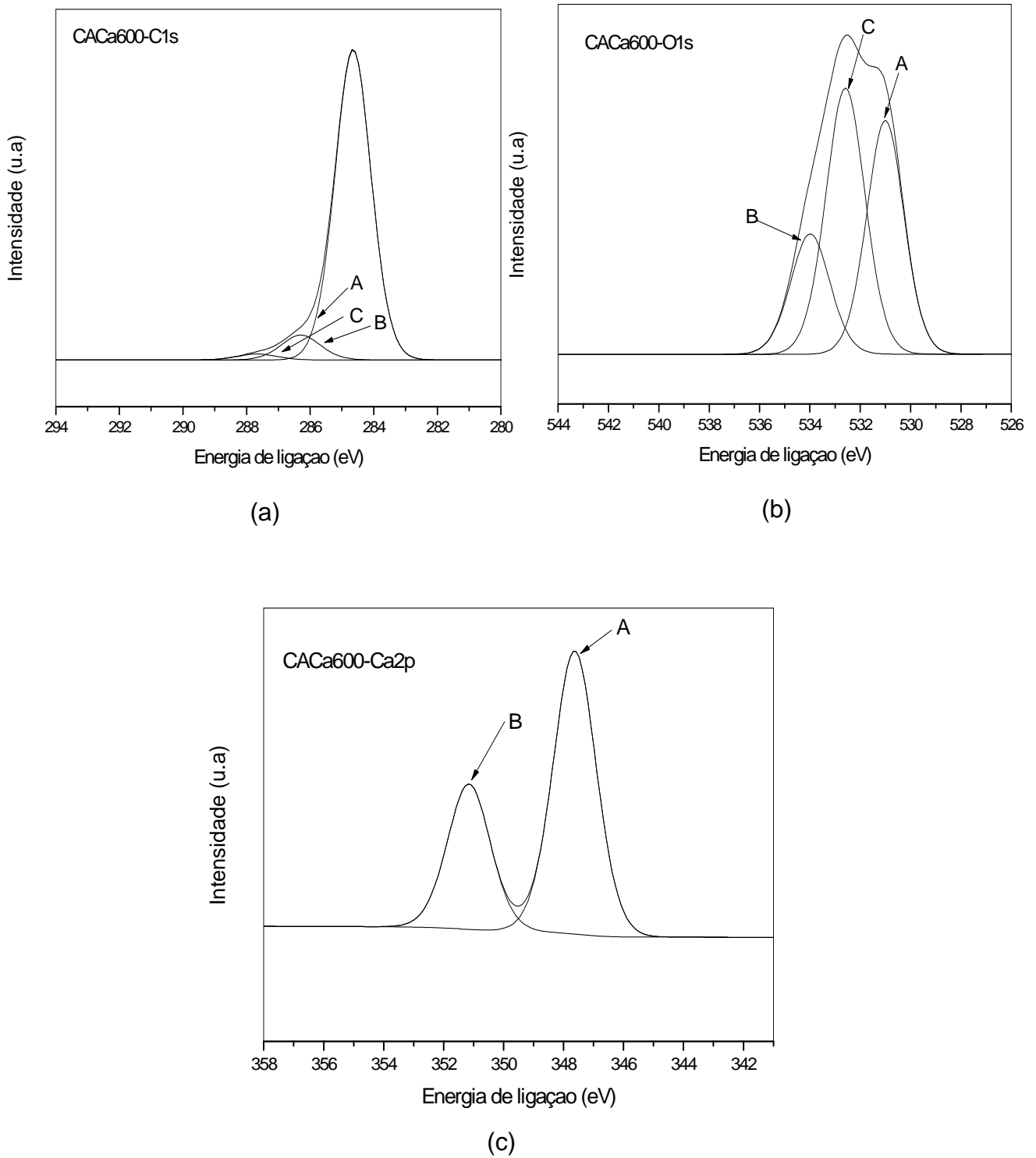


Figura 4.24 Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Ca2p da amostra de carvão ativado com cloreto de cálcio a 600 °C.

Tabela 4.10 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão preparado com cloreto de cálcio ativado a 600 °C.

Região	Picos	Posição (eV)	FWHM (eV)	Área	% At.
C 1s	C1s A	284,7±0,2	1,4±0,2	95682	79,47
	C1s B	286,3±0,2	1,5±0,2	8309	6,910
	C1s C	287,7±0,2	1,5±0,2	1969	1,637
O 1s	O1s A	531,5±0,2	1,9±0,2	11874	3,867
	O1s B	535,0±0,2	1,9±0,2	2523	0,824
	O1s C	533,4±0,2	1,9±0,2	21108	6,880
Ca2p	Ca2p3 A	347,6±0,2	1,8±0,2	1664	0,422
	Ca2p1 B	351,2±0,2	1,8±0,2	854	

Analisando os espectros C1s da amostra CACa800 (Figura 4.25) foram observados três picos: o primeiro com energia de ligação em torno de 284,5 eV, atribuído ao carbono grafite; o segundo em 286,2, associado às ligações C-O de (álcool, éter, fenol) e um último pico em 287,8 eV, característico de átomos de carbonos dos grupos carbonílicos e quinônicos (C=O) (TERZYK, 2001).

No espectro do núcleo O1s, nota-se a presença de três picos: o primeiro, em torno de 531 eV, é característico de quinonas (BURG et al., 2002); o segundo pico, em torno de 534 eV, corresponde à concentração de 1,5 %, sendo atribuído ao átomo de oxigênio ligado a grupos carboxílicos (ZHOU et al., 2007) e o terceiro pico, em 532,6 eV, se refere ao átomo de oxigênio individualmente ligado aos átomos de carbono aromático (C–O–) (TERZYK, 2001).

O espectro do núcleo Ca2p (Figura 4.25c) também confirmou a presença de dois picos: um de energia mais alta (350,6 eV) e outro com energia mais baixa (347,3 eV), ambos atribuídos ao cálcio na forma de carbonato (GOPINATH, et al., 2002).

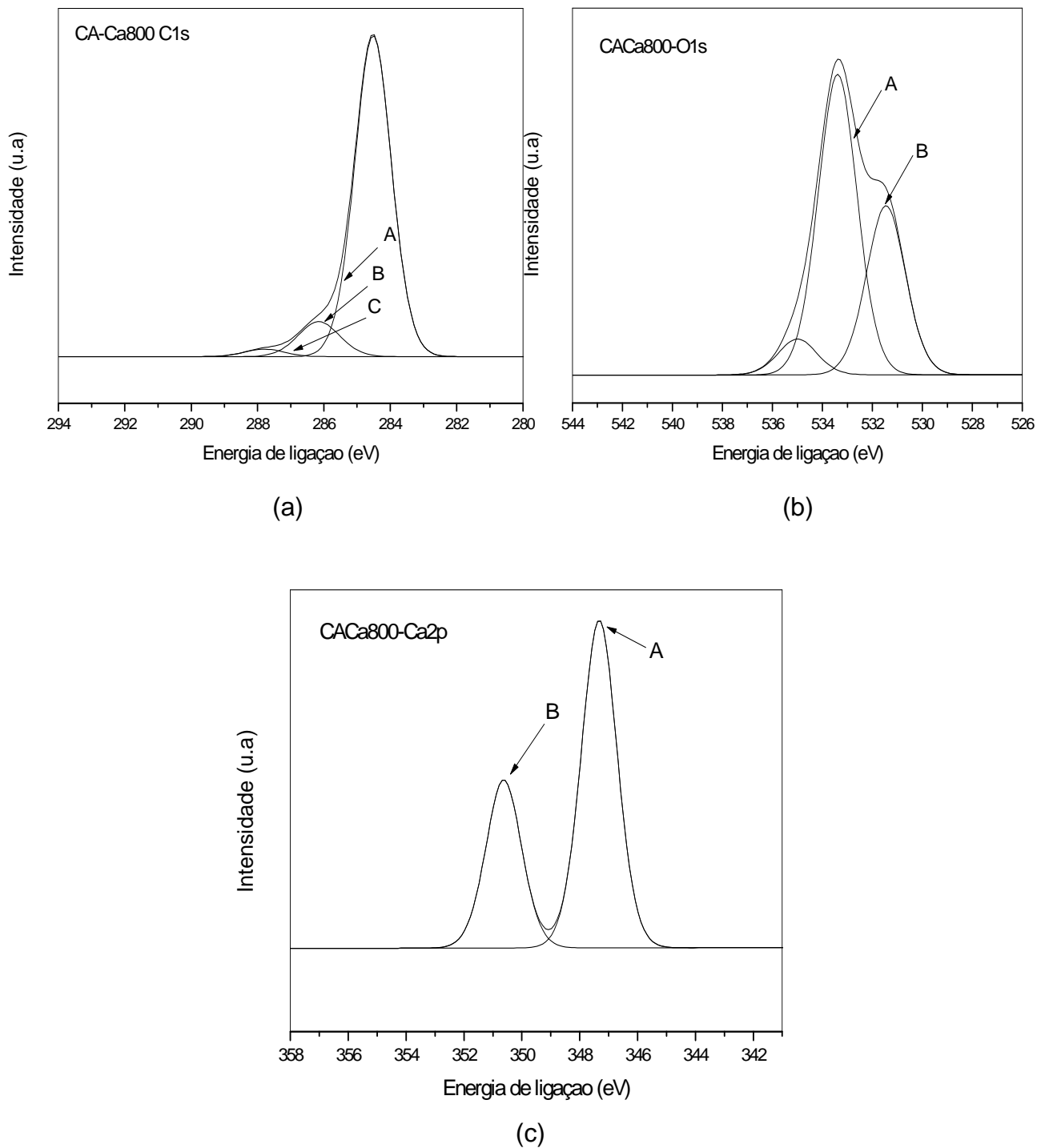


Figura 4.25. Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Ca2p da amostra de carvão ativado com cloreto de cálcio a 800 °C.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.10 e 4.11, conclui-se que os carvões são caracterizados por um esqueleto carbônico (até 80% no espectro do núcleo C1s). Os demais percentuais de carbono correspondem aos compostos oxigenados, sendo os principais os grupos fenólicos, carbonílicos e quinônicos. Foi verificada uma baixa concentração de compostos de cálcio (aproximadamente 4%), referente ao agente empregado na ativação.

Tabela 4.11 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão preparado com cloreto de cálcio ativados a 800 °C.

Region	Peak	Position		Área	% At.
		(eV)	FWHM (eV)		
C 1s	C1s A	284,5±0.2	1,4±0.2	97479	79.88
	C1s B	286,2±0.2	1,5±0.2	12046	9.883
	C1s C	287,8±0.2	1,5±0.2	2499	2.049
O 1s	O1s A	531,0±0.2	1,8±0.2	8789	2.822
	O1s B	534,0±0.2	1,9±0.2	4777	1.537
	O1s C	532,6±0.2	1,9±0.2	10531	3.385
Ca 2p	Ca2p3 A	347,3±0.2	1,5±0.2	1745	0.442
	Ca2p1 A	350,6±0.2	1,5±0.2	896	

Na Figura 4.26, são mostrados os espectros deconvoluídos dos núcleos C1s, O1s e Fe2p da Amostra CAFE600. Após a deconvolução, três picos foram identificados: o primeiro em 284,7 eV (FWHM 1,4 eV), referente ao carbono grafitico; o segundo pico em 286,4 eV (FWHM 1,6 eV), atribuído à ligações C-O de grupos (álcool, éter, fenol) na superfície do carvão e o terceiro pico em 286,9 eV (FWHM 1,6 eV), característico da ligação C=O em carbonilas ou quinonas. No espectro do núcleo O1s, foi observada a presença de três picos após a deconvolução: o primeiro, de energia mais elevada (533,6 eV; FWHM 1,4 eV) e correspondente ao átomo de oxigênio, é associado aos grupos carboxílicos (ZHOU et al., 2007); o pico de energia mais baixa (531,2 eV; FWHM 1,7 eV) e o terceiro pico, com energia intermediária (31,9 eV; FWHM 1,9 eV), que pode ser

relacionado ao átomo de oxigênio duplamente ligado ao átomo de carbono (C=O) de quinonas (ZHOU et al., 2007).

Os espectros deconvoluídos do núcleo Fe2p mostraram a presença de quatro picos (Figura 4.26 e Tabela 4.12), localizados em 710,9; 713,2; 724,7 e 727,0 eV, atribuídos aos átomos de ferro na superfície da magnetita (Fe₃O₄). Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos por DRX e FTIR que também permitiram identificar a presença deste composto (GONG et al., 2012).

Os espectros dos núcleos C1s, O1s e Fe2p do carvão ativado em 800 °C (Amostra CAFE800), mostrados na Figura 4.27, apresentaram o mesmo perfil daqueles da Amostra CAFE600, mostrando três picos em energias de ligação no núcleo C1s. O primeiro deles, em torno de 284,6 eV (FWHM 1,4 eV), está associado ao carbono grafítico, enquanto o outro, em 286,2 eV (FWHM 1,6 eV), é característico de ligações C-O de grupos funcionais de álcool, éter, fenol e de ligações C-OH. O último pico, em 287,6 eV (FWHM 1,6 eV), é atribuído à ligação C=O em carbonilas ou quinonas (TERZYK, 2001).

