

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE CARBONO ATIVADO FÍSICA E QUIMICAMENTE A
PARTIR DE ENDOCARPO DE *Elaeis guineensis* PARA
SEPARAÇÃO DE CO₂ DE UMA MISTURA GASOSA**

JESÚS ALBERTO RODRIGUEZ MORA

Maringá
Julho, 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

M827s Mora, Jesús Alberto Rodríguez
Síntese de carbono ativado física e quimicamente a partir de endocarpo de *Elaeis guineensis* para separação de CO₂ de uma mistura gasosa / Jesús Alberto Rodríguez Mora. -- Maringá, 2018.
108 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Marcos de Souza.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Nádia Regina Camargo Fernandes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

1. Carvão ativado. 2. *Elaeis guineensis*. 3. Separação. 4. Adsorção - Dioxido de carbono. I. Souza, Marcos de, orient. II. Fernandes, Nádia Regina Camargo, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

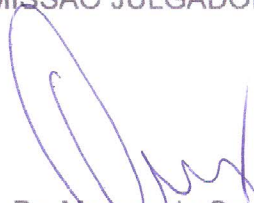
CDD 21.ed. 660.284235

Mariza Nogami - CRB 9/1569

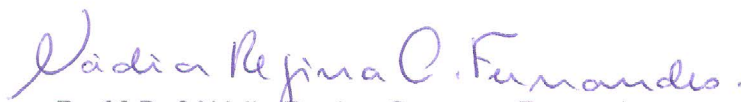
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Jesus Alberto Rodriguez Mora perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 20 de julho de 2018.

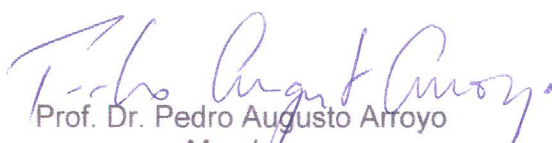
COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Marcos de Souza
Orientador / Presidente



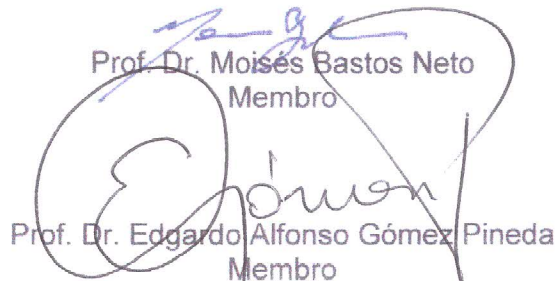
Prof.ª Dr.ª Nádia Regina Camargo Fernandes
Coorientadora



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Membro



Prof. Dr. Moisés Bastos Neto
Membro



Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gómez Pineda
Membro

JESÚS ALBERTO RODRIGUEZ MORA

**SÍNTESE DE CARBONO ATIVADO FÍSICA E QUIMICAMENTE A
PARTIR DE ENDOCARPO DE *Elaeis guineensis* PARA
SEPARAÇÃO DE CO₂ DE UMA MISTURA GASOSA**

Dissertação de Mestrado submetida à Fundação
Universidade Estadual de Maringá, como parte
dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Química,
área de Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Professor Dr. MARCOS DE SOUZA
Coorientadora: Professora Dra. NÁDIA REGINA
CAMARGO FERNANDES

Maringá

Julho, 2018

Esta dissertação é dedicada a:

Aos meus pais, *Laida Amparo Mora Jurado* e *Jesús Rodríguez Rueda*, por serem os meus grandes suportes, os quais sempre estão do meu lado quando preciso tomar decisões importantes na minha vida e quando o fruto dessas decisões começa aparecer.

À minha irmã *Adriana*, por ser essa amiga que sempre se encontra com disponibilidade de me ouvir quando me encontro em encrencas emocionais.

À minha família, cheia de pessoas maravilhosas e compreensivas, as quais sempre me acompanharam ao longo deste processo com mensagens e boas lembranças.

A galera de *Go o Que* por serem aqueles amigos de sempre que estão nos momentos bons e nos momentos ruins dando apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente aos professores Marcos de Souza e Nádía Fernandes por terem me aceitado como seu aluno orientado.

À Universidade Estadual de Maringá por essa boa recepção que tem com alunos estrangeiros.

Ao pessoal técnico do laboratório de engenharia química especialmente ao Valmir, que sempre esteve atento às dúvidas em relação ao equipamentos e materiais.

À Joelma Ribeiro pelas dicas técnicas e carinho.

Ao pessoal técnico do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa-COMCAP pela ajuda na execução das caracterizações dos materiais estudados neste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudos.

Ao Brasil inteiro por receber de forma amigável aos estrangeiros que encontram no Brasil novas histórias e vivências, as quais ficam para a vida toda.

Síntese de carbono ativado física e quimicamente a partir de endocarpo de *Elaeis guineensis* para separação de CO₂ de uma mistura gasosa

Autor: Jesús Alberto Rodríguez Mora

Orientador: Professor Dr. MARCOS DE SOUZA

Co-orientadora: Professora Dra. NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química;

Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46-09; CEP: 87020-900

Maringá-PR, Brasil, defendida em 20 de Julho de 2018.

Carbono ativado foi preparado utilizando endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem colombiana e brasileira. Os materiais *in natura* foram lavados, secos, moídos e, posteriormente, foram submetidos à pirólise e tratamento químico com carbonato de potássio e sódio. Os materiais produzidos foram ativados com atmosfera inerte e ativados adicionalmente com dióxido de carbono. O produto final foi utilizado na adsorção seletiva de dióxido de carbono presente em uma mistura gasosa. A capacidade de adsorção de dióxido de carbono foi testada num equipamento termogravimétrico. A melhor amostra foi escolhida baseado no maior aumento de massa registrado, correspondente ao CO₂. Os dados experimentais foram ajustados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, o qual forneceu o melhor ajuste em relação aos modelos de pseudo-primeira ordem e o modelo de difusão intrapartícula. A termodinâmica de adsorção foi estabelecida utilizando quatro temperaturas diferentes: 30, 40, 50 e 60 °C. Utilizando a equação de Van't Hoff, os resultados dos parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção é um processo exotérmico e com ordenamento das partículas de dióxido de carbono na superfície do carbono ativado. Observou-se que, com as condições de síntese da amostra que apresentou a maior adsorção de CO₂, foi possível obter resultados similares no equipamento de termogravimetria, quando a quantidade de material precursor utilizado foi aumentada em seis vezes, sendo observadas variações mínimas em diferentes seções longitudinais da amostra. Adicionalmente, foram executados dez ciclos de reuso na amostra que obteve a maior capacidade de adsorção de dióxido de carbono, sendo observada uma redução de 3,92% na capacidade de adsorção do material. Por fim, foi realizada a separação de uma mistura gasosa contendo CO₂ em coluna de carbono ativado. A separação do CO₂ presente na mistura gasosa foi confirmada por meio do efluente de coluna por cromatografia em fase gasosa.

Synthesis of activated carbon by physical and chemical means using *Elaeis guineensis* endocarp for CO₂ removal from a gaseous mixture

Author: Jesús Alberto Rodríguez Mora

Supervisor: Prof. Dr. MARCOS DE SOUZA

Co-supervisor: Prof. Dra. NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES

Masters Dissertation; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil,

Activated carbon was prepared using *Elaeis guineensis* endocarp from Colombia and Brazil. *In natura* material was washed, dried and grounded, soon after the material was submitted to pyrolysis, and treated chemically with potassium carbonate and sodium carbonate, the resultant products were activated with inert atmosphere and were further activated with carbon dioxide. The final product was used to separate carbon dioxide from a gaseous mixture. Sorption capacity was quantified in a thermogravimetric equipment. The best sample was selected based on the highest mass increase registered, which was related to CO₂ adsorption. The experimental data was adjusted to the pseudo second order kinetic model; this one got the best fit of the experimental data compared against pseudo first order kinetic model and intraparticle diffusion kinetic model. Adsorption thermodynamics was established using different temperatures, 30, 40, 50 and 60 °C, using the Van't Hoff equation; the thermodynamic parameters indicated that adsorption process was an exothermic process and there was an ordering of the carbon dioxide particles on the surface of the activated carbon. Preparing conditions of the best sample obtained for CO₂ adsorption were used to fabricate a new sample, using a higher quantity of the precursor material; it was observed that increasing six times the quantity of precursor material did not affect the CO₂ adsorption capacity. Reutilization cycles were executed in order to observe the CO₂ adsorption capacity impairment and it was calculated that carbon dioxide adsorption capacity was reduced to 3,92% over ten reutilization cycles. Finally to make a fact the CO₂ separation from the gas mixture, it was fabricated a carbon column, and the gas mixture flowed through the column and the exhaust gases were quantified on gas chromatography.

Síntesis de carbono activado física y químicamente a partir de endocarpio de *Elaeis guineensis* para separación de CO₂ de una mistura gaseosa

Autor: Jesús Alberto Rodríguez Mora

Orientador: Professor Dr. MARCOS DE SOUZA

Co-orientadora: Professora Dra. NADIA REGINA CAMARGO FERNANDES

Disertación de Maestría; Programa de posgrado en Ingeniería Química; Universidad Estatal de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brasil,

Carbón activado fue preparado utilizando endocarpio de *Elaeis guineensis* de origen colombiano y brasileiro. Los materiales *in natura* fueron lavados secados y molidos, posteriormente fueron sometidos a pirolisis, y tratamiento químico con carbonato de potasio y sodio, los materiales producidos fueron activados con atmosfera inerte y activados adicionalmente con dióxido de carbono. El producto final fue utilizado en la separación de CO₂ presente en una mistura gaseosa. La capacidad de adsorción de dióxido de carbono fue probada en un equipo termogravimétrico. La mejor muestra fue escogida en base la adsorción de CO₂. Los datos experimentales fueron ajustados con el modelo cinético de pseudo-segunda orden, el cual entrego un mejor ajuste en comparación con los modelos de pseudo primera orden y el modelo de difusión intrapartícula. La termodinámica de adsorción fue establecida usando cuatro temperaturas diferentes: 30, 40, 50 y 60 °C, utilizando la ecuación de Van't Hoff; los resultados de los parámetros termodinámicos indicaron que el proceso de adsorción fue un proceso exotérmico y con ordenamiento de las partículas de CO₂ en la superficie del carbón activado. Fue observado que con las condiciones de síntesis de la muestra que presento más capacidad de adsorción de CO₂, fue posible obtener resultados similares cuando la cantidad de material precursor utilizado fue aumentada seis veces, siendo observadas variaciones mínimas en las diferentes secciones longitudinales de la muestra. Adicionalmente fueron ejecutados diez ciclos de reutilización en la muestra que presento mejor desempeño en la adsorción de dióxido de carbono, observado una reducción de 3.92% en la capacidad de adsorción del material. Finalmente, para dar como un hecho la separación de CO₂ presente en la mistura gaseosa, fue elaborada una columna de carbón activado, en la cual la mistura gaseosa con CO₂ circulo, siendo confirmada la separación

del CO₂ presente en la mistura gaseosa en base a lo observado en un equipo de cromatografía gaseosa.

ABREVIATÓES

ZAE: Zoneamento Agrocológico.

EPA: Environmental protection agency (agência de proteção do meio ambiente).

PFCs: Perfluorocarbonos.

HFCs: Hidrofluorocarbonos.

SF₆: Hexafluoreto de enxofre.

Syngas: gás de síntese.

PSA: Pressure Swing Adsorption.

PS: endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem colombiana.

DN: endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem brasileira.

UEM: Universidade Estadual de Maringá.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivo.....	2
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Palma de óleo (<i>Elaeis guineensis</i>)	3
2.1.1	Origem.....	4
2.1.2	Produção da palma de óleo (<i>Elaeis guineensis</i>).....	5
2.1.3	Botânica.....	5
2.1.4	Classificação.....	5
2.2	Processo de produção de óleo de palma	6
2.2.1	Recepção dos cachos e fruta solta	6
2.2.2	Esterilização da fruta	7
2.2.3	Debulha (Remoção da fruta dos cachos)	7
2.2.4	Digestão da fruta.....	7
2.2.5	Extração do óleo de palma.....	8
2.3	Óleo de <i>Elaeis guineensis</i> : origem e situação regional local.....	8
2.3.1	Produção da fruta de <i>Elaeis guineensis</i> na América Latina.....	9
2.3.2	Produção sustentável de óleo de palma no Brasil.....	10
2.3.3	Regiões produtoras de palma de óleo na Colômbia	11
2.4	Endocarpo de <i>Elaeis guineensis</i>	12
2.5	Produção de dióxido de carbono.....	13
2.5.1	Separação de CO ₂ em plantas de energia	14
2.6	Adsorção	15
2.6.1	Separação por adsorção	16
2.6.2	Adsorventes	17
2.6.3	Carbono ativado.....	17
2.6.4	Propriedades associadas ao carbono ativado	18
2.6.5	Quantificação da adsorção de CO ₂ em materiais adsorventes.....	19
2.6.6	Cinética de adsorção.....	20
2.6.7	Termodinâmica de adsorção.....	23
2.7	ESTUDOS PREVIOS COM ENDOCARPO DE <i>Elaeis Guineensis</i>	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Materiais	30
3.2	Pré-tratamento do material <i>in natura</i>	31

3.3	Caracterização das amostras	31
3.3.1	Caracterização elementar das amostras in natura	32
3.3.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	32
3.3.3	Difração de raios X (DRX).....	32
3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)	33
3.3.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .	33
3.3.6	Análise textural com fisissorção de dióxido de carbono a 273 K	33
3.4	Síntese das amostras de carbono ativado	34
3.4.1	Pirólise	34
3.4.2	Síntese das soluções de carbonato de sódio e carbonato de potássio	36
3.4.3	Tratamento do produto da pirólise com as soluções de Na_2CO_3 e K_2CO_3	37
3.4.4	Ativação térmica com atmosfera inerte e atmosfera oxidante (Ativação físico-química)	38
3.4.5	Nomenclatura das amostras obtidas	38
3.5	Testes de adsorção de dióxido de carbono.....	39
3.5.1	Cinética de adsorção.....	40
3.5.2	Termodinâmica de adsorção.....	40
3.5.3	Aumento de escala na síntese das amostras.....	41
3.5.4	Reuso	42
3.5.5	Teste de adsorção em coluna de leito fixo.....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Caracterização e comparação dos precursores de origem colombiana e brasileira.....	45
4.1.1	Caracterização elementar das amostras in natura	45
4.1.2	Análise termogravimétrica	46
4.1.3	Difração de raios X.....	47
4.1.4	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)	48
4.1.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .	49
4.2	Caracterização das amostras obtidas após os tratamentos	51
4.2.1	Caracterização elementar.....	51
4.2.2	Análise termogravimétrica	52
4.2.3	Difração de raios X.....	55
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)	59

4.2.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .	68
4.2.6	Análise textural com fisissorção de dióxido de carbono a 273 K	75
4.3	Testes de adsorção de CO ₂ em equipamento termogravimétrico	77
4.3.1	Comparação das amostras preparadas com nitrogênio.....	77
4.3.2	Comparação das amostras preparadas com CO ₂	79
4.3.3	Cinética de adsorção.....	83
4.3.4	Termodinâmica de adsorção.....	86
4.3.5	Aumento de escala na síntese das amostras.....	87
4.3.6	Reuso	90
4.3.7	Teste de adsorção em coluna de leito fixo.....	91
5	CONCLUSÕES.....	94
6	REFERÊNCIAS	96

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Partes da árvore de <i>Elaeis guineensis</i> . Fonte: “La palma aceitera, cultivo del futuro <i>Elaeis guineensis</i> ”	4
Figura 2. Sequência na produção de óleo de palma de <i>Elaeis guineensis</i>	6
Figura 3. Comparação dos diferentes tipos de óleos vegetais consumidos mundialmente. Fonte: (GLOBAL VEGETABLE OIL CONSUMPTION, 2017/18 STATISTA, [s.d.])	8
Figura 4. Histórico de produção da fruta de palma de óleo dos países com maior produção em América do Sul. Fonte FAOSTAT.....	9
Figura 5. a) produção de fruta de <i>Elaeis guineensis</i> na América Latina e b) produção mundial de fruta de <i>Elaeis guineensis</i> . Fonte: FAOSTAT.....	10
Figura 6. Área destinada à cultura de <i>Elaeis guineensis</i> no Brasil em 2015. Fonte SIDRA, IBGE (sidra.ibge.gov.br/Tabela/1613#resultado).....	11
Figura 7. Área destinada à cultura de <i>Elaeis guineensis</i> na Colômbia em 2011. Fonte censo 2011 FEDEPALMA.....	12
Figura 8. Toneladas métricas de dióxido de carbono produzidas no ano 2014. Fonte data.worldbank.org.....	14
Figura 9. Esquema do módulo de pirólise.	35
Figura 10. Componentes do reator utilizado no processo de pirólise	36
Figura 11. Nomenclatura das amostras obtidas após cada estágio na síntese das amostras.	39
Figura 12. De esquerda a direita: Porta amostras utilizado para o processo de pirólise, ativação química com atmosfera inerte e ativação física com atmosfera oxidante.	41
Figura 13. Foto da coluna de carbono ativado introduzida no condensador de Liebig.	43
Figura 14. Termogravimetrias das amostras in natura em atmosferas inertes e oxidantes a) origem colombiana, b) origem brasileira.	46
Figura 15. Difratoograma de raios X para as amostras in natura de origem colombiana (PS) e brasileira (DN).	47
Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras in natura a) PS e b) DN.	48
Figura 17. Espectro resultante do teste de energia dispersiva de raios X sobre as amostras in natura a) PS e b) DN.	49
Figura 18. Espectro no infravermelho para as amostras in natura PS e DN.....	50
Figura 19. Unidades repetidas de glicose com grupos funcionais OH expostos.	50
Figura 20. a) Termogravimetria e b) derivada da perda de massa em relação ao tempo das amostras PS, PS380, PSC2 e PST2.	53
Figura 21. a) Termogravimetrias e b) derivadas da perda de massa em relação ao tempo das amostras produzidas com o endocarpo de <i>Elaeis guineensis</i> de origem brasileira.	54
Figura 22. Termogravimetrias de amostras preparadas com as mesmas condições de pirólise, ativação química e física.	55
Figura 23. Difratoogramas de raios X de a) amostras obtidas com o precursor de <i>Elaeis guineensis</i> de origem brasileira e b) comparativo entre amostras tratadas com K_2CO_3 e ativadas quimicamente a 450 °C e 700 °C.	57
Figura 24. Difratoogramas de raios X para amostras preparadas com precursores de diferentes origens (colombiana e brasileira) utilizando diferentes temperaturas de ativação adicional física a) 450 °C e b) 700 °C.	58
Figura 25. Difratoogramas de raios X das amostras preparadas com endocarpo de <i>Elaeis guineensis</i> de origem colombiana e brasileira, obtidas com temperaturas de ativação física de a) 450 °C e b) 700 °C.	59
Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura para o a) material in natura de origem brasileira (DN), b) material produzido na pirólise a 380 °C (DN380), c) carbono ativado quimicamente a	

450 °C (DNC1), d) carbono ativado adicionalmente com CO ₂ a 450 °C, e) carbono ativado adicionalmente com CO ₂ a 700 °C.	60
Figura 27. Microscopias eletrônicas de varredura das amostras obtidas após ativação química a 450 °C. a) DNC1, b) DNC3, c) PSC1, d) PSC3.	61
Figura 28. Microscopias eletrônicas de varredura para as amostras ativadas quimicamente a 450 °C e ativadas adicionalmente a 450 °C com CO ₂ . a) DNT1, b) DNT5, c) PST1, d) PST5.	61
Figura 29. Microscopias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas com temperatura de ativação química de 450 °C e ativadas adicionalmente com dióxido de carbono a 700 °C. a) DNT2, b) DNT6, c) PST2, d) PST6.	62
Figura 30. Microscopias eletrônicas de varredura para as amostras produzidas com ativação química a 700 °C. a) DNC2, b) DNC4, c) PSC2, d) PSC4.	63
Figura 31. Microscopias eletrônicas de varredura para as amostras preparadas com temperatura de ativação química de 700 °C e ativadas adicionalmente com CO ₂ a 450 °C. a) DNT3, b) DNT7, c) PST3, d) PST7.	64
Figura 32. Microscopias eletrônicas de varredura das amostras obtidas com ativação química a 700 °C e ativadas adicionalmente com CO ₂ a 700 °C. a) DNT4, b) DNT8, c) PST4, d) PST8.	64
Figura 33. Imagens de microscopia eletrônica utilizadas para caracterizar as pequenas partículas observadas nas superfícies das amostras. a) PSC3, b) PSC4, c) PST4, d) PST5.	65
Figura 34. Comportamento do carbono e oxigênio em cada um dos estágios de síntese das amostras, preparadas com endocarpo de <i>Elaeis guineensis</i> de origem a) brasileira e b) colombiana.	68
Figura 35. Espectroscopia no infravermelho das amostras preparadas com o endocarpo de <i>Elaeis guineensis</i> de origem brasileira.	69
Figura 36. Espectroscopia no infravermelho para as amostras preparadas com os diferentes precursores, ativadas quimicamente a 450 °C.	71
Figura 37. Espectroscopia no infravermelho de amostras ativadas quimicamente a 450 °C e ativadas adicionalmente com temperatura de ativação física a) 450 °C e b) 700 °C.	72
Figura 38. Espectroscopia no infravermelho para as amostras produzidas com temperatura de ativação química de 700 °C.	73
Figura 39. Espectroscopia no infravermelho para as amostras obtidas com temperatura de ativação química a 700 °C e ativadas adicionalmente com CO ₂ a a) 450 °C e b) 700 °C.	74
Figura 40. Isotermas de adsorção e dessorção de CO ₂ para as amostras PST1, PSC4 e PST8.	76
Figura 41. Áreas de microporos para as amostras PST1, PSC4 e PST8, calculadas pela equação de Dubinin-Raduskevich.	76
Figura 42. Distribuição de tamanho de poro para as amostras PST1, PSC4 e PST8, calculadas com o modelo DFT.	77
Figura 43. Comportamento da adsorção de CO ₂ em amostras tratadas quimicamente com carbonato de potássio (DNC1, DNC2) e carbonato de sódio (DNC3, DNC4) e tratadas termicamente com atmosfera inerte a 450 °C (DNC1, DNC3) e 700 °C (DNC2, DNC4).	78
Figura 44. Comportamento da adsorção de CO ₂ em amostras tratadas quimicamente com carbonato de potássio (PSC1, PSC2) e carbonato de sódio (PSC3, PSC4) e tratadas termicamente com atmosfera inerte a 450 °C (PSC1, PSC3) e 700 °C (PSC2, PSC4).	79
Figura 45. Comportamento da adsorção de CO ₂ em amostras, preparadas com endocarpo de <i>Elaeis guineensis</i> de origem brasileira, tratadas quimicamente com carbonato de potássio e carbonato de sódio, ativadas com atmosfera inerte a 450 °C e 700 °C e ativadas fisicamente com dióxido de carbono a 450 °C e 700 °C.	80
Figura 46. Comportamento da adsorção de CO ₂ em amostras, preparadas com endocarpo de <i>Elaeis guineensis</i> de origem colombiana, tratadas quimicamente com carbonato de potássio e carbonato de sódio, ativadas com atmosfera inerte a 450 °C e 700 °C e ativadas fisicamente com dióxido de carbono a 450 °C e 700 °C.	81

Figura 47. Comparação das capacidades de adsorção em mg/g, obtidas para as amostras fabricadas com endocarpo de <i>Elaeis guineensis</i> de origem colombiana (serie PS) e origem brasileira (serie DN).....	83
Figura 48. Ajuste dos dados experimentais de adsorção de dióxido de carbono ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem a 30 °C.....	84
Figura 49. Ajuste dos dados experimentais de adsorção de dióxido de carbono ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem a 30 °C.....	85
Figura 50. Ajuste dos dados experimentais de adsorção de dióxido de carbono ao modelo cinético de difusão intrapartícula a 30 °C.....	85
Figura 51. Linearização da equação de Van't Hoff para os dados experimentais da adsorção de CO ₂ na amostra PST8 obtidos a 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C.	86
Figura 52. Comportamento do aumento de massa em relação ao tempo para cada uma das seções do Scale Up.....	88
Figura 53. Diagrama de barras da capacidade de adsorção de equilíbrio calculada com o modelo de pseudo-segunda ordem para os dez ciclos de adsorção de CO ₂	90
Figura 54. Ilustração do processo utilizado para o cálculo da massa adsorvida em cada intervalo de tempo.....	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Elementos encontrados nos endocarpos de <i>Elaeis guineensis</i> de origem colombiana (PS) e brasileiro (DN), encontrados pela técnica de fluorescência de raios X.	45
Tabela 2. Elementos encontrados na forma de óxidos pela técnica de fluorescência de raios X para as amostras obtidas após os tratamentos de pirólise, ativação química e ativação adicional com CO ₂	51
Tabela 3. Elementos e proporções encontradas relacionadas às partículas espalhadas na superfície das amostras, observadas nas microscopias eletrônicas de varredura.	66
Tabela 4. Caracterização elementar realizada com a opção de energia dispersiva acoplada ao equipamento de microscopia eletrônica de varredura.	66
Tabela 5. Comportamento da adsorção de CO ₂ em amostras tratadas quimicamente com carbonato de potássio (PSC1, PSC2) e carbonato de sódio (PSC3, PSC4) e tratadas termicamente com atmosfera inerte a 450 °C (PSC1, PSC3) e 700 °C (PSC2, PSC4).	79
Tabela 6. Capacidades de adsorção das amostras preparadas utilizando como precursor endocarpo de <i>Elaeis guineensis</i> brasileiro e colombiano, tratadas com carbonato de potássio e sódio, ativadas com nitrogênio a 450 °C e 700 °C, ativadas adicionalmente com CO ₂ a 450 °C e 700 °C.	82
Tabela 7. Dados cinéticos obtidos com os modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula para a adsorção de CO ₂ na amostra PST8.	86
Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir da linearização dos dados experimentais utilizando a equação de Van 't Hoff.	87
Tabela 9. Parâmetros cinéticos utilizando a equação de pseudo-segunda ordem para cada uma das seções do Scale Up.....	89
Tabela 10. Parâmetros cinéticos para cada um dos ciclos de adsorção de CO ₂ calculados com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.	91
Tabela 11. Resultados brutos e tratados obtidos na cromatografia gasosa para a coluna de carbono ativado.	92
Tabela 12. Parâmetros cinéticos calculados com os modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e difusão intrapartícula para os valores obtidos na cromatografia.	93

1 INTRODUÇÃO

A indústria do óleo de palma, a qual fornece os melhores rendimentos de óleo por unidade de área e tem a maior quantidade de aplicações, encontra-se evoluindo em países de América Latina (CÁRDENAS G., 2016). O constante crescimento dos cultivos de óleo de palma traz junto uma alta produção de resíduos sólidos associados, tais como cachos de fruta vazios, fibras, folhas, galhos e endocarpos. Alguns desses resíduos são reaproveitados pela indústria de óleo de palma, utilizando-os como combustíveis e compostagem para os solos. Além disso, os resíduos líquidos conseguem ser reaproveitados para produzir biogás, energia elétrica e se biotecnologia for aplicada é possível obter etanol, ácidos graxos e ceras (SINGH NEE NIGAM; PANDEY, 2009).

A alta quantidade de endocarpo produzido em forma de resíduo, gera um alto interesse no aproveitamento desse material em diferentes setores industriais. Alguns exemplos de estudos de aplicação são: sistemas de resfriamento de carros (ABDULLAH; TAN; LIM, 2011), adsorção de metano (ARAMI-NIYA et al., 2012), controle de poluentes gasosos (LUA; GUO, 2000; SUMATHI et al., 2010), tratamento de efluentes das plantas processadoras de palma de óleo (NGARMKAM; SIRISATHITKUL; PHALAKORNKULE, 2011), remoção de azul de metileno de efluentes (TAN; AHMAD; HAMEED, 2008a), além de outras aplicações.

Entre os trabalhos anteriormente mencionados é possível ressaltar que o endocarpo de *Elaeis guineensis* da Malásia consegue obter resultados interessantes em diferentes processos de adsorção. Poucos estudos têm sido realizados com esse resíduo de origem colombiana e brasileira, o que desperta o interesse em aproveitar a alta produção desse material. A produção de carbono ativado utilizando como material precursor materiais com características semelhantes ao endocarpo de *Elaeis guineensis* encontra-se bem documentada na literatura, a qual é um ponto de partida para escolher entre as melhores técnicas e materiais já utilizados e realizar pequenas mudanças, com o objetivo de aumentar o valor comercial desse resíduo.

No presente trabalho o endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem colombiana e brasileira foram ativados quimicamente com carbonato de sódio e potássio e foram submetidos a um processo de ativação física adicional utilizando dióxido de carbono

como gás de ativação. Foram estabelecidas semelhanças entre os materiais *in natura* estudados no presente trabalho e foram realizadas comparações com materiais *in natura* de outras nações. Os diferentes carvões ativados foram testados na separação de dióxido de carbono existente em uma mistura gasosa.

1.1 Objetivo

Determinar o potencial do endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem colombiana e brasileira na fabricação de carbono ativado para aplicar na adsorção a baixas pressões de dióxido de carbono presente em uma mistura gasosa.

Como objetivos específicos propõe-se:

- Estabelecer o programa de síntese dos carvões ativados baseado nas caracterizações dos materiais *in natura* e as semelhanças encontradas com materiais de outras regiões;
- Descrever as mudanças geradas nas propriedades visuais, químicas e físicas, pelos diferentes estágios de síntese das amostras, identificando diferenças entre os materiais produzidos com as mesmas condições de síntese utilizando endocarpos da Colômbia e Brasil, com diferentes produtos químicos de ativação;
- Testar cada uma das amostras obtidas na adsorção de dióxido de carbono a baixas pressões utilizando um equipamento termogravimétrico como instrumento de medição do aumento de massa, sendo indicativo da adsorção de CO₂;
- Estabelecer a cinética e termodinâmica de adsorção de dióxido de carbono na amostra que apresentou a maior capacidade de adsorção de CO₂;
- Com as condições de síntese da melhor amostra obtida, aumentar a massa de material precursor e realizar uma nova síntese, com a intenção de determinar se a capacidade de adsorção de CO₂ é alterada;
- Reutilizar a amostra que apresentou a maior capacidade de adsorção de CO₂ por dez ciclos e quantificar a diminuição na capacidade de adsorção de CO₂;
- Verificar se o carbono ativado produzido consegue separar dióxido de carbono presente em uma mistura gasosa em coluna de leito fixo, utilizando cromatografia gasosa para a análise do efluente da coluna.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo é apresentada a descrição de palma de *Elaeis guineensis*, junto com uma curta explicação do tratamento da fruta para a obtenção do óleo. Adicionalmente é apresentada a produção da fruta de *Elaeis guineensis* na América Latina acompanhada da produção mundial. São apresentadas as quantidades de endocarpo produzidas na Colômbia, no Equador e no Brasil. É apresentado o CO₂ como um gás nocivo para o planeta, focado como um dos responsáveis pelo efeito estufa, junto com as quantidades de CO₂ produzidas por alguns países e algumas das técnicas de separação de CO₂ existentes.