O espectro do núcleo O1s apresentou diferenças significativas em relação àqueles das amostras CAFE600 e CAFE800. Foram observados três picos: o primeiro em 530,4 eV (FWHM 1,7 eV), que corresponde ao ânion OH⁻ e um outro em 532,1 eV (FWHM 1,9 eV), que pode ser atribuído a grupos quinonas (ZHOU et al., 2007). O terceiro pico (533,8 eV; FWHM 1,4 eV) corresponde ao átomo de oxigênio associado a grupos carboxílicos (ZHOU et al., 2007).

O espectro do núcleo Fe2p da Amostra CAFE800 exibiu um perfil similar àquele apresentado pela Amostra CAFE600. Foram observados picos com energias de ligações em 710,9; 713,1; 724,7 e 726,9 eV, referentes aos átomos de ferro na superfície da magnetita (Fe₃O₄) (GONG et al., 2012). Esses resultados são concordantes com aqueles obtidos por DRX e FTIR que, também, permitiram identificar a presença dessas espécies. A Tabela 4.13 mostra os valores das áreas dos picos, bem como outros parâmetros calculados a partir dos espectros.

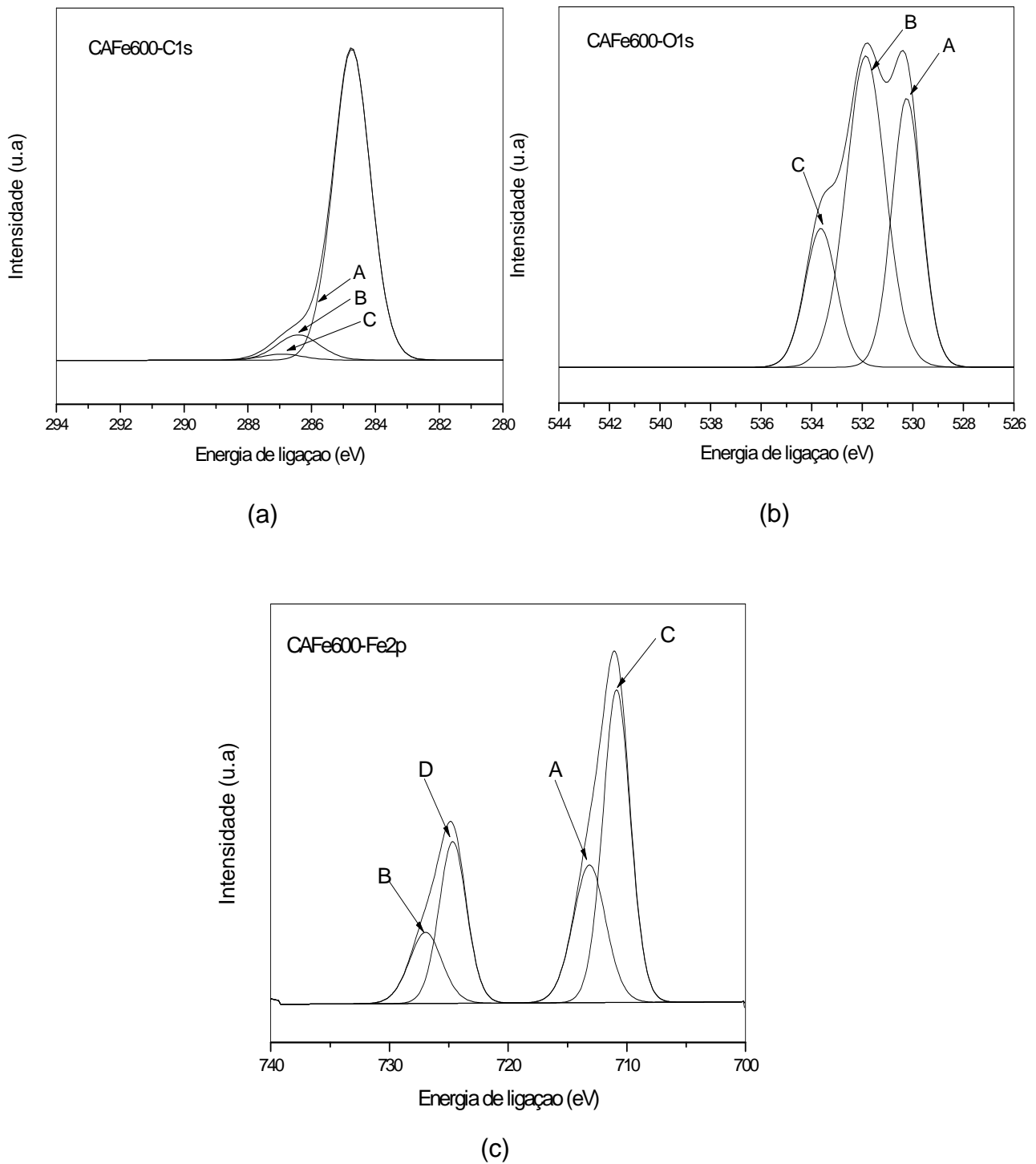


Figura 4.26. Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Fe2p da amostra de carvão ativado com cloreto de ferro a 600 °C.

Tabela 4.12 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão ativado com cloreto de ferro a 600 °C.

Região	Pico	Posição		Área	% At.
		(eV)	FWHM (eV)		
C 1s	C1s A	284,7±0,2	1,4±0,2	52344	70,79
	C1s B	286,4±0,2	1,6±0,2	4892	6,625
	C1s C	286,9±0,2	1,6±0,2	1145	1,553
O 1s	O1s A	530,2±0,2	1,4±0,2	11129	5,895
	O1s B	531,9±0,2	1,9±0,2	17110	9,064
	O1s C	533,6±0,2	1,5±0,2	6095	3,230
Fe 2p	Fe2p3 A	713,2±0,2	3,3±0,2	6004	0,977
	Fe2p1 B	727,0±0,2	3,3±0,2	3108	
	Fe2p3 C	710,9±0,2	2,8±0,2	11494	1,872
	Fe2p1 D	724,7±0,2	2,8±0,2	5949	

Tabela 4.13 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão ativado com cloreto de ferro a 800 °C.

Região	Picos	Posição		Área	% At.
		(eV)	FWHM (eV)		
C 1s	C1s A	284,6±0,2	1,4±0,2	73100	70,38
	C1s B	286,2±0,2	1,6±0,2	10795	10,403
	C1s C	287,6±0,2	1,6±0,2	1679	1,616
O 1s	O1s A	530,4±0,2	1,7±0,2	17728	6,680
	O1s B	532,1±0,2	1,9±0,2	18045	6,813
	O1s C	533,8±0,2	1,4±0,2	4909	1,851
Fe 2p	Fe2p3 A	713,1±0,2	3,3±0,2	7843	0,910
	Fe2p1 B	726,9±0,2	3,3±0,2	4059	
	Fe2p3 C	710,9±0,2	2,7±0,2	11685	1,350
	Fe2p1 D	724,7±0,2	2,7±0,2	6048	

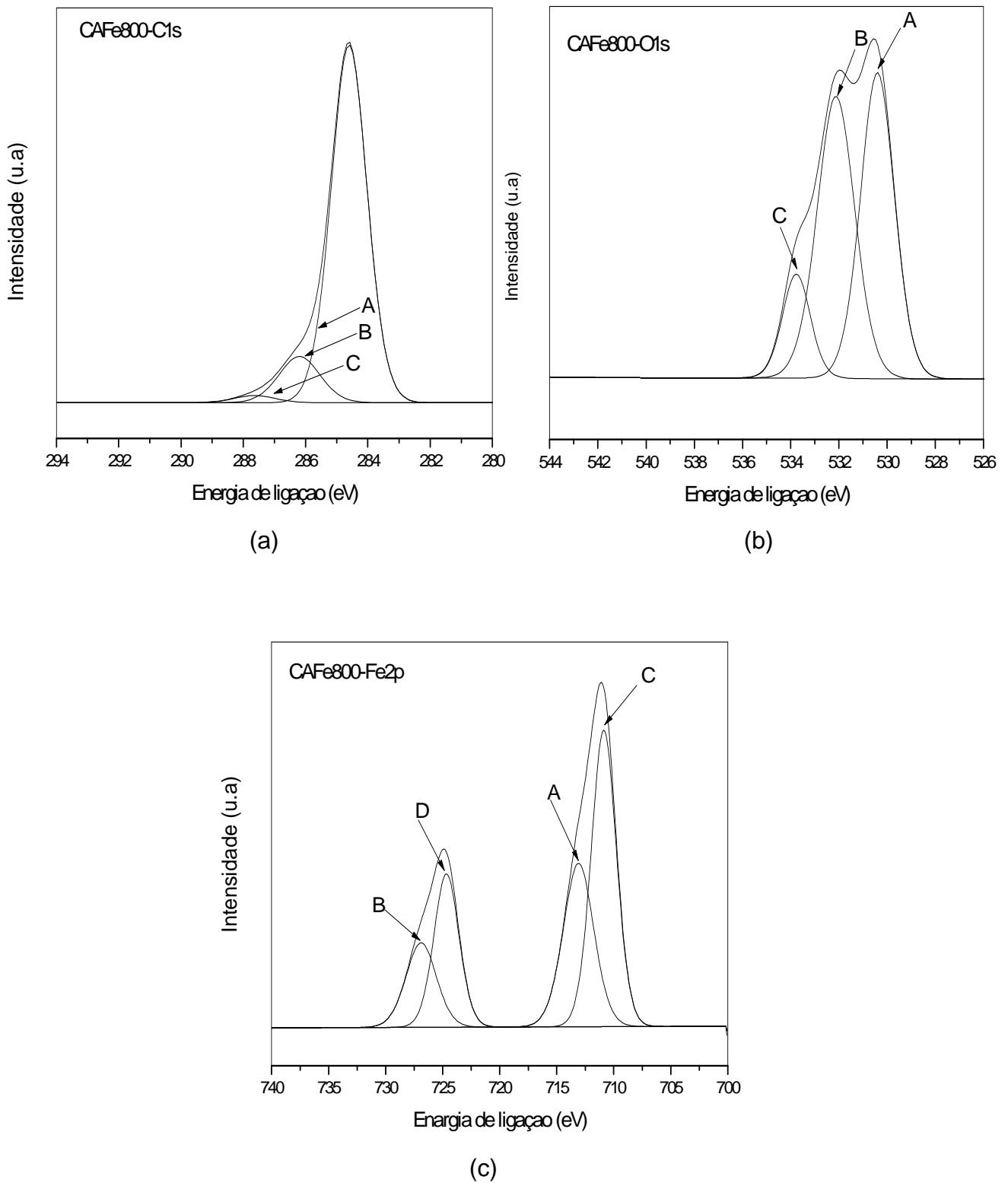


Figura 4.27 Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Fe2p da amostra de carvão ativado com cloreto de ferro a 800 °C.

Os espectros dos núcleos O1s e C1s e Cu2p da Amostra CACu600 são mostrados na Figura 4.28. O espectro do núcleo C1s mostra a existência de três picos: o primeiro, com energia de ligação em 284,6 eV (pico A), associado ao carbono grafítico, um outro em 286,1 eV (pico B) correspondente à ligações C-O de alcoóis, éteres e fenóis e o último pico em 287,9 eV (pico C), característico de ligações C=O em carbonilas ou quinonas. O espectro do núcleo C1s da Amostra CACu800 (Figura 4.29a) mostrou um comportamento similar, porém com alguns picos deslocados, com energias de ligação em 284,6; 285,8 e 287,3 eV.

O espectro do núcleo O1s da Amostra CACu600 (Figura 4.28b) mostrou a existência de picos relacionados a grupos carboxílicos (533,3 eV) e quinônicos (531,4 eV) (ZHOU et al., 2007). Um resultado similar foi verificado com a Amostra CACu800 (Figura 4.29b), cujo espectro mostrou picos nos mesmos valores de energias de ligação.

Com a deconvolução dos picos nos espectros do núcleo Cu2p das Amostras CACu600 e CACu800, mostrados nas Figuras 4.28c e 4.29c, respectivamente, foram encontrados picos característicos da atacamita (α -Cu₂Cl(OH)₃) e da paratacamita (γ -Cu₂Cl(OH)₃). Os picos A e B da Figura 4.28c, identificados em 932,5 eV (pico A) e 934,5 eV (pico B), podem ser atribuídos às ligações Cl-Cu-Cl no composto α -Cu₂Cl(OH)₃. No caso do espectro da Amostra CACu800 (Figura 4.29c), também notou-se um pico (A) em 932,5 eV, atribuído a ligações Cl-Cu-Cl. Por outro lado o pico (B) mostrou um deslocamento de energia para 935,3 eV, como mostrado na Figura 4.29c e Tabela 4.14, atribuído às ligações OH-Cu-OH, que são as características da γ -Cu₂Cl(OH)₃ (HAN et al., 2003). Esses resultados corroboram aqueles obtidos por DRX (Figuras 4.7 e 4.8), que indicaram a presença dessas fases nos sólidos.

Nas Tabelas 4.14 e 4.15, são mostrados os valores de energia de ligação dos picos e outros parâmetros obtidos dos espectros das Amostras CACu600 e CACu800.