É apresentada a técnica de adsorção, sendo exposta a forma na qual a técnica atua em relação ao tratamento de gases. O carbono ativado é apresentado como um material adsorvente, sendo descritas as propriedades mais relevantes desse material para entender como ele atua na adsorção. São apresentadas as técnicas de cromatografia e termogravimetria como opções na quantificação da adsorção de CO₂. O capítulo é encerrado com a apresentação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e a equação de Van't Hoff é apresentada como o método matemático para a quantificação da termodinâmica de adsorção.

Como complemento ao presente capítulo são apresentados alguns dos trabalhos existentes relacionados com a síntese de carbono ativado, caracterizações realizadas e aplicações, utilizando como precursor o endocarpo de *Elaeis guineensis*. O resumo apresenta diferentes técnicas térmicas utilizadas na síntese do carbono ativado, além disso, são descritas de forma breve as aplicações feitas aos materiais produzidos em cada um dos trabalhos.

2.1 Palma de óleo (*Elaeis guineensis*)

É uma árvore monoica, erguida e de um caule só, com um sistema de raízes adventícias que formam um leito denso nos primeiros 35 cm do solo, só algumas raízes conseguem atingir profundidades maiores que um metro. O caule é cilíndrico, até 75 cm de diâmetro, coberto por bases de pecíolo nas árvores jovens, mais suavizadas em árvores mais antigas (superior aos 10 ou 12 anos de idade). As frutas têm formato ovoide, com comprimento entre 2 e 5 cm, arrumadas em cachos apertados com 1 000-3 000 frutas, drupas com um exocarpo fino, mesocarpo oleoso e um endocarpo lignificado que contém

a amêndoa com o embrião e o endosperma sólido (ELAEIS GUINEENSIS AFRICAN OIL PALM, 2004), como pode ser visto na figura 1.

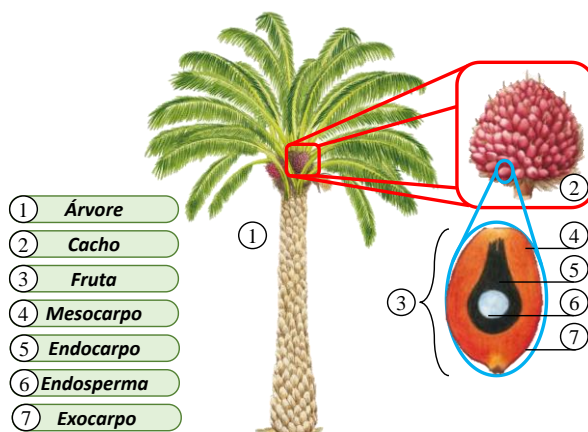


Figura 1. Partes da árvore de *Elaeis guineensis*.

Fonte: “La palma aceitera, cultivo del futuro *Elaeis guineensis*”.

2.1.1 Origem

A origem da *Elaeis guineensis* aponta à África, especificamente a região leste, entre Guiné e o norte da Angola. Exploradores portugueses do litoral da Guiné, mencionaram a existência de árvores semelhantes à palma de óleo em 1434. Em 1508 já era reconhecida a presença da palma na Libéria, e o comércio do óleo de palma perto do rio Forcados em Nigéria. Tempo depois, os viajantes portugueses, holandeses e ingleses falavam de vinho de palma e óleo de palma nessa região (VERHEYE, 2010).

A produção de óleo de palma na América Latina começou na década de 1980, tendo um crescimento constante na plantação da palma de *Elaeis guineensis* em Colômbia, junto com Equador e Brasil, tendo registros da introdução da planta a partir do século XV a qual coincide com o início do tráfico de escravos entre África e o Brasil (CEPLAC – COMISSÃO EXECUTIVA DO PLANO DA LAVOURA CACAUEIRA, 2008). O aumento dos cultivos da América do Sul é promovido pelas empresas particulares com a finalidade de desenvolver a indústria de óleo vegetal, principalmente para os mercados de produtos comestíveis e exportações (PACHECO, 2012).

2.1.2 Produção da palma de óleo (*Elaeis guineensis*)

A palma de óleo (*Elaeis guineensis*) é uma planta tropical que é cultivada principalmente para a produção industrial de óleo vegetal, sendo favorável seu cultivo em regiões tropicais, com chuvas frequentes e baixa altura em relação ao nível do mar. As árvores requerem que o solo seja profundo, temperatura relativamente alta e estável junto com umidade contínua ao longo do ano (VERHEYE, 2010).

As sementes da palma de óleo são tipicamente criadas em estufas, por volta de um ano, antes de serem plantadas no exterior. A densidade das plantações está na faixa de 110 a 150 plantas por cada hectare (BASIRON, 2007).

A vida produtiva da palma começa após atingidos dois anos e meio desde a plantação da semente. Em relação à vida útil da planta, foi demonstrado pelo jardim botânico de Bogor na Indonésia, que está perto dos 120 anos, porém, as plantas são cortadas depois de 25 a 30 anos, para evitar um exagero na altura da planta, facilitando assim a coleta das frutas (WAHID; ABDULLAH; HENSON, 2005).

2.1.3 Botânica

A árvore de palma de óleo (*Elaeis guineensis*) é um membro da família *Palmae*, subfamília *Cocoideae* (que inclui também o coco), do gênero *Elaeis*. O gênero contém duas espécies principais, a *Elaeis guineensis* ou palma de óleo africana e *Elaeis melanococca* ou palma de óleo americana, se que esta última é só utilizada para hibridação (VERHEYE, 2010).

2.1.4 Classificação

Segundo Verheye (2010), a seguinte classificação está baseada na estrutura da fruta e no rendimento:

- Macrocaria: endocarpo 6-8 mm de espessura; a sua presença é notável na Serra Leoa e a região ocidental da Nigéria, sem valor comercial notável;
- Dura: endocarpo 2-8 mm de espessura; a porcentagem mássica está na faixa de 22-55% em relação à massa da fruta, pouco produtiva e bem adaptada a jardins de aldeias;
- Pisiferia: carente de endocarpo, amêndoa com formato esférico semelhante à ervilha, de pouco valor comercial, por sua baixa produtividade de fruta,

mas é utilizada para o cruzamento com espécies que são comercialmente viáveis;

- Tenera: endocarpo entre 0,5-3 mm de espessura; a porcentagem mássica que corresponde ao endocarpo está na faixa de 1-32% em relação à massa da fruta; a Tenera é o resultado da hibridação das espécies Dura e Pisifera, com alto valor comercial.

2.2 Processo de produção de óleo de palma

Na figura 2 encontra-se resumido o processo de obtenção de óleo de palma (figura 2), sendo apresentado cada estágio, o qual começa na recepção da fruta e finaliza na obtenção do óleo e resíduos.

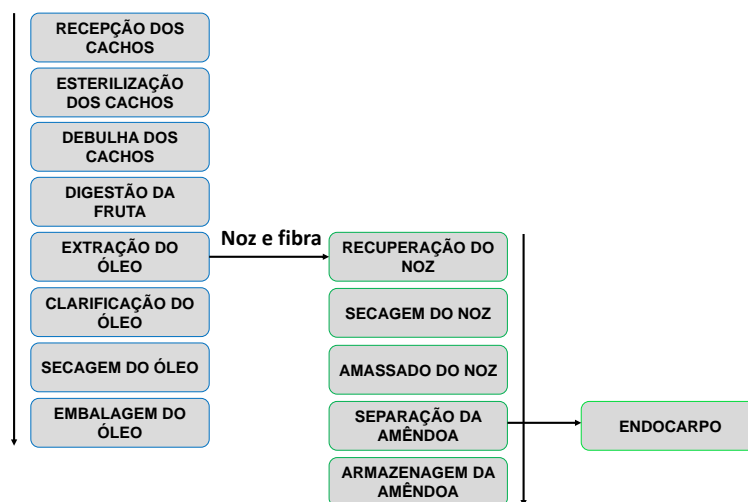


Figura 2. Sequência na produção de óleo de palma de *Elaeis guineensis*.

2.2.1 Recepção dos cachos e fruta solta

A fruta fresca chega dos cultivos como cachos ou fruta solta. A fruta é esvaziada em caixas de madeira as quais são levadas para balanças, realizando o controle da quantidade do material que ingressa na planta de tratamento. As instalações de maior tamanho utilizam pontes com balança acoplada para pesar a fruta diretamente, permanecendo dentro dos caminhões (MREMA, 2002).

2.2.2 Esterilização da fruta

A esterilização ou cozimento da fruta é um processo que requer alta temperatura para tratar a fruta solta. O processo normalmente é feito com água quente, sendo que os objetivos do tratamento são os seguintes:

- Destruir enzimas dispersivas de óleo e inibir a hidrólise e auto-oxidação;
- Contribuir na solidificação de proteínas, as quais sem o tratamento podem ser microscopicamente dispersadas. A solidificação das proteínas (coagulação) serve para que o óleo produzido tenha maior fluidez;
- Enfraquecer a estrutura da polpa, facilitando a remoção da estrutura fibrosa;
- Se o processo for feito com vapor de água a alta pressão, o calor gerado faz com que a umidade presente na fruta aumente seu volume; quando a pressão é reduzida, a contração da fruta faz com que a amêndoa seja separada da parede da casca, o que facilita o rompimento das cascas (MREMA, 2002).

2.2.3 Debulha (Remoção da fruta dos cachos)

A remoção da fruta dos cachos pode ser feita de forma manual ou mecânica. Quando é manual, ferramentas afiadas são utilizadas para remover tudo o que não seja parte da fruta. No sistema mecânico, um tambor com barras de metal rotativas é utilizado para a separação das frutas. O resíduo do processo é queimado e utilizado como combustível, e as cinzas são utilizadas como fertilizante para as plantações (MREMA, 2002).

2.2.4 Digestão da fruta

A digestão é o processo que libera o óleo presente na fruta por meio da ruptura das células oleaginosas (*oil-bearing*). O digestor comumente utilizado consiste em um vaso cilíndrico aquecido por vapor, junto com uma barra central com braços de agitação que tem rotação em conjunto. Por meio da rotação do aparelho a fruta é batida. O batimento ou digestão da fruta a alta temperatura favorece a redução da viscosidade do óleo e destrói a capa exterior da fruta (exocarpo). A contaminação com ferro é alta durante este estágio, o que coincide com o alto desgaste das peças de metal do equipamento de digestão. A contaminação com ferro aumenta o risco de oxidação, degradando o óleo durante a operação (MREMA, 2002).

2.2.5 Extração do óleo de palma

Existem duas formas para a extração do óleo presente no material produzido na digestão. O primeiro utiliza prensas mecânicas e é chamado de método seco. Neste método o óleo é obtido amassando a fruta, produzindo-se também: fibras, casca e água. O segundo é chamado de método úmido, o qual emprega água quente para a obtenção do óleo (MREMA, 2002).

2.3 Óleo de *Elaeis guineensis*: origem e situação regional local

A *Elaeis guineensis* é uma das plantas produtoras de óleo de semente com maior valor econômico por causa do alto rendimento por cacho de fruta, atingindo 6,000 kg por hectare para certas espécies (PÁDUA et al., 2013). O óleo de palma é de alta qualidade, sendo muito utilizado na indústria alimentícia, medicina e cosméticos (IBIAM; ANOSIKE, 2014). Além disso, por se tratar de óleo vegetal, ele pode ser empregado para a produção de biodiesel, por meio da mistura com petro-diesel ou por transesterificação (BENJUMEA; AGUDELO; AGUDELO, 2008).

Entre as culturas oleaginosas, a árvore de *Elaeis guineensis*, geradora da fruta produtora do óleo, utiliza 5,5% do solo destinado à plantações oleaginosas, mas produz 35% da gordura e óleo vegetal ao longo do globo (Figura 3).

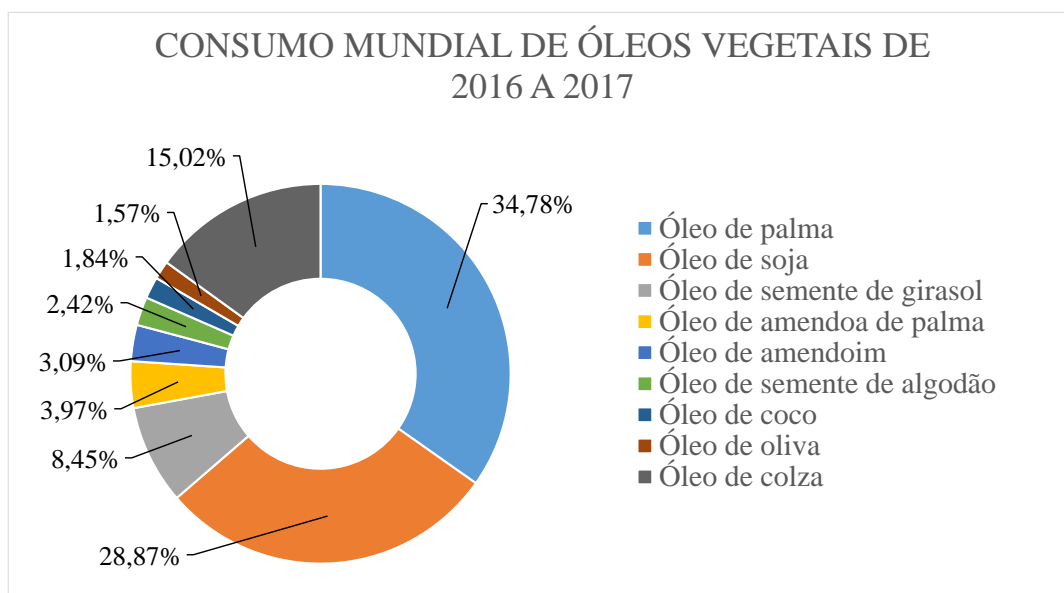


Figura 3. Comparação dos diferentes tipos de óleos vegetais consumidos mundialmente.
Fonte: (GLOBAL VEGETABLE OIL CONSUMPTION, 2017/18 | STATISTA, [s.d.]

2.3.1 Produção da fruta de *Elaeis guineensis* na América Latina

As plantações de palma de óleo no Brasil têm diversos benefícios, um deles é a alta produtividade de óleo por hectare, comparado com a capacidade produtiva da soja, o que conduz a uma menor demanda no solo, além de promover a não utilização de maquinaria agrícola, reduzindo a migração rural-urbana.

Na Figura 4 é apresentado o comportamento na produção da fruta de óleo de palma na Colômbia, Equador e Brasil. Observa-se que a produção para cada um dos países citados, para o ano 2014, foi 10 vezes superior em relação à quantidade produzida em 1980 [FAOSTAT*], mostrando o desenvolvimento da indústria do óleo de *Elaeis guineensis*. *(Food and Agriculture Organization of the United Nations).

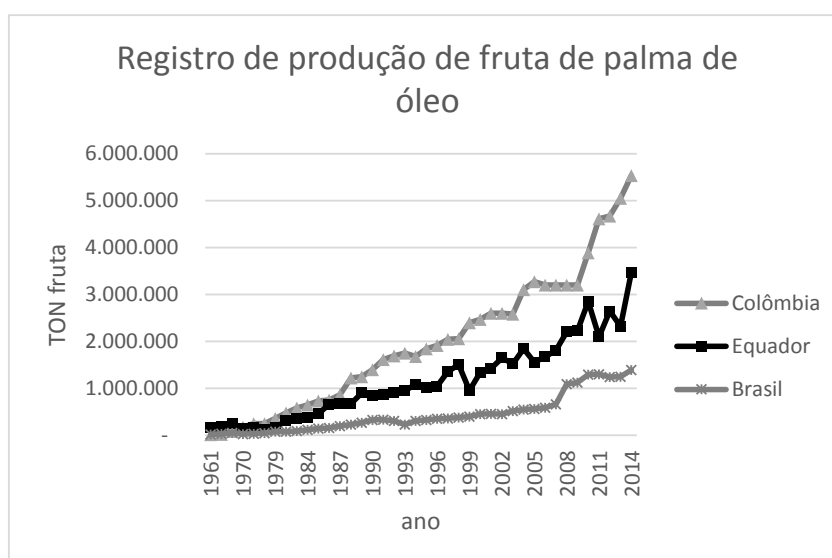


Figura 4. Histórico de produção da fruta de palma de óleo dos países com maior produção em América do Sul.

Fonte FAOSTAT.

Vale a pena destacar que a Colômbia é o país que tem quase a metade da produção atual da região (Figura 5). Embora a produção dos países anteriormente ditos seja uma quantidade apreciável, o volume da produção é pouco representativo para a produção mundial atual, destacando-se a alta produção de Indonésia e Malásia (Figura 5 b), com 126.648.128 ton e 96.066.760 ton, respectivamente.

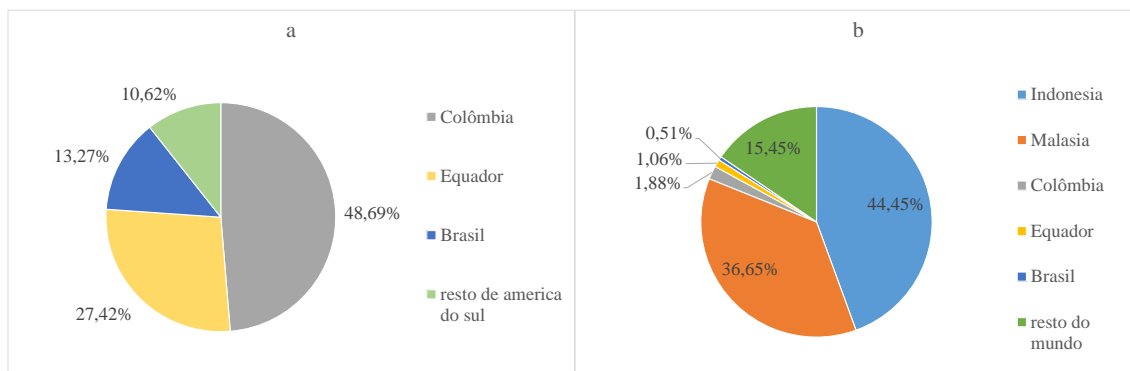


Figura 5. a) produção de fruta de *Elaeis guineensis* na América Latina e b) produção mundial de fruta de *Elaeis guineensis*.
Fonte: FAOSTAT

2.3.2 Produção sustentável de óleo de palma no Brasil

Com o objetivo de prevenir as críticas geradas pela produção de óleo de palma proveniente da *Elaeis guineensis*, o governo brasileiro lançou no estado do Pará, no início de maio de 2010, o programa de produção sustentável de óleo de palma. Algumas diretrizes do programa são “vedação de supressão, em todo o território nacional, de vegetação nativa para o plantio de palma” e a “vedação de licenciamento ambiental para indústrias que utilizem como insumo o óleo de palma cultivada em áreas não indicadas pelo zoneamento agroecológico” (ZAE). O ZAE do Dendê (nome utilizado no Brasil para se referir ao óleo de palma) estabelece 31,8 milhões de hectares na Amazônia e parte da costa brasileira, desde o sul da Bahia ao Rio de Janeiro, como regiões aptas para a cultura do dendê (GLASS, 2010). As informações anteriormente descritas concordam com as encontradas na base de dados da FAOSTAT (Figura 4), no intervalo de 2008 e 2011, a produção de fruta de palma de óleo teve um aumento notável, passando de 660 mil toneladas a 1300 mil toneladas.

2.3.2.1 Regiões produtoras de palma de óleo no Brasil

No ano de 2015 existiam 33 municípios produtores de óleo de palma na região nordeste do Pará (CARVALHO, 2015). A distribuição da cultura de *Elaeis guineensis* (Dendê) no Brasil é apresentada na Figura 6, revelando os dois grandes produtores de Palma de óleo no Brasil, sendo estes: Pará com 61,35% e Bahia aportando 38,56%, adicionalmente, os estados de Amazonas e Roraima aportam uma pequena parte, equivalente a 0,06% e 0,03%, respectivamente. Segundo *es.climate* (CLIMATE-DATA.ORG, 2018), o estado do Pará conta com clima tropical e regime pluviométrico

Equatorial, Monções e Savana ou chuva de verão. Entretanto, o estado da Bahia tem algumas regiões de clima tropical com regime pluviométrico Equatorial e Savana. As altas temperaturas e chuvas constantes faz com que essas duas regiões consigam manter a produção ao longo do ano (VERHEYE, 2010).

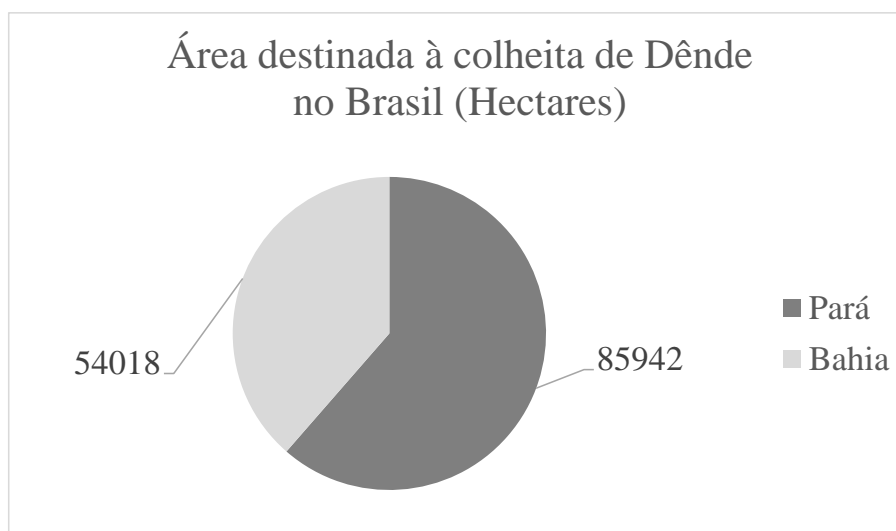


Figura 6. Área destinada à cultura de *Elaeis guineensis* no Brasil em 2015.
Fonte SIDRA, IBGE (sidra.ibge.gov.br/Tabela/1613#resultado).

2.3.3 Regiões produtoras de palma de óleo na Colômbia

Para o ano 2016 a área com a cultura de *Elaeis guineensis* foi de 512,076 hectares, as quais estão distribuídas da seguinte forma: a região leste com 40%; a região central com 32%; a região norte com 24%; e a região oeste com 4% restante. Da área cultivada descrita anteriormente, 113,029 hectares estão se desenvolvendo e as 399,048 restantes estão em produção (AMAYA, E. G. G., VILLABONA, M. V., DELGADO, 2017). Por se tratar de um país tropical, é fácil explicar a existência da cultura de *Elaeis guineensis*, em quase todas as regiões do país, por causa da alta temperatura e umidade relativamente altas que são mantidas ao longo do ano (VERHEYE, 2010). Na Figura 7 é apresentada a relação de área cultivada (hectares) de *Elaeis guineensis* com os principais produtores de palma na Colômbia, na qual destaca-se a alta participação do estado chamado Meta, localizado na região leste, representando 30% da produção para o ano 2011 (FEDEPALMA, 2011).

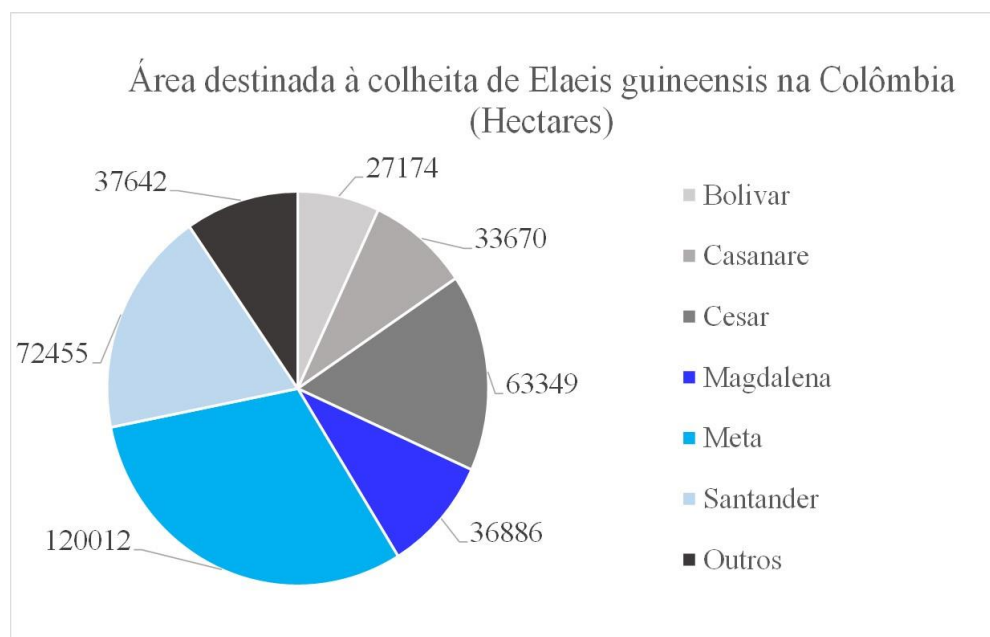


Figura 7. Área destinada à cultura de *Elaeis guineensis* na Colômbia em 2011.
Fonte censo 2011 FEDEPALMA

2.4 Endocarpo de *Elaeis guineensis*

Segundo Yusoff (2006) a porcentagem em massa que corresponde ao endocarpo é 30% em relação à fruta, que, junto com a informação fornecida pela FAOSTAT, é possível afirmar que a produção de endocarpo de *Elaeis guineensis* para o ano 2014 foi de 38.005.238, 1.659.569, 1.040.553 e 418.162 toneladas, as quais pertencem à Indonésia, Colômbia, Equador e Brasil, respectivamente.

Atualmente o endocarpo é utilizado como combustível no sistema de calor e potência, para produzir vapor, que é utilizado no processo de extração nas plantas extratoras (LOH, 2017; WU et al., 2017), material de recapeamento de trilhas perto das regiões cultivadas (SULAIMAN et al., 2011; YUSOFF, 2006) e componente de concreto (KHANKHAJE et al., 2017; OKAFOR, 1988).

A alta quantidade de endocarpo produz um alto interesse no aproveitamento desse material em diferentes setores industriais; é por isso que diversos estudos estão sendo executados. Alguns exemplos são encontrados em sistemas de resfriamento de carros (ABDULLAH; TAN; LIM, 2011); adsorção de metano (ARAMI-NIYA et al., 2012); controle de poluentes gasosos (LUA; GUO, 2000; SUMATHI et al., 2010); tratamento de efluentes das plantas processadoras de óleo de palma (NGARMKAM; SIRISATHITKUL; PHALAKORNKULE, 2011); remoção de azul de metileno de efluentes (TAN; AHMAD; HAMEED, 2008a), além de outras aplicações.

Com a intenção de apresentar uma forma prática de aproveitamento do endocarpo de *Elaeis guineensis* no tratamento de gases poluentes, escolheu-se o tratamento de CO₂, por causa de ser um dos gases produzidos em diferentes atividades industriais dos humanos, tendo este gás a maior participação na intensificação do efeito estufa na atmosfera (Victor et al., 2014).

2.5 Produção de dióxido de carbono

As altas quantidades de dióxido de carbono produzidos e lançados à atmosfera chama a atenção dos pesquisadores no desenvolvimento de metodologias e equipamentos com a capacidade de reduzir, capturar, converter ou reciclar essas altas quantidades de CO₂ produzidos pelos processos industriais. Nesta seção são apresentadas algumas metodologias existentes para o tratamento de CO₂, com ênfase especialmente no tratamento pela técnica de adsorção.

De acordo com a EPA (United States Environmental Protection Agency) o dióxido de carbono é o principal gás de efeito estufa emitido pela atividade humana. O dióxido de carbono está presente de forma natural como parte do ciclo do carbono da terra. As atividades desenvolvidas pelos humanos estão alterando o ciclo natural do dióxido de carbono, acrescentado a quantidade presente na atmosfera, o que influencia a habilidade da natureza para tratar as altas quantidades de CO₂ e remove-lo da atmosfera (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY | US EPA, 2017).

Além do dióxido de carbono, existem mais outros gases que intensificam o efeito estufa, tais como, metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), perfluorocarbonos (PFCs), hidrofluorocarbonos (HFCs) e hexafluoreto de enxofre (SF₆). As principais indústrias que produzem gases de efeito estufa são as de energia (34%, principalmente CO₂, produto da utilização de combustíveis fósseis), junto com a agricultura, silvicultura e uso da terra (24%, principalmente CH₄ e N₂O). Segundo Victor et al., (2014), os gases de efeito estufa com mais alto teor na atmosfera são dióxido de carbono (76%) e metano (16%), além de óxido de nitrogênio (6%) e os gases fluorados (2%), os quais estão presentes em uma quantidade menor.

Na Figura 8 mostra a produção per capita de CO₂ em toneladas métricas, indicando que países altamente desenvolvidos têm produção de dióxido de carbono acima da média mundial, porém, isto não quer dizer que a quantidade produzida por países que estão abaixo da média não seja alarmante (Ex: Colômbia, Brasil e Equador). Os dados

apresentados na Figura 8 correspondem à produção de CO₂ pela queima de combustíveis fósseis e manufatura de cimento, incluindo o dióxido de carbono produzido durante o consumo de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos junto com queima de gases residuais (THE WORLDBANK).

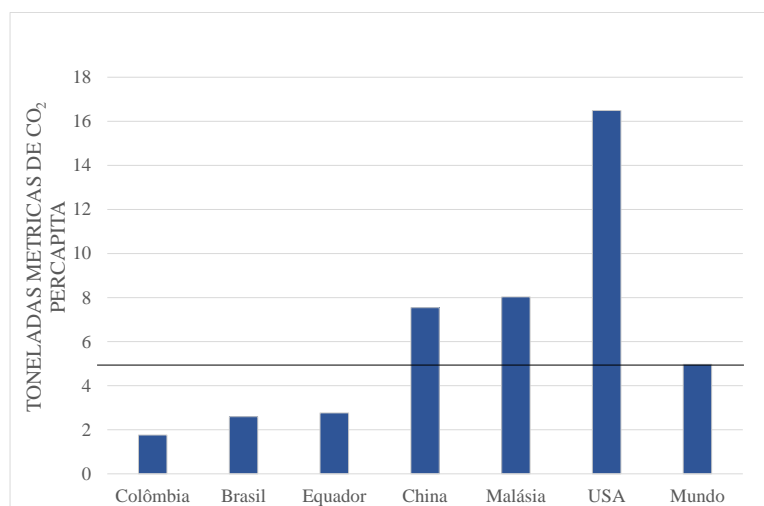


Figura 8. Toneladas métricas de dióxido de carbono produzidas no ano 2014.
Fonte data.worldbank.org.