De maneira geral, pode-se observar que os espectros de XPS de todos os carvões ativados mostraram perfis similares, indicando a presença dos grupos funcionais carboxílicos, carbonílicos, fenólicos e quinônicos na superfície. Pode-se, também, constatar que o cloreto de ferro III e o cloreto de cobre II foram os agentes ativadores que promoveram as maiores quantidades de grupos superficiais nos carvões ativados, independente da temperatura de preparação.

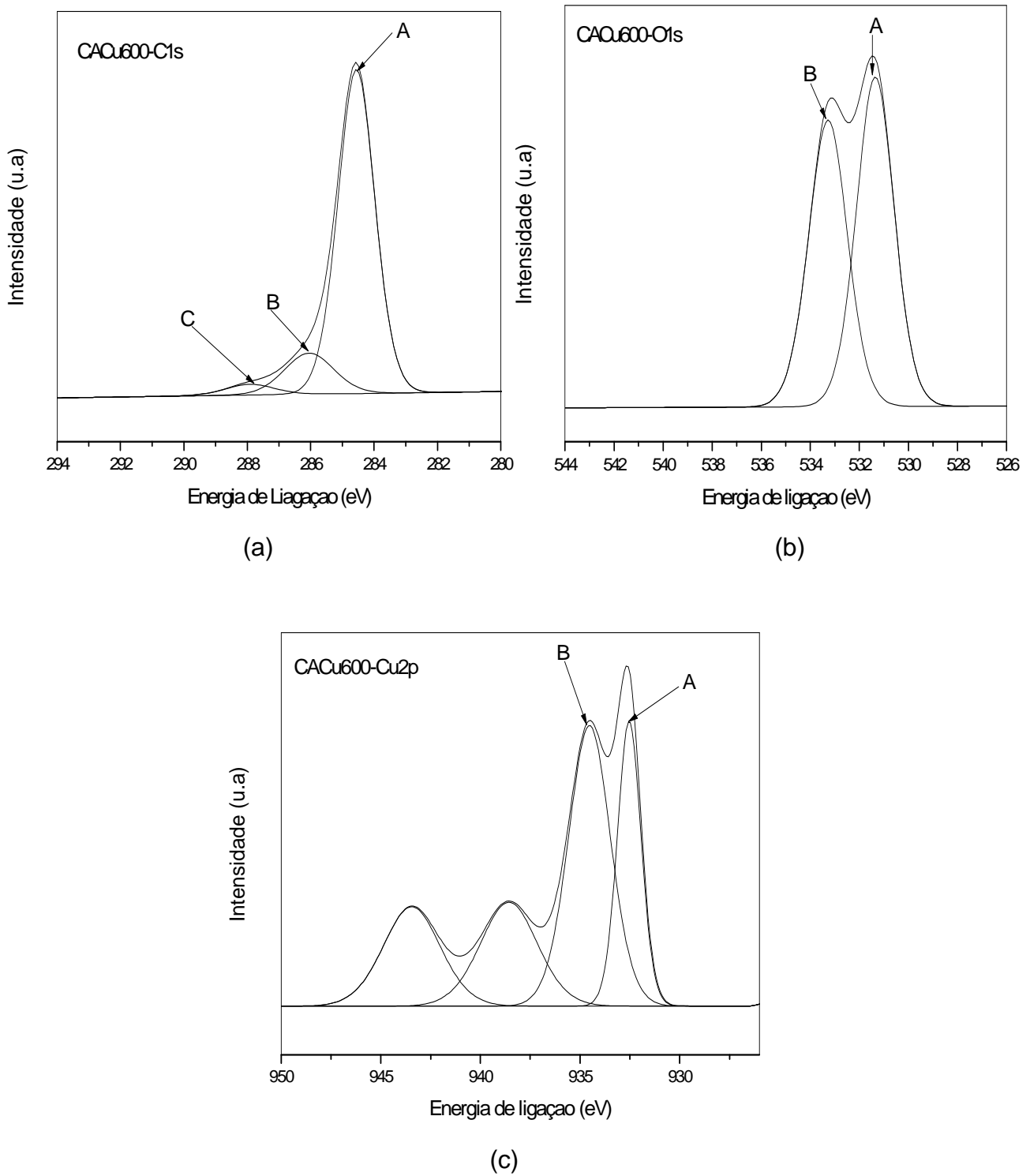


Figura 4.28 Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Cu2p da amostra de carvão ativado com cloreto de cobre a 600 °C.

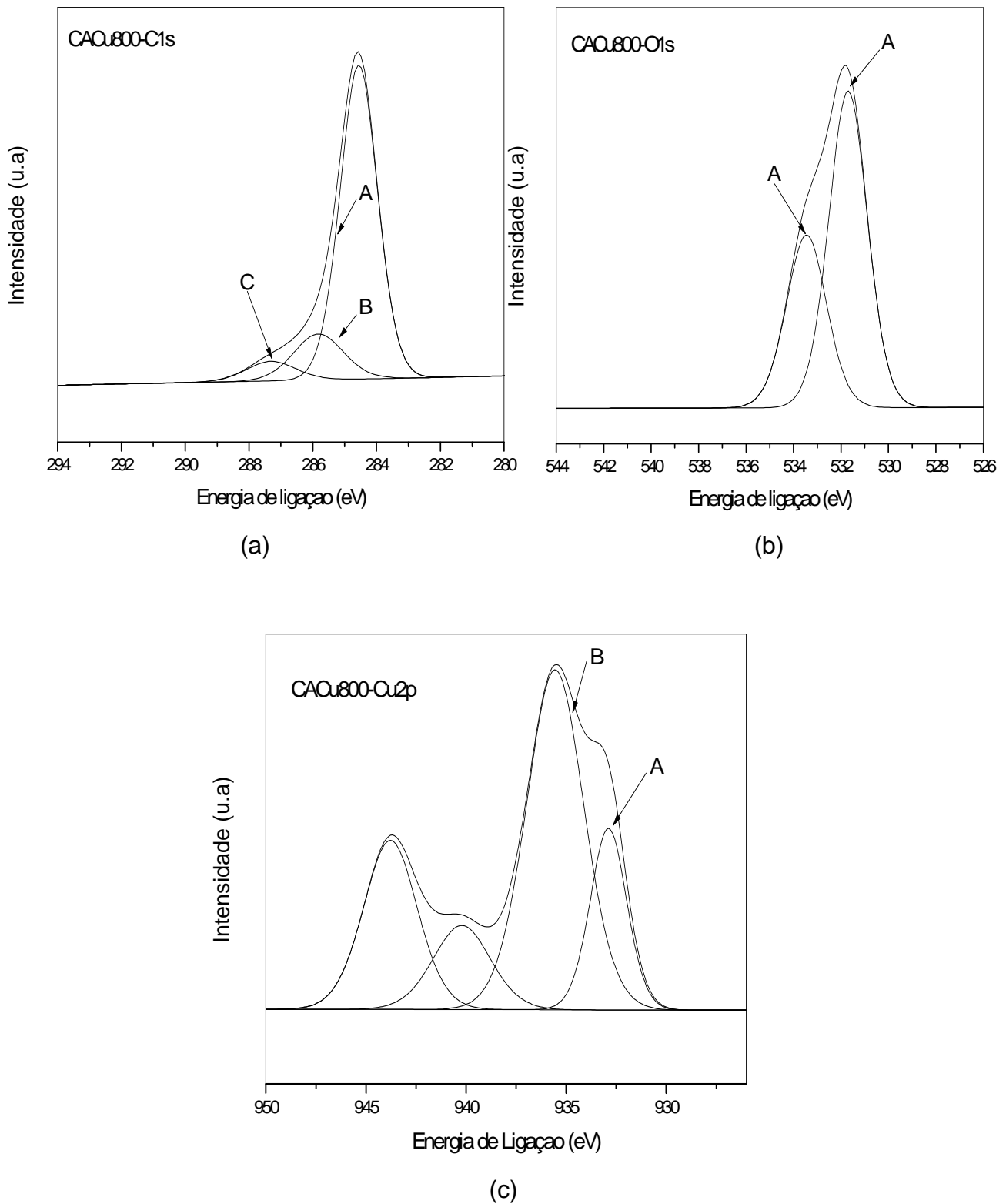


Figura 4.29 Espectros de XPS dos núcleos (a) C1s; (b) O1s e (c) Cu2p da amostra de carvão ativado com cloreto de cobre a 800 °C.

Tabela 4.14 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão ativado com cloreto de cobre a 600 °C.

Região	Picos	Posição (eV)	FWHM (eV)	Área	% At.
C 1s	C1s Scan A	284,6±0,2	1,4±0,2	94789	73,713
	C1s Scan B	286,1±0,2	1,9±0,2	16074	12,508
	C1s Scan C	287,9±0,2	1,9±0,2	4268	3,325
O 1s	O1s Scan A	531,4±0,2	1,9±0,2	17685	5,388
	O1s Scan B	533,3±0,2	1,9±0,2	15802	4,817
Cu 2p	Cu2p Scan A	932,5±0,2	1,4±0,2	1724	0,080
	Cu2p Scan B	934,5±0,2	2,6±0,2	3035	0,150
	Cu2p Scan C	938,6±0,2	3,5±0,2	1526	
	Cu2p Scan D	943,5±0,2	3,5±0,2	1460	

Tabela 4.15 Parâmetros calculados a partir da deconvolução dos espectros XPS do carvão ativado com cloreto de cobre a 800 °C.

Região	Picos	Posição (eV)	FWHM (eV)	Área	% At.
C 1s	C1s Scan A	284,6±0,2	1,4±0,2	70192	68,802
	C1s Scan B	285,8±0,2	1,9±0,2	13572	13,307
	C1s Scan C	287,3±0,2	1,9±0,2	5786	5,681
O 1s	O1s Scan A	531,7±0,2	2,0±0,2	18006	6,921
	O1s Scan B	533,5±0,2	2,1±0,2	10221	3,929
Cu 2p	Cu2p Scan A	932,5±0,2	2,2±0,2	5636	0,343
	Cu2p Scan B	935,6±0,2	3,5±0,2	16525	1,017
	Cu2p Scan C	940,2±0,2	3,5±0,2	4088	
	Cu2p Scan D	943,8±0,2	3,3±0,2	7710	

4.10 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

A Figura 4.30 mostra os resultados obtidos por dessorção à temperatura programada acoplada à espectrometria de massas (TPD/MS) dos carvões ativados com cloreto de magnésio a 600 e 800 °C. As concentrações de monóxido e dióxido de carbono, resultantes da integração dos espectros são mostrados na Tabela 4.16.

A quantidade de monóxido e dióxido de carbono, liberada durante a decomposição do carvão, fornece uma estimativa da quantidade de átomos de oxigênio presente em sua superfície. Além disso, a análise das temperaturas de evolução permite identificar as diferentes funcionalidades de oxigênio e, assim, obter uma caracterização completa da composição química da superfície dos carvões ativados.

Através da Figura 4.30 e da Tabela 4.16, pode-se observar que o carvão ativado a 600 °C liberou maior quantidade de monóxido de carbono, enquanto aquele ativado a 800 °C mostrou a libertação de maior quantidade de dióxido de carbono. A Amostra CAMg600 mostrou três picos relacionados à liberação de monóxido de carbono: o primeiro (pico A), em 411 °C, é atribuído aos grupos anidridos; o segundo (pico B) é correspondente aos grupos fenólicos (676 °C) e o pico C (964 °C) se refere aos grupos quinônicos ou carbonílicos. Na curva de liberação do monóxido de carbono da Amostra CAMg800, pode-se observar quatro picos: o primeiro (pico A) em temperaturas de 654 °C, característico de grupos fenólicos e os outros em B, C e D em temperaturas de 748, 795, 996 °C, respectivamente, que são típicos de grupos quinônicos ou carbonílicos (MOHAMMAD et al., 2010; RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001). Nos perfis de liberação de dióxido de carbono da Amostra CAMg600, foram observados quatro picos (A, B, C e D), três deles característicos de grupos ácidos carboxílicos fortes, que se decompõem em 132, 320 e 274°C respectivamente. O quarto pico (D) é típico de lactonas e anidridos (610 °C). A curva da Amostra CAMg800 também apresentou três picos referentes aos grupos carboxílicos fortes em 131 (pico A), 335 (pico B) e 362°C (pico C), além do pico D correspondente às lactonas e anidridos em temperatura inferior (514 °C) àquela observada com o carvão ativado em 600 °C. Esses resultados mostram que a superfície dos carvões obtidos apresenta uma diversidade de grupos ácidos, como fenólicos, anidridos carboxílicos e ácidos carboxílicos e de grupos

básicos, tais como quinonas e lactonas (MOHAMMAD et al., 2010; RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001; ÁLVAREZ-MERINO et al, 2008).

As concentrações obtidas a partir da área dos picos, apresentadas na Tabela 4.16, mostram que a Amostra CAMg600 possui maior concentração de grupos ácidos em sua superfície, em relação à Amostra CAMg800.

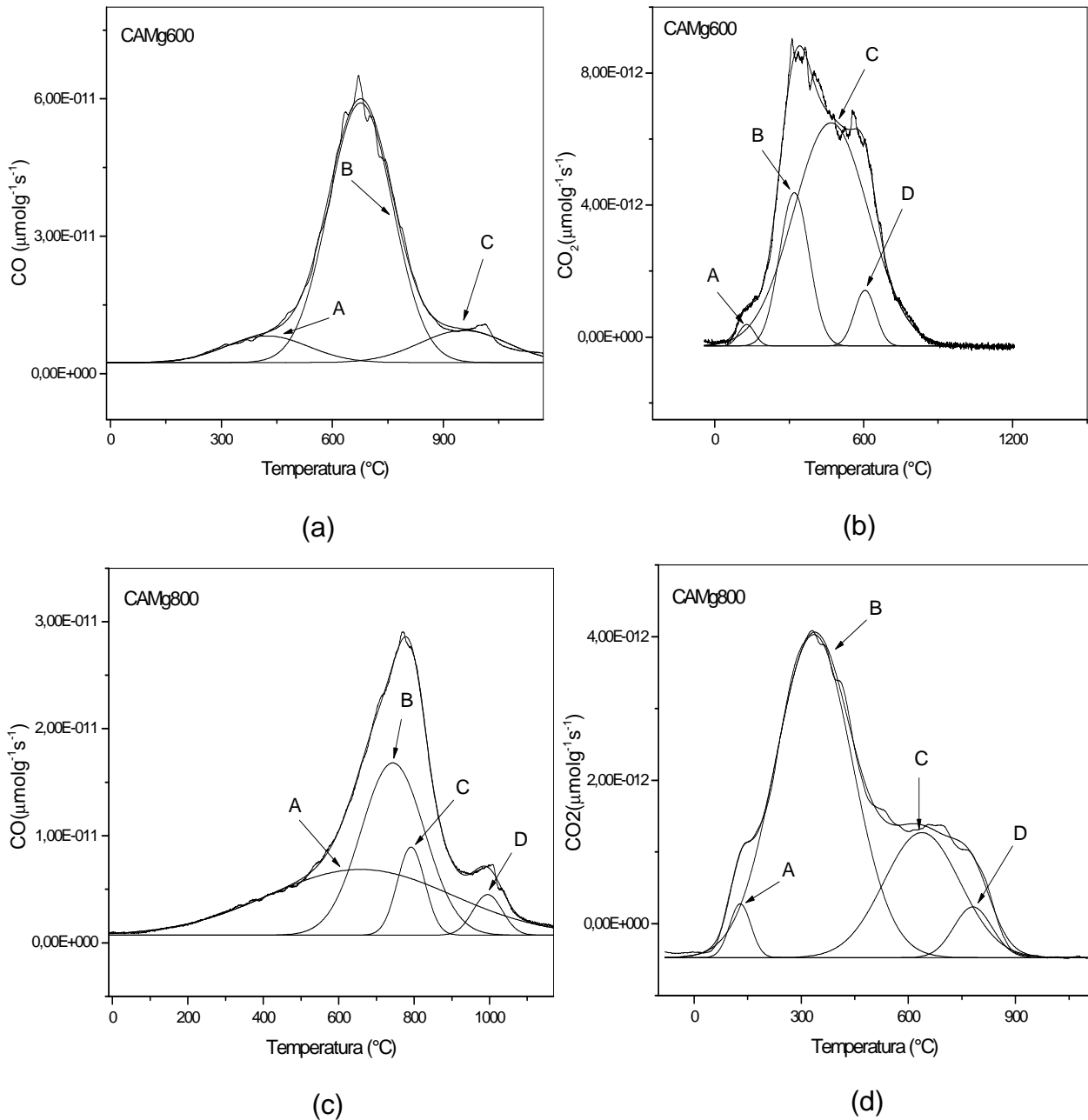


Figura 4.30 Deconvolução das curvas de dessorção à temperatura programada acoplada a espectrometria de massa da Amostra CAMg600: liberação de (a) CO e (b) CO₂ e da Amostra CAMg800: (c) CO e (d) CO₂.

Tabela 4.16. Valores das áreas dos picos obtidos na desconvolução das curvas de CO e CO₂, obtidas por TPD/MS dos carvões ativados com cloreto de magnésio e cálcio a 600 e 800 °C.

Amostras	Picos CO				Picos CO ₂			
	Área (μmol/g)				Área (μmol/g)			
	A	B	C	D	A	B	C	D
CAMg600	3311	24975	4237	-	18	411	380	8
CAMg800	3435	3808	761	375	57	1230	478	88
CACa600	9635	5862	895	957	673	214	-	-
CACa800	5933	6946	932	982	1683	884	4401	-

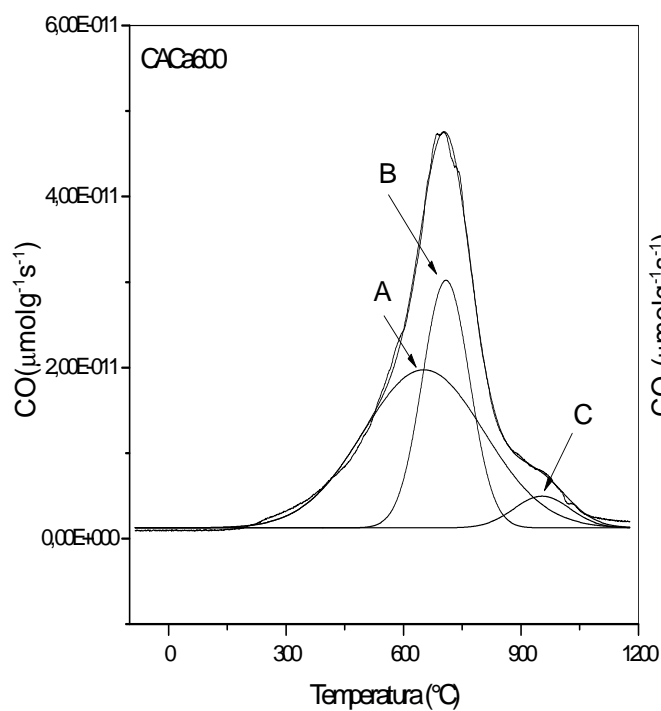
Através dos perfis de TPD/MS de evolução de monóxido e dióxido de carbono dos carvões ativados com cloreto de cálcio (Figura 4.31), pode-se observar que a curva da Amostra CACa600 mostrou três picos de libertação de monóxido de carbono: o primeiro (A), em 659 °C, é referente a grupos fenólicos e os outros (picos B e C), em 708 e 957 °C, respectivamente, correspondem aos grupos quinônicos ou carbonílicos. Na curva de libertação de monóxido de carbono da Amostra CACa800 foram identificados quatro picos: o primeiro (pico A), em 661 °C, é característico de grupos fenólicos, enquanto os outros (B, C e D), em 762, 804 e 982°C, são típicos de grupos quinônicos ou carbonílicos (MOHAMMAD et al., 2010; RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001). Na curva de libertação de dióxido de carbono de Amostra CACa600, foram identificados dois picos referentes a grupos ácidos superficiais: o primeiro (pico A) em 434 °C é característico de grupos carboxílicos fortes e o outro (pico B) é referente aos grupos lactonas e anidridos (633 °C). Por outro lado a Amostra CACa800 apresentou três picos de libertação de dióxido de carbono: os dois primeiros (picos A e B) são característicos de lactonas e anidridos que se decompõem em elevadas temperaturas (503 e 693°C, respectivamente). O outro pico (C) é atribuído a grupos ácidos carboxílicos fortes (341°C) (MOHAMMAD et al., 2010; RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001).

As concentrações dos grupos funcionais, obtidas a partir da área dos picos e apresentadas na Tabela 4.17, mostram que em temperaturas elevadas (800 °C) o

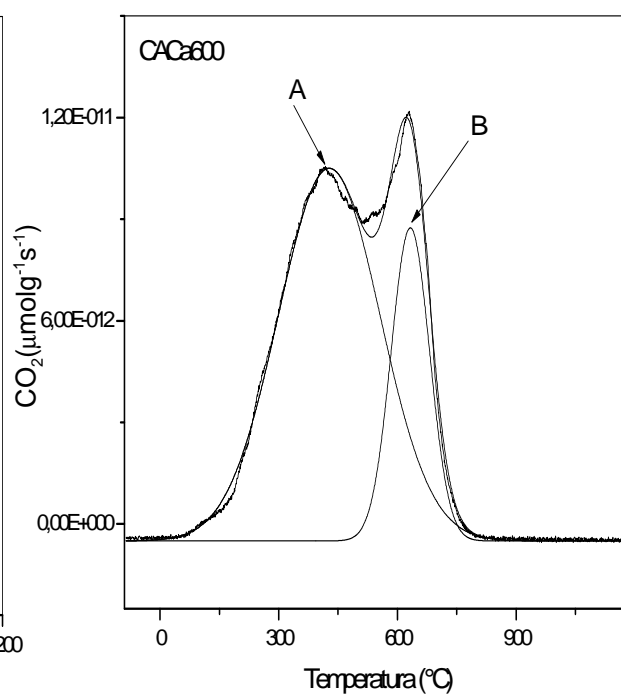
cloreto de cálcio promove a maior formação de grupos ácidos superficiais. Isto pode ser confirmado a partir da análise das concentrações de monóxido e dióxido de carbono, resultantes da integração dos espectros de TPD/MS dos materiais.

Tabela 4.17. Valores das áreas dos picos obtidos na desconvolução das curvas obtidas por TPD/MS dos carvões ativados com cloreto de ferro e de cobre a 600 e 800 °C.

Amostras	Picos CO				Picos CO ₂				
	Área (μmol/g)				Área (μmol/g)				
	A	B	C	D	A	B	C	D	E
CAFe600	725,6	7131,4	8664,6	9692,1	11,3	435,2	514,4	150,4	86,8
CAFe800	8556,2	2816,3	871,2		499,8	277,2	260,3	69,7	-
CACu600	320,6	5664,3	3956,6	8137,9	62,1	176,9	67,2	600,9	-
CACu800	824,3	3209,8	8904,2	323,0	53,6	208,3	880,0	-	-



(a)



(b)

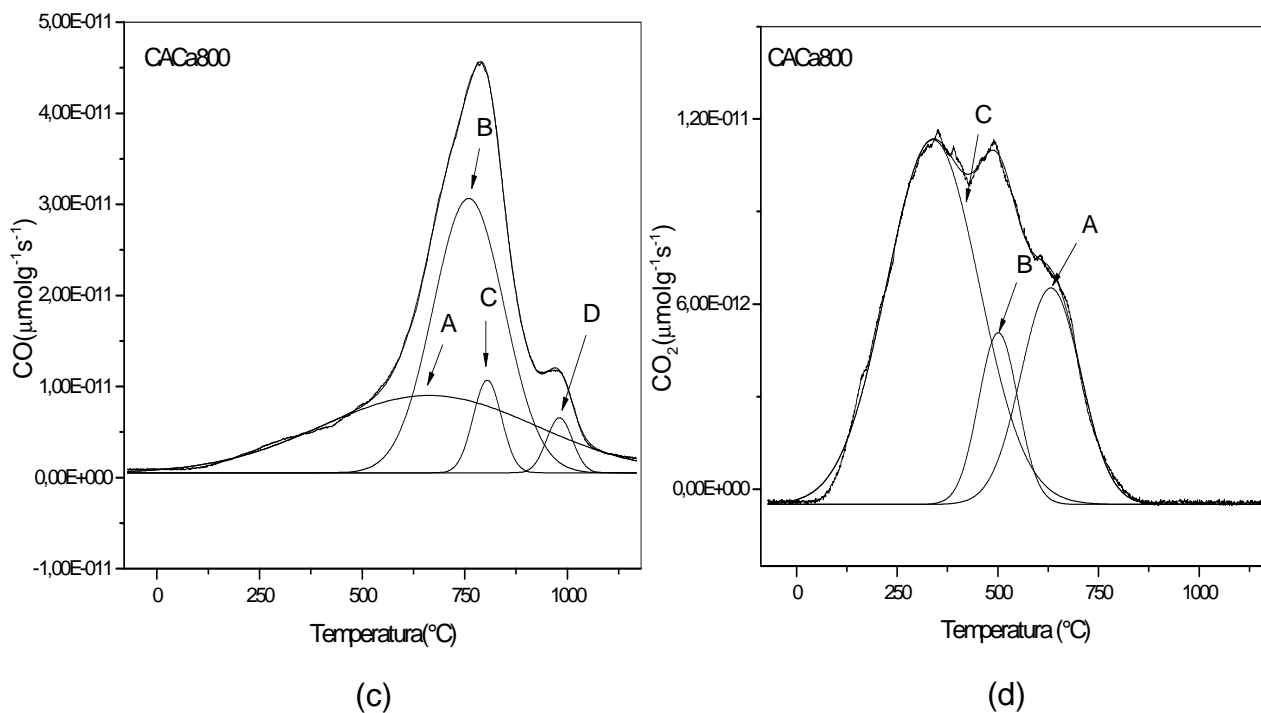


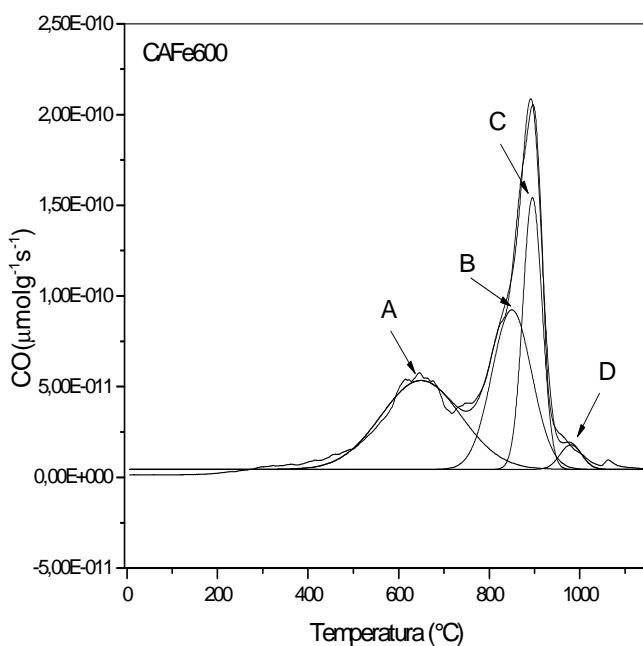
Figura 4.31 Deconvolução das curvas de dessorção à temperatura programada acoplada a espectrometria de massa da Amostra CACa600: liberação de (a) CO e (b) CO_2 e da Amostra CACa800: (c) CO e (d) CO_2 .