2.5.1 Separação de CO₂ em plantas de energia

Existem três cenários nos quais o dióxido de carbono pode ser separado em plantas de energia, pré-combustão, pós-combustão e combustão *oxy-fuel* (CREAMER; GAO, 2015).

2.5.1.1 Pré-combustão

A captura pela metodologia de pré-combustão envolve um combustível reativo com oxigênio ou ar e/ou vapor para fornecer principalmente um “gás de síntese” (*syngas*) ou “gás combustível” composto principalmente por monóxido de carbono e hidrogênio. O monóxido de carbono reage com o vapor em um reator catalítico, chamado de convertedor do tipo *shift*, para fornecer CO₂ e mais hidrogênio. O dióxido de carbono é separado, resultando em um combustível rico em hidrogênio, que pode ser utilizado em muitas aplicações, como caldeiras, fornos, turbinas de gás, motores e células a combustível (JANSEN et al., 2015). Uma das técnicas utilizadas para a remoção do CO₂ no processo é por meio de troca de água doce-gás e separação bruta de CO₂ utilizando um solvente físico, fornecendo uma eficiência de captura entre 80 e 85% (DAMEN et al., 2011).

2.5.1.2 Pós-combustão

Antes da captura de CO₂ utilizando o método da pós-combustão, combustíveis fósseis são convertidos em energia. A maior dificuldade encontra-se na separação de CO₂ em baixas concentrações, produto da combustão em excesso de ar. Algumas das técnicas propostas para o tratamento de CO₂ após a combustão são: absorção química; separação com membranas; tecnologia de *Ca-looping*; fracionamento criogênico; e adsorção, sendo a última o interesse deste estudo e discutida em seções posteriores (WANG et al., 2017).

2.5.1.3 Oxy-fuel

A combustão pelo mecanismo de *Oxy-fuel* é baseado na queima de combustível na presença de oxigênio em lugar de ar. Para isso, o ar é previamente tratado em uma unidade de separação de ar, sendo separados em nitrogênio e oxigênio de alta pureza. Após a separação, o oxigênio é misturado com o gás de combustão em quantidades suficientes para manter a temperatura adiabática da chama dentro de um nível razoável dentro do queimador, mantendo além, o volume do nitrogênio ausente. É assim como a combustão é mantida sem presença de nitrogênio, produzindo gás de combustão rico em CO₂ e vapor, sendo que o CO₂ pode ser facilmente dissociado por processo de resfriamento utilizando seguidamente separação criogênica (BUENO; ALHAJAJ; ZAHRA, 2017).

2.6 Adsorção

Quando uma estrutura porosa se encontra exposta a um gás (com pressão definida) em um espaço fechado, o material sólido começa adsorver o gás, trazendo como consequência o aumento de massa na estrutura porosa, por causa da adesão das moléculas de gás à superfície do material poroso; o processo continua até atingir o equilíbrio entre o gás e a superfície do sólido, às condições específicas de pressão e temperatura. Nesse tipo de sistema interagem o sólido da estrutura porosa que é tecnicamente conhecido como adsorvente e a substância que é retida na superfície do sólido, no caso o gás é chamado adsorvato (GREGG; SING, 1982).

Dependendo da energia de interação entre o adsorvente e o adsorvato o fenômeno de adsorção será denominado como fisissorção ou quimissorção. A fisissorção ocorre quando um gás adsorvável entra em contato com a superfície de um sólido e as forças responsáveis pela adesão são da mesma magnitude que as energias responsáveis pela não idealidade dos gases e a condensação de vapores (SING, 1985); a interação entre o

adsorvato e o adsorvente consiste na interação de forças moleculares, como dipolos permanentes, dipolos induzidos e efeitos eletrostáticos de quadrupolo, sendo essas interações conhecidas também como forças de Van der Waals (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). Em alguns casos a quimissorção existe quando a camada adsorvida é ligada de forma irreversível à superfície do adsorvente (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006), o que faz com que as moléculas de adsorvato estejam fortemente ligadas à superfície, sendo submetidas a reações na superfície; quando o processo de dessorção ocorre, as propriedades do adsorvente podem ser alteradas por causa da interação química com o adsorvato (KELLER; STAUDT, 2005).

2.6.1 Separação por adsorção

A separação pode ser definida como um processo que transforma uma mistura de substâncias em dois ou mais produtos, que são diferentes um dos outros na sua composição (KING, 1980). O processo é difícil de atingir por se tratar do processo oposto à mistura, que é, de fato, um processo favorecido pela segunda lei da termodinâmica (YANG, 2003). Alguns dos processos de separação são executados com ajuda de um agente de separação, geralmente, é o responsável pela formação de um segundo composto com composição diferente (KING, 1980). O material utilizado na técnica de separação por adsorção é chamado adsorvente; é por isso que a qualidade da separação em um processo específico é estabelecido pela qualidade do adsorvente e compatibilidade com o adsorvato.

O processo de separação acontece de três formas diferentes: estérico; equilíbrio e mecanismos cinéticos. No mecanismo estérico de separação, o sólido contém poros com dimensões específicas que permitem a entrada de moléculas menores enquanto as de maior tamanho são excluídas. O mecanismo de equilíbrio é baseado na capacidade do sólido em interagir com diferentes espécies em diferentes espaços, o que faz com que as moléculas de adsorvato sejam removidas preferencialmente pelo sólido, o que dependerá da afinidade adsorvato-adsorvente. Finalmente, o mecanismo cinético está baseado nas diferentes velocidades de difusão das diferentes espécies dentro dos poros; é assim que controlando o tempo que a mistura é exposta ao adsorvente a seletividade é atingida (DO, 1998).

2.6.2 Adsorventes

Não é suficiente ter um material adsorvente para remover uma espécie desejada de uma mistura, pois o material tem que ter uma capacidade de adsorção mínima, junto com uma cinética relativamente rápida, que consiga adsorver as partículas de adsorvato de maneira rápida, as duas características tem que estar presentes em conjunto. Não é desejável ter um material com alta capacidade de adsorção e com cinética deficiente, ou caso contrário, um material com cinética rápida mas com pouca capacidade adsorvativa. Assim, se um material apresenta características como as ditas anteriormente, qualquer projeto que utilize esse tipo de material será pouco eficiente ou impossível de realizar por motivos financeiros. O anteriormente exposto sugere a utilização de materiais com alta capacidade adsorvativa, além de rápida cinética. Para atingir essas duas condições o material tem que: (a) ter alta área específica; e (b) interconexão entre os poros para o transporte das moléculas ao interior da estrutura porosa (DO, 1998). Todavia, se essas duas condições são satisfeitas, não é garantido que a interação adsorvato-adsorvente será satisfatória.

Na atualidade existem cinco tipos de adsorventes que dominam o uso comercial dos processos de adsorção: carbono ativado; zeolitas, sílica gel; alumina ativada; e adsorventes poliméricos (DENG, 2006). Sendo destacado o carbono ativado como material adsorvente por causa da aplicabilidade dessa tecnologia no aproveitamento de resíduos de biomassa como é o caso do endocarpo de *Elaeis guineensis*.

2.6.3 Carbono ativado

Um carbono ativado pode ser considerado como um espaço molecular contido dentro de uma rede de três dimensões de átomos de carbono, arrumados em camadas compostas por estruturas em forma de anéis que estão ligados entre si de forma não organizada, formando labirintos de átomos de carbono; alguns destes em forma de estruturas hexagonais ou encontram-se, também, como átomos de carbono individuais ligados muito próximo uns dos outros, mas não se encontram empacotados, o que faz com que o espaço entre cada átomo crie caminhos em três dimensões, interconectados, formando os labirintos descritos anteriormente.

As dimensões do meio poroso são de tamanhos moleculares (0,5 nm), o que submete a qualquer molécula que entra na estrutura porosa a intensas forças dispersivas geradas pelos átomos de carbono, as quais são as responsáveis pela adesão das moléculas

de adsorvato na superfície, fenômeno que é relacionado com a fisissorção de gases (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

2.6.4 *Propriedades associadas ao carbono ativado*

2.6.4.1 *Porosidade*

É definida como o espaço não ocupado pelo material sólido. A quantificação dessa propriedade dependerá do método utilizado para estabelecer a porosidade junto com as condições do teste. Usualmente o volume poroso é relacionado com o volume dos poros conectados, mas devem incluir também aqueles poros que não estejam conectados entre si. Segundo Robens (1999), um poro existe quando sua profundidade é maior do que o diâmetro, se não for satisfeita essa condição, esse tipo de deformidade pode ser considerado como rugosidade do material.

Segundo a IUPAC (THOMMES et al., 2015), os poros são classificados segundo o diâmetro do poro sendo a menor das dimensões da irregularidade analisada. A classificação corresponde a três categorias: macroporo (diâmetro > 50 nm); mesoporo (2 nm < diâmetro < 50 nm); e microporos (diâmetro < 2 nm). As três classificações podem ser compreendidas da forma em que os poros adsorvem diferentes tipos de gases como nitrogênio, argônio e criptônio a temperatura de ebulição (THOMMES et al., 2015). As moléculas de nitrogênio são adsorvidas por meio de diferentes mecanismos, os quais são definidos como adsorção multicamada, condensação capilar e enchimento de microporos, sendo que a ordem respectiva é macroporos, mesoporos e microporos (YASUDA et al., 2003).

A relação a temperatura constante entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio do adsorvato é conhecida como isoterma de adsorção, relação que é utilizada para estabelecer e quantificar os tipos de poros que compõem o adsorvato junto com a determinação da área específica do material. A forma em que a pressão é relacionada depende de se a adsorção é executada a temperatura menor ou maior da temperatura crítica do adsorvato. Quando a temperatura de adsorção é inferior à temperatura crítica, é utilizada a pressão relativa p/p_o , sendo p a pressão de equilíbrio e p_o a pressão de equilíbrio de vapor a temperatura de adsorção. Quando a temperatura for superior à temperatura crítica do adsorvato, e que não há condensação (p_o não existe), é utilizada unicamente a

pressão de equilíbrio. No caso do nitrogênio a 77 K é utilizada a relação p/p_0 por se tratar da temperatura inferior a temperatura crítica (THOMMES et al., 2015).

2.6.4.2 *Área específica*

Grandes áreas específicas permitem altas capacidades de adsorção, porém, na hora da fabricação de matérias adsorventes tem que ser levado em conta que a capacidade adsorptiva não depende somente da área específica, mas também de outras propriedades, o que faz com que o foco na síntese seja maximizar a área específica, mas mantendo as outras propriedades como distribuição de tamanho de poros em uma faixa ótima para o sistema de adsorção desejado (SUZUKI, 1990).

2.6.4.3 *Grupos funcionais superficiais*

Além de conter estruturas de carbono, os carvões ativados também possuem outros elementos, conhecidos como heteroátomos, nos quais estão presentes o hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Hidrogênio é ligado a átomos de borda, mas o oxigênio, nitrogênio e enxofre podem-se ligar tanto a camadas de grafeno como circundar as camadas de grafeno. A presença dos heteroátomos altera de diferentes formas as propriedades do carbono, porém, a maior influência é gerada pelo oxigênio, especialmente o oxigênio ligado às bordas (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). A presença dos heteroátomos é o fator responsável pela presença de vários grupos funcionais, os quais podem ser de natureza ácida ou básica (GUO; LUA, 2000).

Os diferentes tipos de grupos funcionais de oxigênio encontrados na superfície de carvões contem momentos dipolo atribuídos à eletronegatividade dos átomos de oxigênio, os quais alteram a resposta das isotermas de adsorção de adsorvatos polares. Esse efeito é importante para sistemas de adsorção em fase líquida, soluções aquosas por exemplo, nas quais as moléculas de água são adsorvidas competitivamente nos sítios com complexos de oxigênio (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

2.6.5 *Quantificação da adsorção de CO₂ em materiais adsorventes*

Existem duas técnicas reportadas na literatura em relação à quantificação da capacidade de adsorção de CO₂ num material adsorvente de forma prática. Uma delas é a adsorção de CO₂ numa coluna de adsorção, na qual as curvas de ruptura são medidas, utilizando cromatografia gasosa para a quantificação dos gases na saída (LEE et al.,

2013). A segunda técnica utiliza um equipamento termogravimétrico no qual uma pequena quantidade de amostra (25 mg aproximadamente) é utilizada no teste, sendo que essa quantidade corresponde a uma fração do material necessário para a execução do teste na coluna de adsorção, o que faz vantajoso utilizar a técnica termogravimétrica para a execução do teste.

O princípio físico do método termogravimétrico é baseado na quantificação do aumento de massa em relação ao tempo, mantendo a temperatura e vazão de gás de interesse constante, supondo que qualquer aumento de massa corresponde à adsorção de compostos presentes na fase gasosa, em que o tipo de composto que será adsorvido pelo material dependerá da afinidade entre o adsorvato e adsorvente. Isto deixa em evidencia a principal desvantagem deste método, sendo impossível saber que composto encontra-se adsorvido no material poroso, porém, a análise é confiável se é realizado um análise adicional no qual seja estabelecido qual dos componentes presentes dentro de uma mistura tem maior afinidade com o adsorvente. Entre esse tipo de análise encontra-se a cromatografia gasosa e o uso do equipamento termogravimétrico para a quantificação da adsorção de gases encontra-se reportada por diferentes autores, sendo utilizada para diferentes sistemas adsorvato-adsorvente (CAGLAYAN; AKSOYLU, 2013; THU et al., 2014).

2.6.6 Cinética de adsorção

A cinética da adsorção fornece uma qualificação do tipo de fenômeno que acontece durante o processo que envolve a interação entre o adsorvato e adsorvente. Adicionalmente, consegue estabelecer o tempo necessário para completar o processo de adsorção (SINGH; KUMAR, 2016). Estudos anteriores avaliaram a cinética de adsorção em sistemas sólido-gás, comparando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula (RASHIDI; YUSUP; HON, 2013).

A equação cinética de **pseudo-primeira ordem** proposta por Lagergren em 1898 (HO, 2004), estabelece que a velocidade de adsorção obedece à relação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad 1$$

Sendo que: q_e e q_t (mg/g), são as capacidades de adsorção no equilíbrio e em um tempo específico t , respectivamente, k (min^{-1}) é a velocidade específica de adsorção de pseudo-primeira ordem.

A Equação (1) é integrada com as condições de contorno $t=0$ a $t=t$, e $q_t=0$ a $q_t=q_t$, obtendo

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = kt \quad 2$$

ou

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - kt \quad 3$$

Para a estimação dos parâmetros cinéticos utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem é realizado um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em relação ao tempo (RASHIDI; YUSUP; HON, 2013).

A aplicação da equação de **pseudo-segunda ordem** encontra-se baseada na suposição que a velocidade de sorção encontra-se limitada pela velocidade de difusão das partículas de sorvato nos poros do adsorvente. A exatidão dos resultados obtidos pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem depende altamente de quão perto o sistema encontra-se do equilíbrio (PLAZINSKI; DZIUBA; RUDZINSKI, 2013). Uma das particularidades do modelo é o tipo de interação existente entre o sorvato e o sorvente, existindo interação das forças de valência, as quais compartilham ou trocam íons, o que é um sinônimo de quimissorção, o que faz que a velocidade de adsorção seja dependente das quantidades de íons sobre a superfície do adsorvente e os íons que sejam adsorvidos no equilíbrio (HO, 2006), as Equações (4) e (5) definem a adsorção pelo modelo de pseudo-segunda ordem, como:

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k[(P)_0 - (P)_t]^2 \quad 4$$

ou

$$\frac{d(HP)_t}{dt} = k[(HP)_0 - (HP)_t]^2 \quad 5$$

Nas quais $(P)_t$ e $(HP)_t$ são os números de sítios ativos ocupados no material adsorvente no tempo t , $(P)_0$ e $(HP)_0$ são os sítios de equilíbrio disponíveis no adsorvente. As equações de velocidade podem ser escritas assim:

$$\frac{dq_t}{dt} = k[q_e - q_t]^2 \quad 6$$

Na qual k é a velocidade específica de adsorção de pseudo-segunda ordem (g/mg min), q_e é a quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio (mg/g), e q_t é a quantidade de íons adsorvidos na superfície do adsorvente em tempo t (mg/g).

Separando as variáveis da Equação (6), resulta:

$$\frac{dq_t}{[q_e - q_t]^2} = kdt \quad 7$$

Fazendo a integral para as condições de contorno $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t=q_t$, é encontrado

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt} \quad 8$$

A Equação (8) pode ser reorganizada para obter:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad 9$$

A qual tem o formato linear

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad 10$$

Para obter os dados cinéticos baseado na equação de pseudo-segunda ordem é necessário realizar um gráfico de t/q_t em relação ao tempo (SINGH; KUMAR, 2016).

O modelo de **difusão intrapartícula** é baseado nas seguintes suposições: a) a concentração inicial de adsorvato é uniforme e equivale a zero na partícula de adsorvente quando o tempo é zero; b) a difusão é radial, sem variação na concentração em direção angular; c) a resistência externa à transferência de massa é significativa só para o começo da difusão (KOUMANOVA; PEEVA; ALLEN, 2003). A equação que representa a difusão intrapartícula é:

$$q_t = kt^{0,5} + C \quad 11$$

Os valores cinéticos obtidos do modelo de difusão intrapartícula são obtidos a partir do gráfico de q_t em relação à raiz do tempo.

Os valores da capacidade de adsorção calculados a partir do modelo cinético com melhor ajuste aos dados experimentais, foram comparados com os valores de capacidade de adsorção experimental, utilizando a equação de erro relativo (12), na qual q_{iexp} é o valor

de CO₂ adsorvido no tempo i obtido a partir do experimento e q_{imod} , corresponde ao valor de CO₂ adsorvido no tempo i calculado com o modelo cinético (SINGH; KUMAR, 2015).

$$Erro\ relativo\ (\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{iexp} - q_{imod}}{q_{iexp}} \right| \quad 12$$

2.6.7 Termodinâmica de adsorção

Segundo Tóth (2002) existem reportados na literatura mais de 100 equações para isotermas de adsorção as quais foram obtidas em base a diferentes considerações físicas, matemáticas e experimentais. Algumas das considerações realizadas na elaboração desses modelos envolvem o tipo de sistema de adsorção, sólido/gás, sólido/líquido e líquido/gás, isto porque cada um desses sistemas tem diferentes propriedades e interagem de maneiras diferentes, o que leva a diferentes considerações matemáticas. Apesar da existência dessa grande quantidade de modelos disponíveis para a estimação das isotermas de adsorção, todas contêm a mesma base termodinâmica, o que faz possível realizar um tratamento matemático comum para a estimação dos parâmetros termodinâmicos no caso da fisissorção.

Diferentes autores (HAUCHHUM; MAHANTA, 2014; MAHMOODI, 2011; RASHIDI; YUSUP; BORHAN, 2016; ZHAO et al., 2015) reportaram, para diferentes sistemas de adsorção gás/sólido e líquido/sólido, o uso da equação de Van't Hoff como ferramenta matemática para o cálculo da entalpia de adsorção, sendo necessário o uso dos dados calculados a partir da cinética de adsorção, capacidade de adsorção no equilíbrio e a temperatura de execução do teste de adsorção. Adicionalmente, é importante a execução de diferentes testes de adsorção, em diferentes temperaturas, isto porque a obtenção dos dados é realizada por meio da linearização da equação de Van't Hoff:

$$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad 13$$

2.7 ESTUDOS PREVIOS COM ENDOCARPO DE *Elaeis Guineensis*

Arami-Niya et al. (2012) ativaram física e quimicamente o material *in natura* utilizando dióxido de carbono e ácido fosfórico, respectivamente. Realizou-se a caracterização textural do material com fisissorção de nitrogênio a 77 K e o material produzido foi utilizado para a adsorção de metano, sendo otimizada pela metodologia de superfície de resposta. As variáveis de entrada foram temperatura de ativação física, relação de impregnação química e tempo de ativação física. Encontraram que as condições ótimas de síntese foram observadas/encontradas para temperatura de ativação física de 855 °C, relação de impregnação química 9,42 g/g endocarpo, 135 min de ativação física, fornecendo área específica de 642 m²/g e valor médio tamanho de poro de 1,766 nm.

Hoseinzadeh Hesas et al. (2013) fizeram a pirólise com método convencional e micro-ondas, com ativação adicional utilizando cloreto de zinco. Caracterizaram o material produzido por espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, fisissorção de nitrogênio a 77 K e análise elementar. Não foram apresentados resultados de aplicação. Os resultados mostraram diferença nas características dos materiais produzidos pelas diferentes técnicas de tratamento térmico, encontrando que o método de micro-ondas forneceu menor faixa de micro e mesoporos.

Hidayu; Muda (2016) sintetizaram materiais adsorventes com ativação física e química com vapor de água e cloreto de zinco, respectivamente, seguidamente os materiais foram impregnados com óxidos metálicos. Os materiais produzidos foram caracterizados com difração de raios X, fisissorção de nitrogênio a 77 K, análise termogravimétrica e análise elementar. Os materiais produzidos foram aplicados na Adsorção de CO₂ em unidade PSA (*Pressure Swing Adsorption*). Observou-se que a ativação química do endocarpo de *Elaeis guineensis* aumentou a área específica, o que não aconteceu com a casca de coco.

Shafeeyan et al. (2015) ativaram o material quimicamente utilizando amônia como produto químico. A caracterização mais destacada no trabalho foi a fisissorção de nitrogênio a 77 K. Os materiais produzidos foram utilizados para a adsorção de CO₂ no carbono com e sem tratamento com amônia. Os resultados mostraram que o carbono tratado com amônia teve maior adsorção de CO₂ em baixas pressões parciais. A

quimissorção é o mecanismo que rege a adsorção no sistema CO₂/carbono ativado tratado com amônia, comportamento estabelecido pelo calor isostérico de adsorção.

Jamari; Howse (2012) realizaram o processo de pirólise pela técnica hidrotérmica em reator batelada. As amostras resultantes foram caracterizadas com espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e análise elementar, sendo que os líquidos e gases de pirólise foram caracterizados com cromatografia gasosa. Os materiais resultantes não foram aplicados em nenhum tipo de processo. Os autores concluíram que a pureza do material é aumentada com a técnica de hidropirólise. Além disso, estabeleceram que a produção de materiais voláteis durante o processo hidrotérmico indica que são requeridos vários estágios para obter produtos ricos em carbono.

Nizamuddin et al. (2016) utilizaram a técnica de hidropirólise para a obtenção de carbono ativado em reator batelada. As amostras obtidas foram caracterizadas com espectroscopia no infravermelho, fisissorção de nitrogênio a 77 K, análise elementar e propriedades dielétricas. Os materiais produzidos não foram utilizados em aplicações práticas pois o foco esteve no aumento do “hidrochar” produzidos. Os resultados mostraram que a área específica e tamanho de poro aumentaram com o tempo de reação da hidropirólise. As condições de síntese foram otimizadas para maximizar a produção de “hidrochar”, fornecendo como resultado o rendimento em “hidrochar” equivalente a 86,13%.

Lee et al. (2013) fizeram o tratamento do endocarpo de *Elaeis guineensis* com solução de aminas (não é definido se teve ativação térmica adicional). As amostras obtidas foram caracterizadas principalmente com fisissorção de nitrogênio a 77 K. A aplicação que deram ao material obtido foi em ciclos de adsorção e dessorção de CO₂ em coluna. Foi observada uma saturação rápida com CO₂ no carbono ativado sem tratamento com aminas. O efeito da impregnação com aminas sobre o carbono ativado reduziu a área específica, porém, aumentou a capacidade adsortiva de 37,10 mg/g para 64,00 mg/g. O aumento é justificado pela quimissorção do CO₂ no carbono tratado com aminas.

Foo; Hameed (2012) trataram quimicamente o precursor com KOH após a pirólise do material e ativação dos carvões impregnados com tratamento micro-ondas. As amostras resultantes foram caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho e fisissorção de nitrogênio. A aplicação dada aos produtos do trabalho foi na adsorção de azul de metileno. Foi demonstrado que a ativação do material tratado com

KOH e ativado com micro-ondas aumentou a área específica e volume poroso. Verificou-se que os modelos de Thomas e Yoon-Nelson forneceram um ótimo ajuste na predição dos resultados, além de se ajustar à resposta no aumento da escala do experimento.

No trabalho de Mubarak et al. (2014) o endocarpo foi impregnado com cloreto de ferro hexahidratado, em diferentes proporções, e o processo de ativação térmica foi feito em equipamento micro-ondas. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, e fisissorção de nitrogênio a 77 K. O material produzido foi utilizado na remoção de azul de metileno em soluções aquosas, determinando a capacidade adsorptiva do material. Foi observado que o material produzido conseguiu remover 99,9% do azul de metileno presente na solução aquosa, atingindo 265,00 mg/g de capacidade adsorptiva. Adicionalmente é concluído que o alto desempenho do “bio-char” magnético é causado pela alta área específica e alta porosidade.

Hussaro (2014) fez a impregnação, após processo de pirólise, com Na_2CO_3 e ZnCl_2 em diferentes proporções. Após o tratamento químico, os materiais foram tratados termicamente novamente. Os materiais produzidos foram caracterizados por fisissorção de nitrogênio a 77 K, e análise elementar, os gases produzidos na pirólise foram caracterizados com cromatografia gasosa. Umidade, materiais voláteis e cinzas também foram quantificados. Os materiais produzidos foram testados na adsorção de H_2S utilizando o esquema de adsorção em coluna. O autor concluiu que, o material gerado esta ao nível de produtos comerciais em relação às propriedades físicas. O tratamento químico com melhores resultados para a adsorção de H_2S foi aquele que utilizou o Na_2CO_3 .

Hamad (2014) realizou a lavagem do material *in natura* com água destilada aquecida. Após a secagem, os endocarpos foram tratados quimicamente com Na_2CO_3 . Ativação térmica foi realizada utilizando atmosfera inerte (N_2) e oxidante (CO_2). Espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e fisissorção de nitrogênio foram as caracterizações realizadas nos materiais produzidos. O produto da síntese foi utilizado para a adsorção de 3-clorofenol de solução aquosa. O autor concluiu que a aplicação dos produtos obtidos é viável tecnicamente para a remoção de 3-clorofenol (93,6% de remoção). Os modelos de isotermas que se ajustaram à adsorção de 3-clorofenol foram Langmuir, Temkin e Freundlich.

Rashidi; Yusup (2017) fizeram a ativação em um estágio só com dióxido de carbono, em reator tubular horizontal. Caracterizaram as amostras com microscopia eletrônica de varredura, fisissorção de nitrogênio a 77 K, análise termogravimétrica e análise elementar. Foram feitos testes de adsorção de CO₂ puro nos materiais obtidos e o desempenho é comparado com carbono ativado comercial. Foi verificado que o processo de adsorção é exotérmico e do tipo fisissorção, além disso, observou-se que o material tem capacidade adsorção adequada (2,13 mmol/g) de CO₂.

Jais et al. (2016) realizaram a incorporação de nano-magnetita e lântanio (separadamente) pelo método de impregnação úmida hidrotérmica de Fe₂SO₄•7H₂O, adicionando NaOH para induzir a precipitação do ferro na forma de hidróxido. A impregnação com lântanio foi similar, acrescentando o estágio de calcinação no processo. Os materiais sintetizados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, fisissorção de nitrogênio e ponto de carga zero. Os materiais sintetizados foram utilizados para a remoção de arsenato em soluções aquosas. Foi verificado que o aumento da presença de lântanio no carbono ativado aumenta a capacidade de adsorção de arsenato. Dessa forma conclui-se que o tratamento que favorece a capacidade adsorção de arsenato é aquele que utilizou o lântanio como material de impregnação.

Ello et al. (2013) prepararam o material adsorvente em dois estágios, sendo que o primeiro foi a carbonização do precursor e o segundo for o tratamento químico com KOH em solução, ativando termicamente o material. Lavagem foi feita com HCl. As amostras foram caracterizadas por fisissorção de nitrogênio a 77 K e análise termogravimétrica. A efetividade da síntese foi determinada pelos testes de adsorção de CO₂. Foram obtidos materiais com grandes áreas específicas (1.890 m²/g) e volume poroso (0,90 m³/g). A ativação com KOH melhorou a capacidade adsorção de CO₂ ao incrementar o volume de microporos disponível.

Lim; Srinivasakannan; Al Shoaibi (2015) impregnaram os endocarpos com H₃PO₄. Foi executada a semi-carbonização (170 °C) dos materiais com ar, posteriormente foi feita a ativação em mufla com atmosfera autogerada. O H₃PO₄ foi reutilizado para preparar novos materiais com as mesmas condições de síntese. Espectroscopia no infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise textural utilizando fisissorção de nitrogênio a 77 K foram as caracterizações feitas nos materiais sintetizados, que não foram utilizados em uma aplicação específica. Verificou-se que a

área específica dos materiais obtidos com o H_3PO_4 reutilizado é mantida inalterada para temperaturas de ativação abaixo de 525 °C.

Rahman et al. (2012) fizeram tratamento químico do endocarpo com H_3PO_4 . Após, os materiais foram tratados termicamente e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e fisissorção de nitrogênio a 77 K. Os materiais sintetizados foram utilizados no tratamento de águas residuais para remoção de cobre, chumbo, cádmio e cromo. Apresentaram as condições ótimas de síntese. Verificou-se que chumbo, cádmio e cromo foram adsorvidos pelo carbono ativado obtido, mas o cobre não teve resultados satisfatórios.

Omoriyekomwan et al. (2017) fizeram secagem a vácuo do material precursor e reduziram o tamanho do material para aumentar a recepção das micro-ondas na ativação. Foi feita uma mistura da biomassa com carbono ativado antes de realizar o processo de ativação no micro-ondas. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X, Microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica. Os autores sugerem as seguintes aplicações: remoção de metais pesados presentes em água que contem cromo, cádmio, chumbo, zinco, cobre, níquel, arsênico e mercúrio. Os resultados de caracterização permitiram concluir que as nano-fibras de carbono não conseguem se formar com técnicas convencionais de pirólise, resultado que é atingido utilizando as ondas micro-ondas. Também foi estabelecido que o mecanismo responsável pela formação das nano-fibras de carbono vazias é a auto extrusão dos líquidos e vapores de pirólise através dos nano-poros das partículas.