Na Figura 4.32 são mostrados os perfis de TPD/MS dos carvões ativados com cloreto de ferro. Pode-se observar que o monóxido e dióxido de carbono liberados se originam exclusivamente dos grupos oxigenados da superfície. Analisando o perfil de liberação de monóxido de carbono da Amostra CAFe600, nota-se a presença de quatro picos: o primeiro (pico A) é referente a grupos fenólicos (650°C) e os picos B, C e D são atribuídos aos grupos quinônicos ou carbonílicos que, ao se decompor, liberam monóxido de carbono em diversas temperaturas (852 , 895 e 978°C). Na curva de liberação de monóxido de carbono da Amostra CAFe800, pode-se observar apenas três picos, todos característicos dos grupos quinônicos ou carbonílicos, que se decompõem em 723°C (A), 737°C (B) e em 1017°C (C) (MOHAMMAD et al., 2010; RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001).

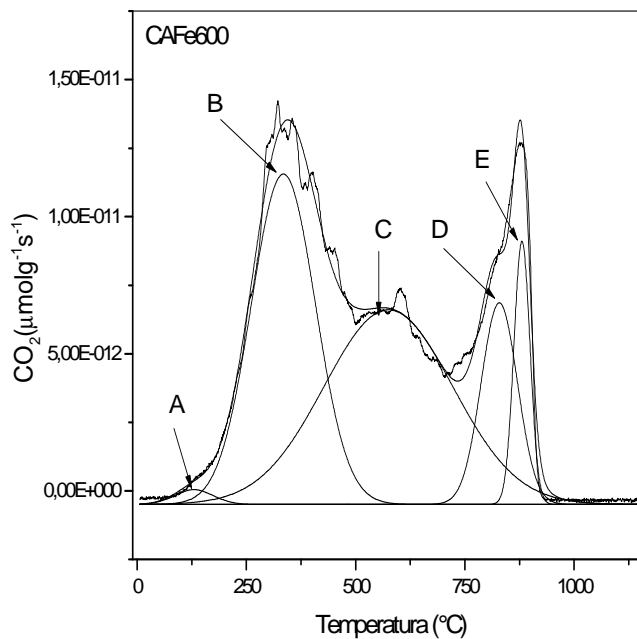
Nas curvas de liberação do dióxido de carbono da Amostra CAFe600, foram identificados cinco picos: os dois primeiros (picos A e B) em 132 e 337°C ,

respectivamente, são característicos de grupos ácidos carboxílicos fortes, que se decompõem em dióxido de carbono nessa faixa de temperatura. O pico C é típico de lactonas e complexos de anidridos que se decompõem em 580 °C. Foram, também, observados dois picos (D e E) em 830 e 882 °C, que podem ser atribuídos a liberação de compostos ferrosos. No caso da Amostra CAFE800, notou-se a presença de quatro picos de redução: o primeiro (pico A) em 370 °C referente aos grupos ácidos carboxílicos fortes (Mohammad et al., 2010; Rodríguez-Reinoso, 2001); o segundo (pico B) em 617°C, correspondente a lactonas e anidridos e dois outros picos em torno de 718 e 726 °C que pode ser atribuído à liberação de compostos ferrosos. A presença de compostos de ferro nos sólidos se deve à presença de resíduos do agente ativador utilizado na obtenção dos materiais, o que foi confirmado também pelas análises de FTIR, DRX e XPS.

Os resultados apresentados pelos perfis de decomposição dos carvões, que mostraram a presença dos diversos grupos funcionais superficiais, estão em concordância com os resultados de XPS. As concentrações obtidas a partir da área dos picos, apresentadas na Tabela 4.17, mostraram que a Amostra CAFE600 possui maior quantidade grupos ácidos na superfície, quando comparada à Amostra CAFE800.



(a)



(b)

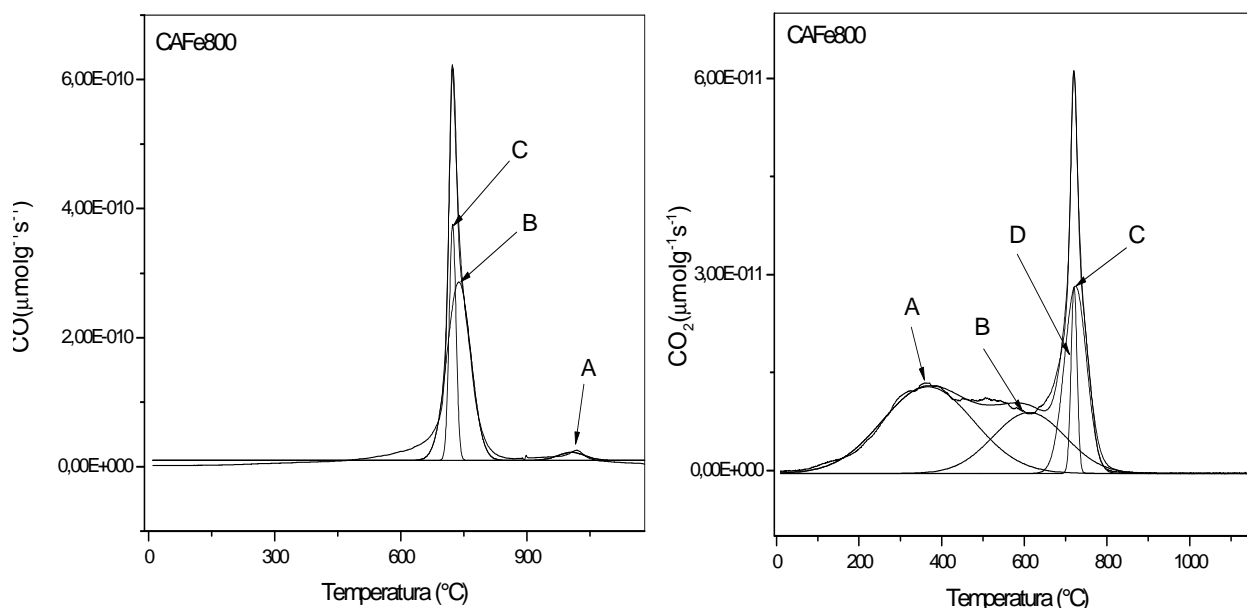


Figura 4.32 Deconvolução das curvas de dessorção à temperatura programada acoplada a espectr (c) de massa da Amostra CAFe600: I (d) de (a) CO e (b) CO₂ e da Amostra CAFe800: (c) CO e (d) CO₂.

A partir das concentrações de monóxido e dióxido de carbono, pode-se inferir sobre as diferenças na acidez dos carvões ativados preparados com cloreto de cobre II (Figura 4.33 e Tabela 4. 18) devido, principalmente, ao aumento na concentração de grupos como ácidos carboxílicos, fenóis e anidridos no CACu800 quando comparados com o carvão CACu600.

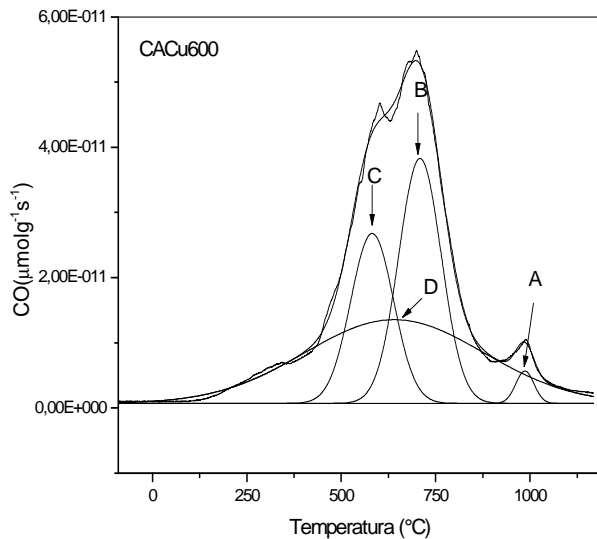
As concentrações de monóxido e dióxido de carbono resultantes da integração dos espectros de TPD/MS dos carvões ativados, com cloreto de cobre a 600 e 800 °C, são mostradas na Tabela 4.18. Pode-se observar, através da Figura 4.33 e da Tabela 4.18 de ambas amostras (CACu600 e CACu800), que o carvão ativado a 600 °C apresentou maior quantidade de monóxido de carbono liberado, enquanto o carvão ativado a 800 °C mostrou maior quantidade de dióxido de carbono liberado.

O perfil de decomposição da Amostra CACu600 mostrou quatro picos de libertação de monóxido de carbono: os dois primeiros picos (A e B) são atribuídos aos grupos carbonilas e quinonas em 988 e 708°C, respectivamente. Os picos C e D são associados aos grupos fenólicos que liberam monóxido de carbono em 605 e 638°C. Por outro lado, na superfície da Amostra CACu800, foi identificada a presença da maior quantidade de grupos ácidos, como os fenólicos (697 °C) e anidridos (481 e 517 °C) e

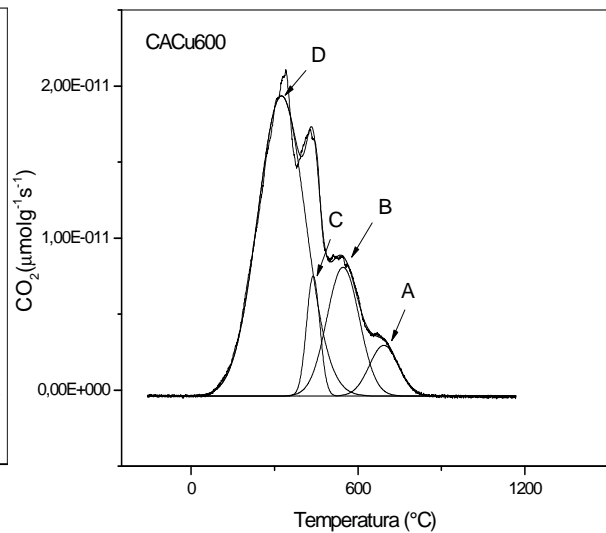
uma pequena quantidade de grupos básicos como carbonilas e quinonas (969 °C) (MOHAMMAD et al., 2010; RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001).

As Figuras 4.33b e 4.33d mostram as curvas de TPD/MS da liberação de dióxido de carbono das Amostras CACU600 e CACu800. A amostra ativada em 600 °C apresentou quatro picos, todos atribuídos a grupos ácidos como: anidridos ou lactonas em 691 °C (Pico A); 551°C (B) e 324°C (C), além de um pico intenso em 324 °C, característico de ácidos carboxílicos. No caso da amostra ativada a 800 °C foram evidenciados apenas três picos: os dois picos em 651 e 476 °C (A e B), característicos de grupos anidridos ou lactonas, respectivamente e o pico largo em 372 °C, atribuído a grupos ácidos carboxílicos fortes. Esses resultados mostram que a densidade de grupos ácidos oxigenados na superfície da Amostra CACu800 foi maior do que no caso da Amostra CACu600. Isto indicando que ativação dos carvões ativados com cloreto de cobre, a 800 °C, confere maior acidez ao carvão (MOHAMMAD et al., 2010; RODRÍGUEZ-REINOSO e SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001).

Esses resultados mostram que as características ácido/base dos carvões ativados se devem, principalmente, ao aumento na concentração de grupos como ácidos carboxílicos e fenóis, anidridos e lactonas.