González-Navarro; Giraldo; Moreno-Piraján (2014) ativaram o endocarpo de *Elaeis guineensis* com solução de LiOH, seguida de tratamento térmico com micro-ondas, variando potência e tempo de exposição em atmosfera inerte. Caracterizaram por fisissorção de nitrogênio a 77 K, análise termogravimétrica e ponto de carga zero. Os materiais sintetizados foram utilizados para armazenamento de hidrogênio a -196 °C, em equipamento de fabricação própria dos autores. Estabeleceram as melhores condições de síntese para aumentar o armazenamento de hidrogênio. O tratamento com LiOH não teve efeito dominante no armazenamento de hidrogênio.

No trabalho de Ma et al. (2017), a pirólise foi realizada em reator tubular a diferentes temperaturas e atmosfera inerte. As caracterizações realizadas para as amostras foram espectroscopia no infravermelho, difração de raios X, fisissorção de nitrogênio a

77 K e análise termogravimétrica. Os materiais produzidos não tiveram uma aplicação prática, porém, recomendou-se utilizá-los em remoção de contaminantes em solos e águas, além de empregá-los como suporte de catalisadores. Foi observado que em temperaturas elevadas de pirólise o teor de carbono aumentou e promoveu a redução de grupos funcionais presentes no carbono.

Ismaiel; Aroua; Yusoff (2013) utilizaram carbono ativado comercial produzido com endocarpo de *Elaeis guineensis* e foi impregnado com trioctimetil-amônio tiosalicilato (TOMATS) em solução com metanol, sem ativação térmica adicional. As amostras obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e fisissorção de nitrogênio a 77 K. O material sintetizado foi aplicado na adsorção de mercúrio dissolvido (solvente não especificado). A adsorção do mercúrio nos materiais tratados com TOMATS foi superior aos carvões sem o tratamento. A termodinâmica do processo indicou que a natureza da adsorção é exotérmica e espontânea. O cálculo da energia de ativação estabeleceu que o processo é fisissorção.

Como conclusão deste capítulo, destaca-se que a alta produção de endocarpo de *Elaeis guineensis* em países como Colômbia e Brasil gera um interesse no tratamento desse tipo de material para a síntese de carbono ativado e aplicá-lo como material adsorvente para o tratamento de dióxido de carbono, isto com a intenção de reduzir a participação desse gás no aumento do efeito estufa sobre a Terra.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a sequência seguida na síntese das amostras, sendo descritos os materiais utilizados, junto com o pré-tratamento das amostras *in natura*, são descritas as técnicas de caracterização utilizadas, com a intenção de apresentar as mudanças produzidas no material após a execução de cada estágio na síntese dos materiais. Também é apresentada a forma na qual a capacidade de adsorção de dióxido de carbono foi quantificada pela técnica termogravimétrica e são apresentadas as análises adicionais realizadas com a amostra que apresente maior capacidade de adsorção de CO₂.

3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados endocarpos provenientes do Brasil e da Colômbia, os quais foram doações feitas por empresas particulares. O material Brasileiro foi fornecido pela empresa Óleos de Palma S/A, localizada no município de Taperoá, a 280 km de Salvador, no estado da Bahia. Em relação ao material colombiano, este foi doado pela empresa Extractora San Fernando S.A., localizada no município de Sabana de Torres, a 115 km de Bucaramanga, localizado no estado de Santander. Para fins práticos as amostras sintetizadas com os endocarpos de origem brasileira e colombiana, serão chamadas PS e DN, respectivamente.

Para a síntese dos carvões ativados foram utilizados dois produtos químicos, carbonato de potássio (K₂CO₃) e carbonato de sódio (Na₂CO₃). O efeito característico do tratamento químico na síntese de carbono ativado é a desidratação do material, o que é sinônimo de inibição de alcatrão e outros produtos indesejados durante o processo de carbonização (HERNÁNDEZ-MONTOYA; GARCÍA-SERVIN; BUENO-LÓPEZ, 2012). Segundo Adinata; Wan Daud; Aroua (2007), o carbonato de potássio é um dos produtos químicos para síntese de carvões ativados com menos efeitos negativos sobre o ambiente, além de ser menos corrosivo, sendo comparado com produtos como cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. Hamad (2014) encontram área específica de 1743 m²/g e tamanho médio de poros de 2,31 nm para o carbono ativado preparado com endocarpo de *Elaeis guineensis* da Malásia, tratado com carbonato de sódio, o que faz interessante utilizar esse produto químico, para a ativação do endocarpo de *Elaeis guineensis* colombiano e brasileiro.

Para estabelecer a capacidade adsorptiva de dióxido de carbono no carbono ativado produzido foi utilizada uma mistura gasosa com nitrogênio (72,66% mol/mol), oxigênio (17,01% mol/mol) e dióxido de carbono 10,32% (mol/mol). Para garantir concentração igual de CO₂ na mistura gasosa para todas as amostras, a mistura gasosa foi solicitada à White Martins.

3.2 Pré-tratamento do material *in natura*

Antes dos tratamentos térmicos, as amostras foram submetidas a lavagem com água destilada, utilizando a proporção 2:1 (água destilada:material *in natura*), deixando em repouso por trinta minutos e no final do repouso é aplicada agitação com bastão de vidro. Após, a água é retirada, deixando o endocarpo úmido pronto para um novo ciclo de lavagem. Os ciclos foram repetidos até remover completamente o material sobrenadante e as amêndoas que não foram removidas no processo de extração do óleo. A lavagem teve como objetivo remover qualquer material que fosse diferente do endocarpo (pó, restos de terra, material sobrenadante etc.) e, assim, reduzir a produção de cinzas no produto final (SULAIMAN; ABDULLAH; RAHMAN, 2011).

Após a lavagem do material foi necessário secar as amostras, processo que foi feito em estufa elétrica, por 24 h e 110 °C. Posteriormente, os endocarpos foram submetidos a um processo de redução de tamanho de partícula, para homogeneizar o produto obtido das plantas extratoras, reduzindo os tamanhos de 1 a 2,5 cm, para a faixa granulométrica de 0,85 a 2 mm. O processo de redução de tamanho de partícula foi realizado utilizando um gral e pistilo de ferro (15 kg), o suficientemente resistente para conseguir quebrar os endocarpos de maior tamanho. Os tamanhos de partícula desejados foram coletados com peneiras granutest® (Tyler 9-20. Após a redução do tamanho de partícula o produto resultante foi novamente lavado e seco, para remover qualquer contaminante desprendido da ferramenta de redução de tamanho de partícula. Após o tratamento as amostras foram armazenadas em frascos de vidro independentes, rotulados com os respectivos nomes, PS e DN.

3.3 Caracterização das amostras

O objetivo da caracterização do material *in natura* foi confirmar que o endocarpo de *Elaeis guineensis* produzido no Brasil e na Colômbia são aptos para produzir carbono ativado, além de compará-los com endocarpos de regiões distantes (Ex: Malásia e

Nigéria) e, assim, definir a sequência e condições de síntese. As caracterizações realizadas para os materiais *in natura* e as amostras obtidas após cada estágio da síntese (pirólise, ativação com nitrogênio e ativação com dióxido de carbono) foram: Análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise textural com fisissorção de dióxido de carbono a 273 K. Para as análises foi necessário reduzir o tamanho de partícula (< 0,15 mm).

3.3.1 Caracterização elementar das amostras *in natura*

As amostras *in natura* foram caracterizadas pela técnica de fluorescência de raios X, em que cada uma das amostras foi deixada no formato de pastilha circular. O material utilizado para manter a pastilha compacta foi o ácido bórico (H_3BO_3), o qual não é detectado pelo equipamento. A pressão de compactação de cada pastilha foi de três toneladas.

3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A degradação térmica dos endocarpos de *Elaeis guineensis* de origem brasileira (DN) e colombiano (PS) foi quantificada no equipamento termogravimétrico NETZSCH STA409PG, localizado no complexo de centrais de apoio à pesquisa (COMCAP), da Universidade Estadual de Maringá. Assim, uma massa de 16 mg aproximadamente de cada amostra foram colocadas no porta amostras do equipamento termogravimétrico, aumentado a temperatura, desde a ambiente (22 °C aproximadamente) até 900 °C, utilizando atmosfera inerte (nitrogênio) e atmosfera oxidante (ar sintético) de forma independente. A vazão utilizada foi 30 mL/min e a rampa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min.

3.3.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos com o equipamento de difração de raios X Bruker-AXS D8 Advance, localizado no COMCAP, utilizando fonte de radiação de emissões de cobre ($Cu K\alpha$, $\lambda=0,154$ nm) e varredura de 10 a 80 ($^{\circ}2\theta$), para a identificação da morfologia das amostras, junto com as fases presentes. Os resultados foram analisados utilizando o software *X'Pert HighScore*.

3.3.4 *Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)*

A descrição da morfologia superficial foi feita utilizando o equipamento Quanta 250 da Thermo Fisher Scientific. Os endocarpos foram recobertos por uma capa ultrafina de um metal altamente condutor, no caso ouro, evitando a carga elétrica do material por causa do acúmulo de campos eletromagnéticos estáticos (RUWIN, 2013). O objetivo principal do MEV é estabelecer uma referência visual antes de executar qualquer tratamento e determinar mudanças na morfologia superficial.

A presença dos elementos existentes nos endocarpos DN e PS foram estabelecidos pela espectroscopia de energia dispersiva de raios X, técnica que aproveita a emissão de fótons da amostra com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector de raios X. Cada um dos elementos presentes é caracterizado baseado na energia e intensidade produzida pelos fótons desprendidos da amostra e a comparação com uma base de dados (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

3.3.5 *Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

A espectroscopia no infravermelho foi executada no espectrômetro Bruker modelo Vertex 70v, localizado no departamento da Física da UEM. As amostras foram formatadas em pastilhas utilizando KBr como suporte da pastilha, utilizando uma proporção endocarpo: KBr de 2:198 miligramas. Antes do processo de fabricação das pastilhas, as amostras e o KBr foram secos a 110 °C, por 24 horas. O KBr foi utilizado por se tratar de uma substância iônica, a qual não interfere com o espectro obtido para cada amostra, porém, o KBr tem que ser submetido à secagem, já que o produto é altamente hidrofílico (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996).

3.3.6 *Análise textural com fisissorção de dióxido de carbono a 273 K*

A caracterização textural foi executada em equipamento Quantachrome AsiQwin – Automated Gas sorption Data Acquisition and Reduction da Quanta Chrome Instruments. Dióxido de carbono foi utilizado como gás de análise, a 273,15 K, e dentro da faixa de pressão relativa p/p_0 [0, 0,03], levando em conta que a pressão de saturação do dióxido de carbono a 273 K é 25.589 Torr (PINTO; MESTRE; CARVALHO, 2010). A remoção de materiais voláteis, a priori, feita utilizando 200 °C. O modelo de Dubinin Raduskevich

(GHOSAL; SMITH, 1996) foi utilizado para o cálculo do volume microporoso e área microporosa e a distribuição de tamanho de poro foi fornecida pelo equipamento utilizando a teoria de densidade funcional, DFT (Density Functional Theory)

3.3.6.1 Modelo de Dubinin Raduskevich (D-R) para estimação do volume microporoso

O modelo de Dubinin Raduskevich para a caracterização de materiais microporosos encontra-se baseado na teoria de potencial de Palanyi. Dubinin demonstrou empiricamente que a característica que define o material microporoso e seu volume microporoso mas não é sua superfície. A forma linear da equação de Dubinin Raduskevich é apresentada como:

$$\ln V = \ln V_0 - (RT/\beta E_0)^2 [\ln(p_0/p)]^2 \quad 14$$

Sendo que, V e V_0 são as quantidades de gás adsorvido a p e p_0 , respectivamente, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura de adsorção (273 K), β é o coeficiente de afinidade, E_0 é o potencial característico de adsorção, p_0 é a pressão de saturação do adsorvato (CO_2) e p é a pressão da fase gasosa. O produto βE_0 , é resumido a E , e descreve o potencial característico de adsorção de um material (GHOSAL; SMITH, 1996). Para a interpretação dos resultados obtidos da fisissorção de dióxido de carbono a 273 K, um gráfico de $\ln(V)$ em relação a $[\ln(p_0/p)]^2$ foi realizado, sendo considerado V , como os mols adsorvidos e baseado no valor do coeficiente linear foi estimado V_0 , sendo V_0 considerado como os mols adsorvidos a pressão de saturação p_0 .

A área específica foi calculada utilizando o valor do volume microporoso, calculado como descrito anteriormente, a massa de carbono utilizada no teste, o número de Avogadro e a área específica molecular específica do dióxido de carbono ($0,26 \text{ nm}^2/\text{molécula de CO}_2$) (LUSSIER; SHULL; MILLER, 1994).

3.4 Síntese das amostras de carbono ativado

3.4.1 Pirólise

O objetivo da pirólise foi degradar parte dos componentes lignocelulósicos presentes no endocarpo e deixar uma estrutura porosa rudimentar, para aumentar a área de contato com a solução do tratamento químico, conforme proposto por HUSSARO (2014). O processo de pirólise foi executado em um reator tubular de aço inoxidável com

diâmetro interno de 40 mm e comprimento de 500 mm, sendo que cada uma das extremidades do reator contém conexões do tipo flange. Dentro do reator encontra-se uma tela perfurada para evitar entupimento na linha de entrada de gás. O reator é disposto em um forno tubular bipartido (Sanchis, potência 3 kW, 220 V, temperatura máxima de 1200 °C) acoplado a um controlador de temperatura N1100. O equipamento contém duas linhas disponíveis para utilizar gases diferentes (Nitrogênio e dióxido de carbono). A Figura 9 apresenta a configuração do módulo de pirólise e a Figura 10 apresenta os componentes do reator tubular.

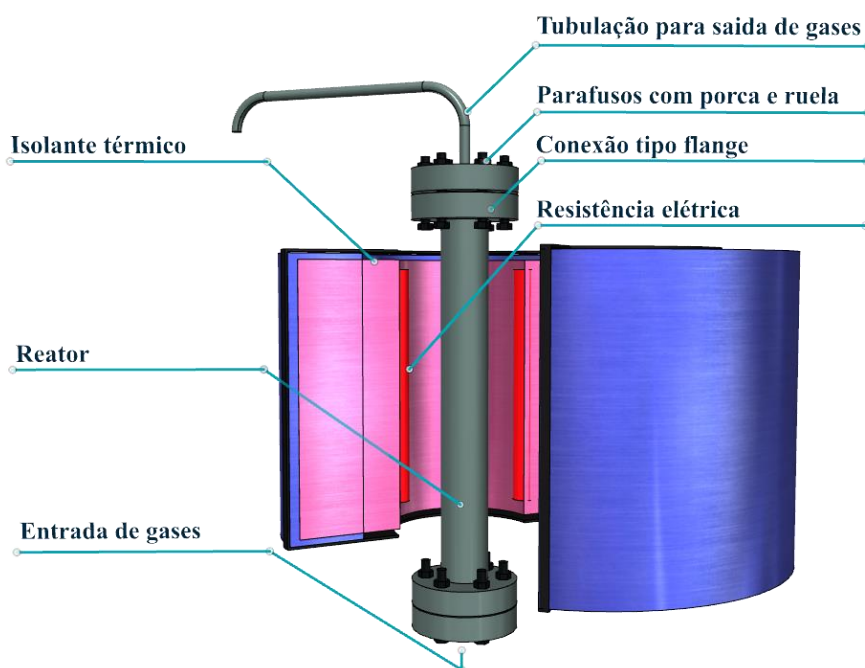


Figura 9. Esquema do módulo de pirólise.