(a)



(b)

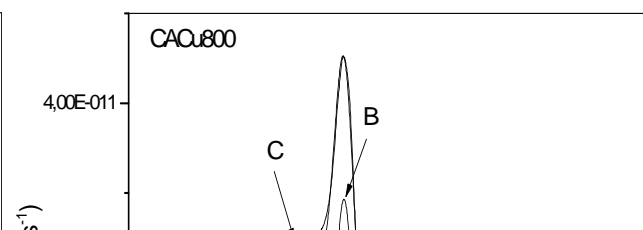
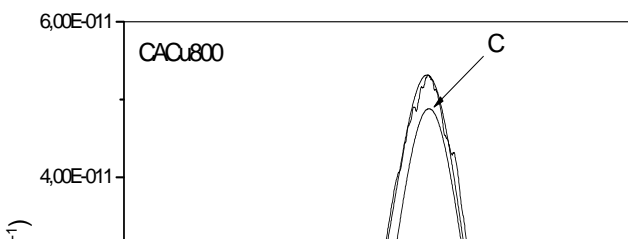


Figura 4.33 Deconvolução das curvas de dessorção à temperatura programada acoplada a espectrometria de massa da Amostra CACu600: liberação de (a) CO e (b) CO₂ e da Amostra CACCu800: (c) CO e (d) CO₂.

Tabela 4.18. Valores das áreas dos picos obtidos na desconvolução das curvas obtidas por TPD/MS dos carvões ativados com cloreto de ferro e de cobre a 600 e 800 °C.

Amostras	Picos CO				Picos CO ₂				
	Área (μmol/g)				Área (μmol/g)				
	A	B	C	D	A	B	C	D	E
CAFe600	725,6	7131,4	8664,6	9692,1	11,3	435,2	514,4	150,	86,8
CAFe800	8556,2	2816,3	871,2		499,8	277,2	260,3	69,7	-
CACu600	320,6	5664,3	3956,6	8137,9	600,9	67,2	176,9	62,1	-
CACu800	824,3	3209,8	8904,2	323,0	53,6	208,3	880,0	-	-

4.11 DETERMINAÇÃO DO pH e PONTO DE CARGA ZERO

O ponto de carga zero (*Point Charge Zero*, PCZ) corresponde ao valor do pH no qual a carga superficial do carvão ativado é neutra (GUILARDUCI et al., 2006). Dessa forma, em pH abaixo do PCZ, o carvão está carregado positivamente, devido às cargas positivas que vão se formando na superfície como resultado da protonação dos grupos básicos e ácidos. Por outro lado, se o pH for maior que o PCZ o carvão estará carregado negativamente (PUZIY et al., 2005; SOUSA et al., 2007). Assim, os carvões ácidos têm um PCZ menor do que 7, enquanto que os básicos têm um PCZ maior do que 7 (DAIFULLAH et al., 2007).

O PCZ pode ser obtido a partir da curva do pH final versus pH inicial e calculando-se a média entre os pontos no qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, no valor de pH onde a superfície do carvão se comporta como um tampão (GUILARDUCI et al., 2006). Os resultados do PCZ são mostrados na Tabela 4.15 e nas Figuras 4.34 e 4.35. Comparando-se os valores de pH dos carvões com o valor do pH do ponto de carga zero, nota-se que os carvões obtidos possuem superfície positiva, que é composta por grupos ácidos, já que seu pH é mais baixo do que o valor de pH no PCZ. Esses resultados estão consistentes com aqueles de FTIR, XPS e TPD, que indicaram que os grupos superficiais ácidos e básicos coexistem em todos os carvões preparados, porém com uma predominância de grupos ácidos. Isto indica que estes materiais apresentam um comportamento anfotérico.

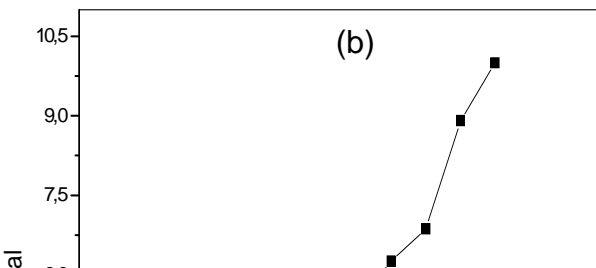
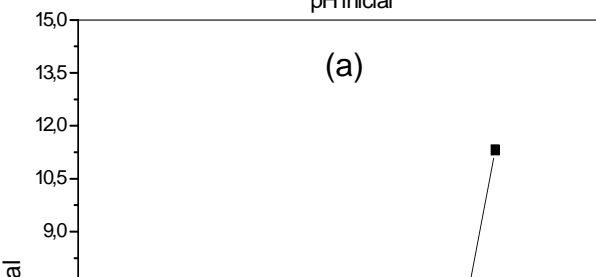
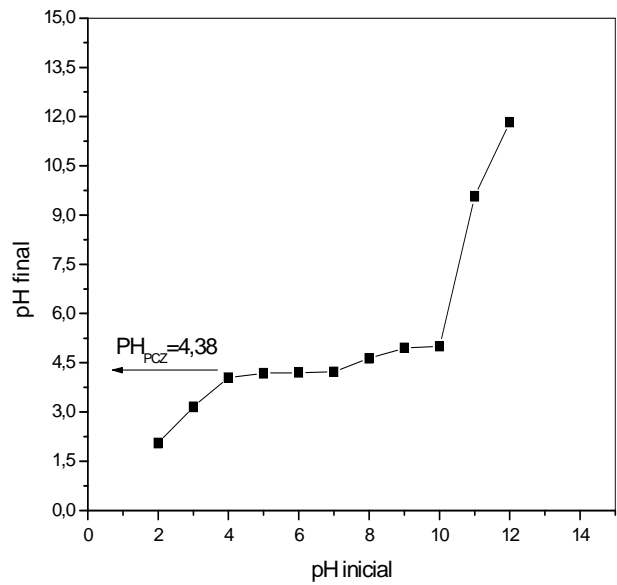
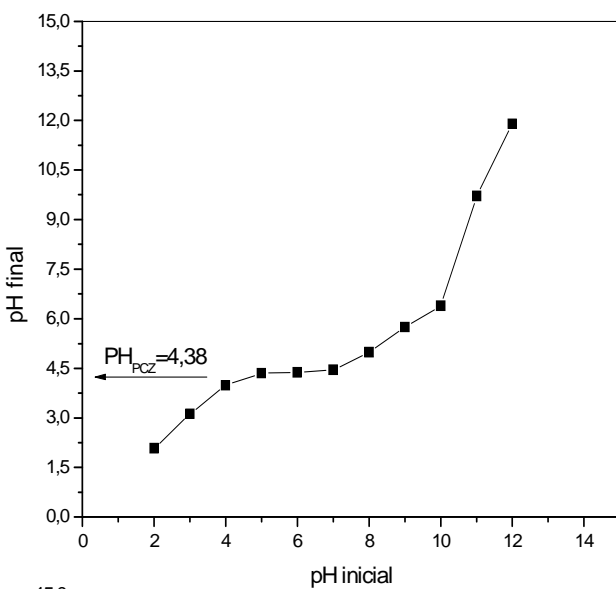


Figura 4.34 Curvas empregadas para a determinação do ponto de carga zero (PH_{PCZ}) de carvões ativados com cloreto de magnésio e cálcio a 600 e 800 °C. (a) Amostra CAMg600; (b) Amostra CAMg800; (c) Amostra CACa600; (d) Amostra CACa800.

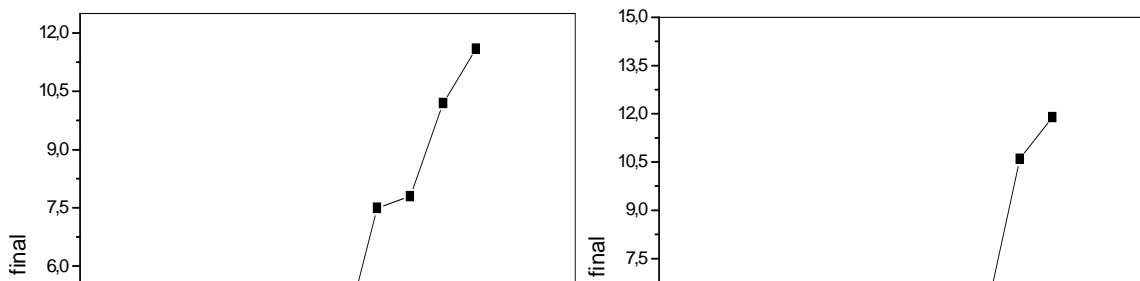
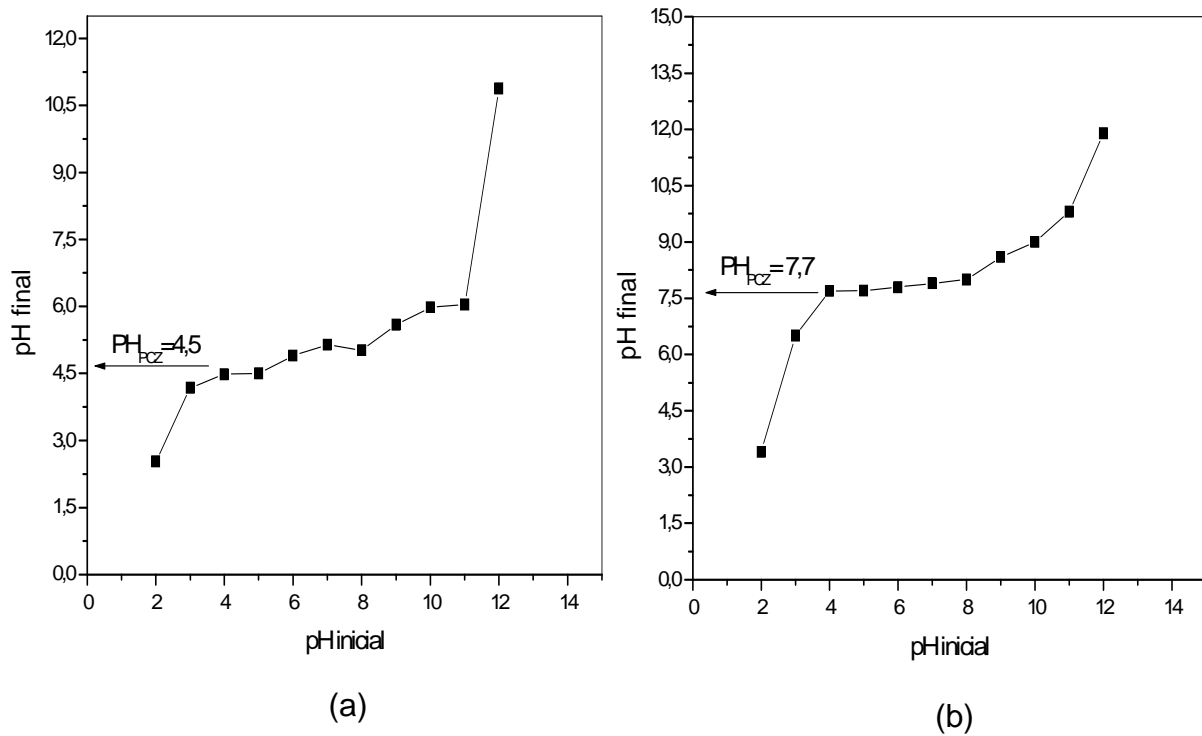


Figura 4.35 Determinação do ponto de carga zero dos carvões ativados com cloreto de ferro e cobre, em 600 e 800°C: (a) Amostra CAFE00; (b) Amostra CAFE800; (c) Amostra CACu600; (d) Amostra CACu800.

Tabela 4.19 Valores dos pontos de carga zero e de pH dos carvões ativados obtidos

Amostras	pH	Pcz
CAMg600	3,3	4,38
CACa600	4,0	4,62
CAFe600	3,0	4,5
CACu600	3,9	4,1
CAMg800	3,6	4,38
CACa800	4,5	5,2
CAFe800	3,2	7,7
CACu800	3,7	4,3

5. CONCLUSÕES

5.1 Carvões ativados, preparados a partir do mesocarpo de coco verde, empregando diferentes agentes ativadores (cloreto de cálcio, de magnésio, de cobre e de ferro) e carbonizados/calcinados em diferentes temperaturas (600 ou 800 °C), apresentam baixa organização estrutural, devido à presença de heteroátomos. Esses materiais contêm óxidos de cálcio, de magnésio, de cobre e de ferro, em função do agente ativador empregado. Eles apresentam estabilidade térmicas distintas dependendo da temperatura e do agente ativador, sendo aquele preparado com cloreto de magnésio e carbonizado/ativado a 800 °C o sólido mais estável.

5.2 Na preparação de carvões ativados, a partir do mesocarpo de coco verde, empregando diferentes agentes ativadores (cloreto de cálcio, de magnésio, de cobre e de ferro) e diferentes temperaturas de carbonização/calцинаção (600 ou 800 °C), o processo de ativação promove o desenvolvimento da estrutura porosa, com poros de tamanhos e formas variadas. As propriedades texturais dos sólidos variaram em função do agente ativador e das temperaturas de carbonização/ativação. O uso do cloreto de magnésio, de ferro III e de cobre II promoveu um aumento elevado na área superficial específica e no volume de poros de micro e mesoporos, provavelmente devido ao pequeno tamanho desses agentes que atuam como molde na criação de microporos; entre esses agentes, o cloreto de ferro III foi o mais eficiente, devido ao menor raio dos íons férricos. A temperatura de 600 °C foi a mais adequada para promover o desenvolvimento da textura dos sólidos, uma vez que o aumento da temperatura resulta em uma leve contração dos poros, com consequente diminuição da microporosidade. Todos os sólidos apresentaram isotermas do tipo II típicas de materiais macroporosos e mesoporosos com microporos associados, com laço de histerese do tipo H1, característicos de sólidos com uma distribuição de poros uniformes com poros cilíndricos com formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas.

5.3 Após a carbonização/ativação (600 ou 800 °C), os carvões ativados, preparados a partir do mesocarpo de coco verde, empregando diferentes agentes ativadores (cloreto de cálcio, de magnésio, de cobre e de ferro) apresentaram um teor de carbono mais elevado, em todos os sólidos, quando comparados com o material de partida. Isto se deve a um aumento do grau de aromaticidade, acarretando o aumento relativo de carbono e em uma diminuição relativa no conteúdo de hidrogênio e oxigênio, como consequência da desidratação do material lignocelulósico, pelo agente ativador. Neste processo, os átomos de hidrogênio e de oxigênio dos materiais de carbono são eliminados como água, em vez de compostos orgânicos oxigenados.

5.4 A superfície química dos carvões ativados, preparados a partir do mesocarpo de coco verde, empregando diferentes agentes ativadores (cloreto de cálcio, de magnésio, de cobre e de ferro) e diferentes temperaturas de carbonização/calцинаção (600 ou 800 °C), é composta por grupos ácidos como ácidos carboxílicos, anidridos, lactonas e fenólicos e por grupos básicos como carbonilas e quinonas. Quando se empregou cloreto de ferro III ou cloreto de cobre II, foram obtidos os carvões com as maiores quantidades de grupos superficiais, independente da temperatura de preparação.

5.5 Carvões ativados preparados com cloreto de magnésio, cloreto de cobre II e cloreto de ferro II e carbonizadas/ativadas a 600 °C, apresentaram áreas superficiais específicas de 478, 445 e 429 m².g⁻¹, respectivamente. Entretanto, a 800 °C, esses valores diminuíram, com exceção daquele do carvão preparado com cloreto férrico II, que apresentou um valor de 471m².g⁻¹, indicando que o cloreto de ferro II foi o agente ativador mais eficiente na preparação dos carvões ativados.

6. PERSPECTIVAS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se propor outras investigações para estudos futuros, tais como:

6.1 Avaliar os carvões ativados, obtidos neste trabalho, na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, para produzir estireno e estabelecer uma correlação entre a atividade e seletividade a estireno e a temperatura de carbonização/ativação e os agentes ativadores.

6.2 Suportar óxido de ferro sobre os carvões ativados, obtidos neste trabalho e avaliar os catalisadores obtidos na reação de degradação do azul de metileno usando a reação de Fenton.

6.3 Avaliar carvões ativados, preparados por ativação física em presença de dióxido de carbono, na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, para produzir estireno.

6.4 Suportar óxido de ferro sobre os carvões ativados, preparados por ativação física em presença de dióxido de carbono e avaliar os catalisadores obtidos na reação de degradação do azul de metileno usando a reação de Fenton.

6.5 Promover modificações na superfície química dos carvões ativados, obtidos neste trabalho, para aumentar a concentração dos grupos quinona, que são ativos na desidrogenação do etilbenzeno em presença de carbono.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, M. O.; TANA, I. A. W.; LIMB, L. S. **Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 2061-2072.

ACHAW, O.-W. **A Study of the Porosity of Activated Carbons Using the Scanning Electron Microscope, Scanning Electron Microscopy.** ISBN: 978-953-51-0092-8, InTech, (2012).

AHMEDN, M.; MARSHALL, W.E.; HUSSEINY, A. A.; RAO, R. M.; GOKTEPE, I. **The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals.** *Water Research*, 38 (2004) 1062-1068.

AIROLDI, C.; VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; FILHO, E.C. S. **Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp.** *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 1272-1278.

ALVAREZ, V. A.; VÁZQUEZ, A. **Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites.** *Polymer Degradation and Stability*, 84 (2004) 13-21.

ÁLVAREZ-MERINO, M. A.; FONTECHA-CÁMARA, M. A.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; MORENO- CASTILLA, C. **Temperature dependence of the point of zero charge of oxidized and non-oxidized activated carbons.** *Carbon*, 46 (2008) 778-787.

ARANTES, V.; SADDLER, J.N. **Access to cellulose limits the efficiency of enzymatic hydrolysis: the role of amorphogenesis.** *Biotechnology for Biofuels*, 3, 4 Disponível em www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/4. Acessado em maio de 2013.

ARAVINDHAN, R., RAO, J. R., NAIR, B. U. **Preparation and characterization of activated carbon from marine macroalgal biomass.** *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 688-694.

BANDOSZ, T.J.; ANIA, C. O. **Surface chemistry of activated carbons and its characterization.** *Interface Science and Technology*, Chapter 4, 7 (2006) 159-229.

BANSAL, R. C., GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption.** Taylor e Francis Group, Boca Raton, Flórida, USA, 2005.

BANSAL, R.C.; DONNET, J.B.; STOECKLI, F. **Active Carbon.** New York: Marcel Dekker Inc., 1998.

BARBOSA, D. P., RABELO, D., RANGEL, M. C. **Activated Carbon-Supported Copper doped Iron Oxide for Ethylbenzene Dehydrogenation In: Nanoporous Materials.** *World Scientific Publishing* (2008) 607-616.

BÔAS, S. G. V., ESPOSITO, E. **Bioconversão do bagaço de Maçã: Enriquecimento nutricional utilizando fungos para produção de um alimento alternativo de alto valor agregado.** *Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, 2010.

BRENNAN, J. K., BANDOSZ, T. J., THOMSON, K. T. **Water in porous carbons.** *Physicochemical and Engineering Aspects*, 187–188 (2001) 539-568.

BRITTO, J. M. **Abatimento de Fenol em Efluente Industrial sobre Cobre em Carvão.** Tese de doutorado, Universidade Federal da Bahia, 2006.

BRITTO, J. M., OLIVEIRA, S. B., RABELO, D., RANGEL, M. C. **Catalytic wet peroxide oxidation of phenol from industrial wastewater on activated carbon.** *Catalysis Today*, 133–135 (2008) 582-587.

BRITTO, J. M., RANGEL, M. C. **Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais.** *Química Nova*, 31, 1 (2008) 114-122.

BURG, P.; FYDRYCH, P.; CAGNIANT, D.; NANSE, G.; BIMER, J.; JANKOWSKA, A. **The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods.** *Carbon*, 40 (2002) 1521-1531.

CAO, Q., XIE, K. C., LVA, Y. K., BAO, W. R. **Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob.** *Bioresource Technology*, 97(2006) 110–115.

CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER, J.-M.; HAMPICHAVANT F.; CANSELL, F.; AYMONIER, C. **Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass.** *Biomass and bioenergy*. 35 (2011) 298-307.

CARRIJO, O. A.; LIZ, R.S.; MAKISHIMA, N. **Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola.** *Horticultura Brasileira*, Brasília, 20, 4 (2002) 533-535.

CARVALHO, A. M.; DANTAS, R. A.; COELHO, M. C.; LIMA W. M.; SOUZA, J. P. S. P.; FONSECA, O. P.; JÚNIOR, R. G. **Teores de hemicelulose, celulose e lignina em plantas de cobertura com potencial para sistema plantio direto.** *Boletim de Pesquisa e desenvolvimento, Embrapa Cerrados*, ISSN on line 2176-509X (2010).

CHATTOPADHYAYA, G.; MACDONALD, D. G.; BAKHSHI, N.; MOHAMMADZADEH, J. S. S.; Dalai, A. K. **Preparation and characterization of chars and activated carbon from Saskatchewan lignite.** *Fuel Processing Technology*. 87,11 (2006) 997-1006.

CHEN, Y.; HUANG, B.; HUANG, M.; CAI, B. **On the preparation and characterization of activated carbon from mangosteen shell.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42 (2011) 837-842.

DAIFULLAH, A. A. M., GIRGIS, B.S., GADA, H.M.H. **A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material.** *Colloids and surfaces A*, 235 (2004) 1-10.

DAIFULLAH, A. A. M.; YAKOUT, S. M.; ELREEFY, S. A. **Adsorption of fluoride in aqueous using KMnO₄- modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw.** *Journal of hazardous materials*. 147 (2007) 633-640.

DANDEKAR, A., BAKER, R. T. K., VANNICE, M. A. **Carbon-supported copper catalysts. II. Crotonaldehyde hydrogenation.** *Journal of Catalysis*, 184 (1999) 421-439.

DASTGHEIB, D. S., KARANFIL, T. **Adsorption of oxygen by heat-treated granular and fibrous activated carbons.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 274 (2004) 1-8.

DAUD, W. M. A. W., Ali, W. S. W. **Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell.** *Bioresource Technology*, 93 (2004) 63-69.

DAUD, W. W. M. A.; Houshamnd, A. H. **Review Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon.** *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19 (2010) 267-279.

DIAO, Y.; WALAWENDER, V. P.; FAN, L. T. **Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum.** *Bioresource Technology*, 81, 1 (2002) 45-52.

DUFOUR, A., CELZARD, A., FIERRO, V., MARTIN, E., BROUST, F., ZOULALIAN, A. **Catalytic decomposition of methane over a wood char concurrently activated by a pyrolysis gas.** *Applied Catalysis A: General*, 346 (2008) 164-173.

EL-SHEIK, A. H.; NEWMAN, A. P., AL-DAFFAE, H., PHULL, S., CRESSEL, N., YORK, S. **Deposition of anatase on the surface of activated carbon.** *Surface & Coatings Technology*, 187 (2004) 284 - 292.

EVANS, M. J. B., HALLIOP, E., LIANG, S., MACDONALD, J. A. F. **The effect of chlorination on surface properties of activated carbon.** *Carbon*, 36, 11 (1998) 1677-1682.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.** *Physical Review B*, 61, 20 (2000) 14095-14107.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. **Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon.** *Physical Review B*, 64 (2001) 075414-1-075414-13.

FIERRO, V.; TORNÉ-FERNÁNDEZ, V.; KRAFT, A. C. **lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterization.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 92 (2006) 243-250.

FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA, M. F. R. **The role of surface chemistry in catalysis with carbons.** *Catalysis Today*, 150 (2010) 2-7.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R. **Porous Texture Versus Surface Chemistry in Applications of Adsorption by Carbons.** *Novel Carbon Adsorbents*, Chapter 15 (2012) 471- 498.

GAD, H. M. H., EL-SAYED, A. A. **Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution.** *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 1070-1081.

GARCÍA-CORTÉS, J. M., ILLÁN-GÓMEZ, M.J., SOLANO, A. L., LECEA, C. S. M. **Low temperature selective catalytic reduction of NO_x with C₃H₆ under lean-burn conditions on activated carbon-supported platinum.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 25 (2000) 39-48.

GIRGIS, A. S., YUNIS, S. S., SOLIMAN, A.M. **Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation.** *Materials Letters*, 57 (2002) 164-172.

GNIOT, I., KIRSZENSZTEJN, P., KOZŁOWSKI, M. **Oxidative dehydrogenation of isobutane using modified activated carbons as catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, 362 (2009) 67–74.

GÓMEZ-SERRANO, V.; ÁLVAREZ, P. M.; JARAMILLO, J.; BELTRÁN, F. J. **Formation of oxygen complexes by ozonation of carbonaceous materials prepared from cherry stones.** *Thermal effects Carbon*, 40 (2002) 513-522.

GONÇALVES, E. S.; REZENDE, M. C.; M; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. **Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por XPS , espalhamento raman e voltametria cíclica.** *Quim. Nova*, 32, 1 (2009) 158-164.

GONG, J.; WANG, X.; SHAO, X.; YUAN, S.; YANG, C.; HU, X. **Adsorption of heavy metal ions by hierarchically structured magnetite-carbonaceous spheres.** *Talanta*, 101 (2012) 45-52.

GONZÁLEZ, J. C., GONZÁLEZ, M. T., MOLINA-SABIO, M., RODRIGUEZ-REINOSO, F., SEPULVEDA-ESCRIBANO, A. **Porosity of activated carbons**

prepared from different lignocellulosic materials. *Carbon*, 33, 8 (1995) 1175-1177.

GONZALEZ, M. P. E., MONTOYA, V. H. **Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes.** *Bioresource Technology*, 100 (2009) 2111-2117.

GOPINATH, C. S.; HEDGE, S. G.; RAMASWAMY, A. V.; MAHAPATRA, S. **Photoemission studies of polymorphic CaCO₃ materials.** *Materials Research Bulletin*, 37, 7 (2002) 1323-1332.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. **Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino.** *Química Nova*, 29, 6 (2006) 1226-1232.

GUILLÉN, E., RICO, R., ROMERO, J. M. L., BEDIA, J., ROSAS, J. MIRASOL, J. R., CORDERO, T. **Pd-activated carbon catalysts for hydrogenation and Suzuki reactions.** *Applied Catalysis A: General*, 368 (2009) 113-120.

GUO, J; LUA, A. C. **Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation.** *Materials Chemistry and Physics*, 80, 1 (2003) 114-119.

HAN, M. S.; LEE, B. G.; AHN, B. S.; KIM, H. S.; MOON, D. JU.; HONG, S. I. **The role of copper chloride hydroxides in the oxidative carbonylation of methanol for dimethyl carbonate synthesis.** *Journal of Molecular Catalysis A*, 203 (2003) 137-143.

HAYASHI, J., HORIKAWA, T., TAKEDA, I., MUROYAMA, K., ANI, F. N. **Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃.** *Carbon*, 40 (2002) 2381-2386.

HESCHEL, W.; KLOSE, E. **On suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon.** *Fuel*, 74, 12 (1995) ISSN: 0016-2361.

HOLTZ, R. D., OLIVEIRA, S. B., FRAGA, M. A., RANGEL, M. C. **Synthesis and characterization of polymeric activated carbon-supported vanadium and magnesium catalysts for ethylbenzene dehydrogenation.** *Applied Catalysis A: General*, 350 (2008) 79-85.

JUAN, Y.; QIANG, Q. **Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation under Vacuum.** *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 3385-3390.

KALDERIS, D., KOUTOULAKIS, D., PARASKEVA, P., DIAMADOPOULOS, E., OTAL, E., VALLE, E. O. D., PEREIRA, C. F. **Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse.** *Chemical Engineering Journal*, 144 (2008) 42-50.

KOJIMA, T., NISHIJIMA, K., MATSUKATA, M. **Removal and recovery of phenol from FCC effluent.** *Journal of Membrane Science*, 102 (1995) 43-47.

KUMAGAI, S., SHIMIZU, Y., TOID, Y., ENDA, Y. **Removal of dibenzothiophenes in kerosene by adsorption on rice husk activated carbon.** *Fuel*, 88 (2009) 1975-1982.

LAHAYE, J. **The chemistry of carbon surface.** *Fuel*, 77, (1998), 543 -547.

LÁSZLÓ, K., BETA, A., NAGY, L. G. **Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions.** *Carbon*, 35, 5 (1997) 593-598.

LÁSZLÓ, K., TOMBÁ CZ, E., JOSEPOVITS, K. **Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors.** *Carbon*, 39 (2001) 1217-1228.

LEGROURI, K.; KHOUYA, E.; EZZINE, M.; HANNACHE, H.; DENOYEL, R.; PALLIER, R.; NASLAIN R. **Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid.** *Journal of Hazardous Materials B*, 118 (2005) 259-263.

LIMA, A. C. A.; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA, F. F.; FILHO, J. M.; OLIVEIRAA, A. C. **Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions.** *Chemical Engineering Journal*, 185-186 (2012) 274- 284.

LOANNIDOU, O., ZABANIOTOU, A. **Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 1966-2005.

LÓPEZ, F., MEDINA, F., PRODANOV, M., GÜELL, C. **Oxidation of activated carbon: application to vinegar decolorization.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 257 (2003) 173-178.

LUA, A. C.; YANG, T. **Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 274 (2004) 594-601.

MACIÁ-AGULLÓ, J.A.; MOORE, B. C.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. **Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation.** *Carbon*, 42 (2004) 1367-1370.

MARINHO, F. J. L.; GHEYI, H. R.; FERNANDES, P. D.; HOLANDA, J. S.; NETO, M. F. **Cultivo de coco Anão Verde irrigado com águas salinas.** *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 41, 8 (2006) 1277-1284.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon.** [S.I.]: Elsevier Science & Technology Books, (2006).

MATTOS, A. L. A.; ROSA, M. F.; CRISÓSTOMO, L. A.; BEZERRA, F. C.; CORREIA, D.; VERAS, L. G. C. **Beneficiamento da casca de coco verde.** *Embrapa Agroindústria tropical*, Acessado em abril de 20013.

MITTAL, V.K.; BERA, SANTANU; NITHY; R.; SRINIVASAN, M. P.; VELMURUGAN, S; NARASIMHAN, S. V. **Solid state synthesis of Mg–Ni ferrite and characterization by XRD and XPS.** *Journal of Nuclear Materials*, 335 (2004) 302-310.

MOHAMMAD, S. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A. **review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide Adsorption.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89 (2010) 143-151.

MOHAN, D., PITTMAN, C. U. J. **Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water.** *Journal of Hazardous Materials B*, 137 (2006) 762-811.

MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Role of chemical activation in the development of carbon porosity,** *Colloids and Surface A*, 241 (2004) 15 – 25,

MORANDIM-GIANNETTIA, A. A.; AGNELLI, J. A. M.; BRUNO Z. LANC; MAGNABOSCOC, R.; CASARINB, S. A.; BETTINI, S. H. P. **Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties.** *Carbohydrate Polymers*, 87 (2012) 2563-2568.

MORENO-CASTILLA, C. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions.** *Carbon*, 42 (2004) 83–94.

MOZAMMEL,H. M., MASAHIROA, O., BHATTACHARYA, S.C. **Activated charcoal from coconut shell using ZnCl₂ activation.** *Biomass and Bioenergy*, 22 (2002) 397- 400.

NABAIS, J. M. V., LAGINHAS, C. E. C., CARROTT, P. J. M., CARROTT, M. M. L. R. **Production of activated carbons from almond Shell.** *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 234-240.

OLIVEIRA, S. B. **Preparação de catalisadores baseados em carvão ativado polimérico para a desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono.** Tese de doutorado, Universidade Federal da Bahia, 2007.

OLIVEIRA, S. B., BARBOSA, D. P., MONTEIRO, A. P. M., RABELO, D., RANGEL, M. C. **Evaluation of copper supported on polymeric spherical activated carbon in the ethylbenzene dehydrogenation.** *Catalysis Today*, 133-135 (2008) 92-98.

PARK, Y. S.; KIM, H-K. **The effects of annealing temperature on the characteristics of carbon counter electrodes for dye-sensitized solar cells.** *Current Applied Physics* 11 (2011) 989-994.

PASTOR-VILLEGAS, J.; RODRÍGUEZ, J. M. M.; PASTOR-VALLE, J. F.; ROUQUEROL, J.; DENOYEL, R.; GARCÍA, M. G. **Adsorption-desorption of water vapour on chars prepared from commercial wood charcoals, in relation to their chemical composition, surface chemistry and pore structure.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88 (2010) 124-133.

PEREIRA, M. F. R, ÓRFÃO, J. J. M., FIGUEIREDO, J. L. **Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts 3. Catalyst deactivation.** *Applied Catalysis A: General*, 218 (2001) 307-318.

PEREIRA, M. F. R, ÓRFÃO, J. J. M, FIGUEIREDO, J. L. **Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts. I. Influence of surface chemical groups.** *Applied Catalysis A: General*, 184 (1999) 153-160.

PEREIRA, M. F. R., ORFÃO, J. J. M., FIGUEIREDO, J. L. **Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts 2. Kinetic modeling.** *Applied Catalysis A: General*, 196 (2000) 43-54.

PEREIRA, P., 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 FeCl₃ como agente ativante.** *Química Nova*, 31, 6 (2008) 1296-1300.

POLOVINA, M., BABI, B., KALUDEROVI, B., DEKANSKI, A. **Surface characterization of oxidized activated carbon cloth.** *Carbon*, 35 (1997) 1047-1052.

PRADHAN, B. K.; SANDLE, N. K. **Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons.** *Carbon*, 37 (1999) 1323-1332.

PRAHAS, D.; KARTIKA, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. **Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization.** *Chemical Engineering Journal* 140 (2008) 32–42.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; TASCÓN, J. M. D. **Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic.** *Carbon*, 43 (2005) 2857–2868.

RAMOS, M. S., SANTOS, M. S., GOMES, L. P., ALBORNOZ, A., RANGEL, M. C. **The influence of dopants on the catalytic activity of hematite in the ethylbenzene dehydrogenation.** *Applied Catalysis A: General*, 341 (2008) 12-17.

RAMOS, P.H.; GUERREIRO, M.C.; RESENDE, E.C.; GONÇALVES, M. **Production and characterization of activated carbon prepared from PVA defect coffee.** *Química Nova*, 32 (2009) 1139.

RENGARAJ, S., MOON, S. H., SIVABALAN, R., ARABINDOO, B., MURUGESAN, V. **Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon.** *Waste Management*, 22 (2002) 543-548.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. **Textural and chemical characterization of microporous carbons.** *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77 (1998) 271-294.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. **Porous Carbons in Adsorption and Catalysis.** *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Chapter 9, 5 (2001) 309-355.

ROSA, M. F.; ABREU, F. A. P.; FURTADO, A. A. L.; BRÍGIDO, A. K. L.; NORÕES, E. R. V. **Processo agroindustrial: Obtenção de pó de casca de coco verde.** *Embrapa Agroindustria Tropical*, (2001), 3p. (Comunicado Técnico, 61).

ROSA, M. F.; CHIOU, B. S.; MEDEIROS, E. S.; WOOD, D. F.; WILLIAMS, T. G.; MATTOSO, WILLIAM, L. H.C.; ORTS, J.; IMAM, S. H. **Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene. vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites.** *Bioresource Technology*, 100 (2009) 5196-5202.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOODB, D.F.; MATTOSO, L. H. C; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAMB, S.H. **Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior.** *Carbohydrate Polymers*, 81 (2010) 83-92.

SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. **Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 264 (2003) 307-312.

SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. **Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases.** *Cerâmica*, 39 (1993) 11-16.

SEAGRI - *Secretaria de Agricultura, Irrigação e Reforma Agrária do Estado da Bahia.* **COQUEIRO.** disponível em: <http://www.seagri.ba.gov.br/coqueiro.htm>, consultado em 25/04/2013.

SENTHILKUMAR, S. T.; SENTHILKUMAR, B.; BALAJI, S.; SANJEEVIRAJA, C.; SELVAN, R. K. **Preparation of activated carbon from sorghum pith and its structural and electrochemical properties.** *Materials Research Bulletin*, 46 (2011) 413-419.

SERP, P. H.; FIGUEIREDO, J. L.; BERTRAND, P.; ISSI, J. P. **Surface treatments of vapor-grown carbon Fibers produced on a substrate.** *Carbon*, 36, 12 (1998) 1791-1799.

SHI, Q., ZHANG, J., ZHANG, C., LI, C., ZHANG, B., HU, W., XU, J., ZHAO, R. **Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal.** *Journal of Environmental Sciences*, 22, 1 (2010) 91-97.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of.** *Surface Area and Porosity*, 57, 4 (1985) 603-619.

SOUSA, K. S.; FILHA, V. L. S. A.; HUGO, V.; PINTO, A.; FONSECA, M. G.; ESPÍNOLA, J. G. P.; ARAKAKI, L. N. H. **Quimissorção de cátions divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico - a influência do ph e força iônica.** *Quim. Nova*, 30, 3 (2007) 528-534.

SOUZA, O., SANTOS, I. E. **Importância dos resíduos agropecuários na alimentação animal.** *Boletim Pecuário*, 2010.

STRAND, G. **Activated carbon for purification of alcohol.** Box 502221, 202, 12, Malmoe, Sweden, (2001).

SWIATKOWSKI, A.; PAKULA, M.; BINIAK, S.; WALCZYK, M. **Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions.** *Carbon*, 42 (2004) 3057-3069.

TAKAI, K.; OGA, M.; SATO, H.; ENOKI, T.; OHKI, Y.; TAOMOTO, A.; SUENAGA, K.; IJIMA, S. **Structure and electronic properties of a nongraphitic disordered carbon system and its heat-treatment effects.** *Phys. Rev. B*, v. 67, p. 214202, 2003.

TAMAI, H., NOBUAKI, U., YASUDA, H. **Preparation of Pd supported mesoporous activated carbons and their catalytic activity.** *Materials Chemistry and Physics*, 114 (2009) 10-13.

TERZYK, A. P. **The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH.** *Physicochemical and Engineering Aspects*, 177 (2001) 23-45.

THEYDAN, S. K.; AHMED, M. J. **Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97 (2012) 116-122.

TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. **Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers.** *Composites: Part A*, 38 (2007) 1710-1721.

VELOSO, C. M., RANGEL, M. C. **Preparação de carbonos porosos por moldagem sequencial.** *Química Nova*, 32, 8 (2009) 2133-2141.

WU, Z.; VANSANT, E. F. **Adsorbent A New Composite Produced by chemical activation with zinc chloride Elutrilithe.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 176 (1995) 422-431.

YANG, K., PENG, J., SRINIVASAKANNAN, C., ZHANG, L., XIA, L., DUAN, X. **Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating.** *Bioresource Technology*, 101 (2010) 6163-6169.

YANG, T., LUA, A. C. **Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 63 (2003) 113-124.

YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. **Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis.** *Polymer Degradation and Stability*. 93 (2008) 90-98.

YAVUZ, R.; AKYILDIZ, H.; KARATEPE, N.; ÇETINKAYA, E. **Influence of preparation conditions on porous structures of olive stone activated by H₃PO₄.** *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 80-87.

ZABIHI, M., ASL, A. H., AHMADPOUR, A. **Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell.** *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 251-256.

ZHOU, J-H.; SUI, Z-J.; ZHU, J.; LI, P.; CHEN, D.; DAI, Y-C; YUAN, W-K. **Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR.** *Carbon* 45 (2007) 785–796.