A quantidade de material utilizado na pirólise foi de $20 \pm 0,01$ g em cada uma das corridas. As pirólises foram feitas utilizando atmosfera inerte (N_2) a vazão de 30 mL/min, medida com rotâmetro Accucal Gilmot® e calibrada com fluxímetro de bolha, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Finalizado o processo de pirólise, as resistências do equipamento foram desligadas automaticamente, permitindo o resfriamento do aparelho por convecção natural até temperatura ambiente mantendo o reator fechado. O material produzido foi pesado para quantificar o rendimento de cada pirólise. O material gerado na pirólise foi lavado repetidas vezes com água deionizada. A proporção volumétrica, água deionizada/carbono utilizada foi de quatro. As amostras foram deixadas em repouso por 20 min, sendo então filtradas e o pH do filtrado foi medido. Cada ciclo de lavagem

foi feito seis vezes, para garantir estabilidade no pH da superfície do material. Finalizada a lavagem, as amostras foram secas, por 24 h, a 110 °C.

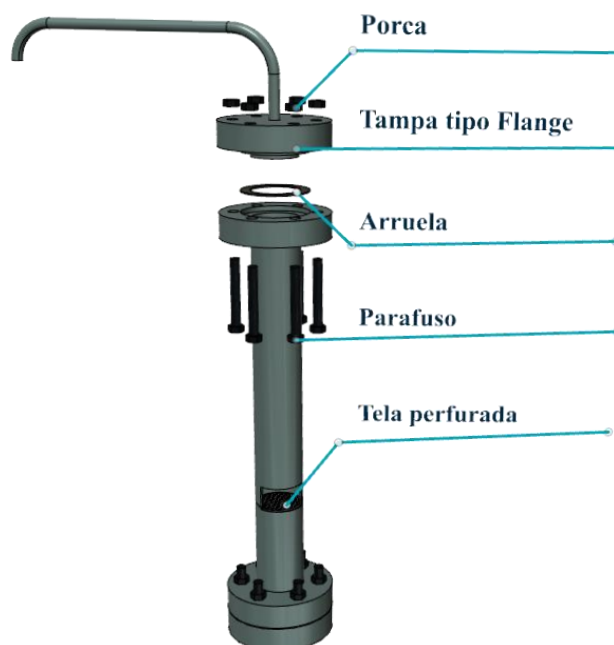


Figura 10. Componentes do reator utilizado no processo de pirólise

3.4.2 Síntese das soluções de carbonato de sódio e carbonato de potássio

Foram preparadas soluções independentes de Na_2CO_3 e K_2CO_3 em água deionizada, utilizando quantidades de produto químico equivalentes à massa do material de carbono a ser ativado (proporção 1:1 em massa). A escolha foi baseada no trabalho de Hussaro (2014), no qual foi concluído que o aumento de massa de carbonato de sódio utilizada em relação à massa de carbono forneceu um aumento na área específica do carbono, porém reduziu a porcentagem de volume microporoso em relação ao volume poroso total. O volume de água deionizada utilizada para a síntese das soluções foi estimada em relação ao volume poroso do material obtido após a pirólise, volume que foi estabelecido com um teste simples. Assim, foi colocado um volume fixo de carbono (1 mL) previamente seco a 110 °C em uma proveta de 5 mL e adicionando água deionizada até completar 2 mL dentro da proveta. A diminuição do volume foi monitorada e registrada a cada hora, mantendo o volume total de água e carbono constante em 2 mL dentro da proveta pela adição constante de água. O teste foi finalizado quando três leituras de volume foram

mantidas constantes em 2 mL. A quantidade de água adicionada foi estabelecida pela diferença de massa no começo e o final do mesmo, obtendo a relação massa de água/massa de carbono.

A solubilidade de cada um dos produtos químicos foi levada em conta como parâmetro final para estabelecer a quantidade de água deionizada necessária para o tratamento dos materiais produzidos após a pirólise. Sendo assim, com os dois parâmetros estabelecidos anteriormente, os quais foram, a quantidade de água deionizada por unidade de massa de carbono e a quantidade de produto químico a ser usado, foi determinado se essas quantidades de sais necessárias para o tratamento conseguem se diluir completamente nesse volume de água, sendo considerado o limite de solubilidade do carbonato de sódio (215 g/L a 20 °C) e carbonato de potássio (111 g/100 g de água) (OECD, 2002). O volume de água utilizado para o tratamento foi equivalente ao estimado no estágio anterior, se a quantidade de sal utilizada encontrava-se dentro de uma quantidade solúvel, por outro lado, se o limite de solubilidade fosse ultrapassado, a quantidade de água a ser utilizada foi aumentada em múltiplos inteiros, até conseguir um volume de água suficiente para diluir a massa de produto químico. O multiplicador obtido foi equivalente à quantidade de etapas necessárias para concluir o tratamento químico.

3.4.3 Tratamento do produto da pirólise com as soluções de Na_2CO_3 e K_2CO_3

O produto da pirólise foi colocado em contato com cada uma das soluções de Na_2CO_3 e K_2CO_3 , utilizando aproximadamente 12 g em cada tratamento, deixando em repouso a temperatura ambiente (25 °C aproximadamente), no tempo estabelecido no estágio anterior. Após atingido esse tempo, o material foi filtrado com papel filtro, utilizando bomba de vácuo, funil Buchner e frasco Kitasato. Finalizada a filtração, o material foi colocado na estufa para secagem, a 110 °C, por 24 h. Finalizada a secagem do material, este foi armazenado em um frasco de vidro até o próximo passo da síntese. Caso o tratamento químico do material de pirólise precisasse de mais de uma etapa (quantidade de etapas determinada pela solubilidade do sal), o volume de solução utilizado em cada etapa seria equivalente o estabelecido pelo método da proveta. Após a secagem do material, a 110 °C, por 24 h, o produto foi deixado novamente em repouso na solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$. O processo foi repetido até esgotar a quantidade de solução de tratamento químico necessária para alcançar a relação desejada de massa de sal/massa de carbono.

3.4.4 *Ativação térmica com atmosfera inerte e atmosfera oxidante (Ativação físico-química)*

Um dos estágios relativos à ativação química é o tratamento térmico com atmosfera inerte de N₂, utilizando temperaturas entre 400 °C e 700 °C (HUI; ZAINI, 2015; LOREDO-CANCINO et al., 2013; SANGCHOOM; MOKAYA, 2015). Foram utilizadas aproximadamente 12 g do produto obtido após o tratamento químico para o tratamento térmico, que teve as seguintes condições experimentais: vazão de 30 mL/min; rampa de aquecimento de 10 °C/min; temperatura inicial de 25 °C; temperaturas finais de ativação de 450 °C e de 700 °C; tempo de ativação foi de uma hora após atingida a temperatura desejada. O tempo de ativação foi escolhido baseado em trabalhos semelhantes (ARAMI-NIYA et al., 2012; JIA; LUA, 2008; LUA; GUO, 2000). O equipamento utilizado na pirólise (descrito na seção 3.4) foi utilizado novamente com o objetivo de tratar termicamente os produtos obtidos após o tratamento químico. Finalizada cada ativação o equipamento foi resfriado até temperatura ambiente sob vazão de gás inerte e as amostras obtidas foram pesadas para estabelecer o rendimento do processo. A lavagem e secagem do material foi feita da mesma forma à descrita na seção 3.4.

Ativação adicional com CO₂ foi realizada com o objetivo de desenvolver ainda mais a estrutura porosa do adsorvente (HERNÁNDEZ-MONTOYA; GARCÍA-SERVIN; BUENO-LÓPEZ, 2012). As condições de ativação com CO₂ foram 30 mL/min, rampa de aquecimento de 10 °C/min, temperatura inicial de 25 °C, temperaturas finais de ativação de 450 °C e de 700 °C (mantida por uma hora), utilizando aproximadamente 9 g do material produzido na ativação química. O material foi ativado utilizando a mesma unidade de pirólise (seção 3.4). Em relação à secagem e lavagem, o carbono sintetizado foi tratado da mesma forma que o material produzido na ativação com nitrogênio.

3.4.5 *Nomenclatura das amostras obtidas*

Na Figura 11 é apresentada a nomenclatura das amostras obtidas, junto com as condições mais relevantes de síntese. Essas informações são muito importantes para futuras referências que serão encontradas durante o desenvolvimento deste trabalho.

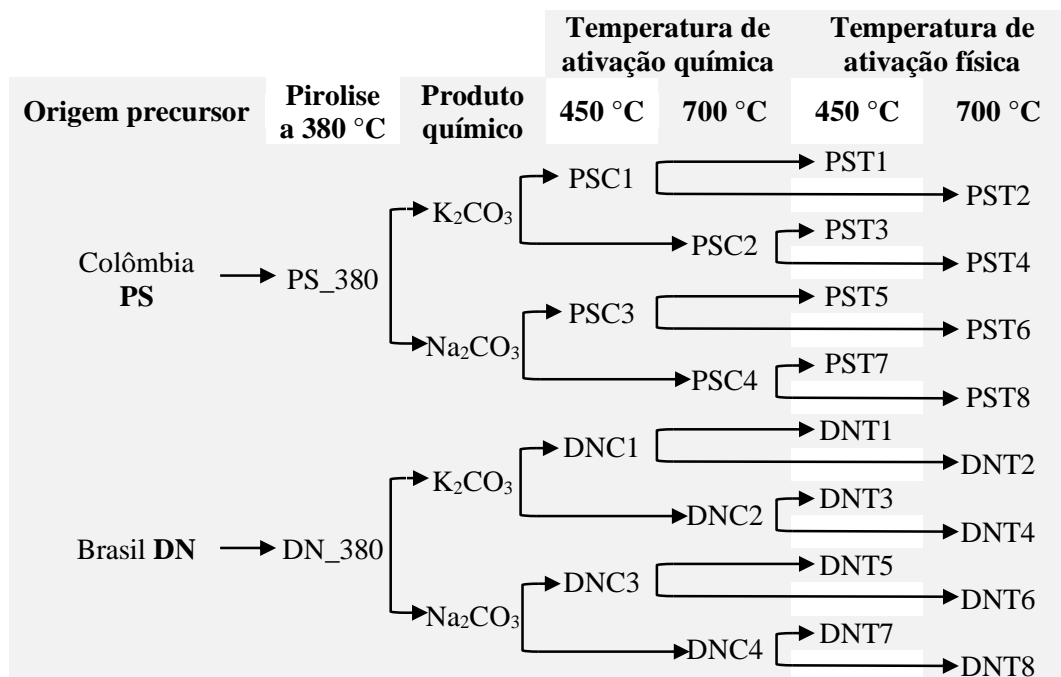


Figura 11. Nomenclatura das amostras obtidas após cada estágio na síntese das amostras.

3.5 Testes de adsorção de dióxido de carbono

A capacidade de adsorção de dióxido de carbono foi medida em um equipamento de análise termogravimétrica (Q 50 de TA Instruments) localizado na COMCAP, sendo utilizada esta técnica pela vantagem da baixa quantidade de material necessária para a execução do teste. Para cada teste, foram utilizadas aproximadamente 20 mg de material. Após a amostra ser colocada no cadinho de alumina, a secagem foi executada de 25 °C até 200 °C (rampa de 20 °C/min) e mantida por 10 min, com o objetivo de remover umidade e outros compostos voláteis que pudessem alterar o desempenho adequado do carbono. Nitrogênio foi utilizado como gás de arrastre, com vazão de 50 mL/min. Após a secagem do material, o fluxo de nitrogênio foi mantido e a amostra foi deixada para resfriar até temperatura ambiente de forma natural, sob atmosfera inerte (sem retirá-la do equipamento).

Finalizada a secagem e resfriamento da amostra, foi estabelecida uma linha base de adsorção, observando o comportamento de ganho de massa em relação ao tempo, quando ar sintético (79% nitrogênio:21% oxigênio), a 50 mL/min, a temperatura foi mantida constante em 30 °C, e o gás foi admitido na câmara de adsorção. A linha base foi definida quando não foi observado ganho de massa por 10 min aproximadamente. Finalizado o tempo da construção da linha base o fluxo de ar sintético foi restrito, permitindo o

escoamento da mistura gasosa, a qual contém o CO₂, registrando o aumento de massa em relação ao tempo, a temperatura constante de 30 °C. O teste foi finalizado após atingidos 130 min. Este valor foi escolhido por causa do tempo disponibilizado para a utilização do equipamento termogravimétrico. A escolha da amostra com maior capacidade de adsorção de CO₂ (mg/g carbono) foi determinada pela diferença entre o valor final de ganho de massa para a mistura gasosa com CO₂ e o valor final de ganho de massa para o ar sintético, no gráfico de adsorção (aumento de massa vs tempo). Testes similares foram encontrados na literatura para adsorção de CO₂ em carbono ativado, a partir de sementes de mombin amarelo (FIUZA et al., 2015), adsorção de CO₂ em carbono ativado preparado com pecíolo da palmeira babaçu (OLIVEIRA et al., 2017), adsorção de CO₂ em compostos tipo hidrotalcita contendo ferro (DIAS et al., 2017), entre outros. Finalizados os testes de adsorção no equipamento termogravimétrico, a amostra denominada como a melhor para este trabalho foi aquela que alcançou maior valor no cálculo da capacidade de adsorção, descrito anteriormente.

3.5.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção de CO₂ no carbono ativado produzido foi estabelecida para a melhor amostra, a qual foi selecionada como indicou-se no estágio anterior. Isto foi feito executando novos testes de adsorção com as mesmas condições da seção 3.5, mudando unicamente a temperatura do teste, as quais foram 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C. Os modelos utilizados para estimar a cinética de adsorção foram os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula (SINGH; KUMAR, 2016). O melhor ajuste entre os modelos cinéticos foi escolhido baseado no coeficiente de correlação (R²) e valor de erro relativo (equação 12).

3.5.2 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados utilizando a forma linear da equação de Van 't Hoff (SHEHA; EL-ZAHHAR, 2008). Assim, a partir da linearização da equação 13 foi possível obter o valor de ΔH° e ΔS° , os quais indicam se o processo de adsorção é exotérmico ou endotérmico e se o processo corresponde a adsorção física ou química.

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad 13$$

3.5.3 Aumento de escala na síntese das amostras

Com o objetivo de observar se a capacidade de adsorção de CO₂ do carbono ativado produzido é alterada de alguma forma ao aumentar a quantidade de material precursor utilizado na síntese, foi sintetizada uma nova amostra, a qual foi preparada com as mesmas condições que forneceram a melhor amostra, as quais foram: lavagem, secagem, redução de tamanho de partícula, pirólise, produto químico utilizado (Na₂CO₃ ou K₂CO₃), relação mássica de produto químico/carbono, temperatura de ativação química com atmosfera inerte, e temperatura de ativação física com atmosfera oxidante.

Foram fabricados porta amostras (Figura 12) em tela de aço (inoxidável 304 com abertura de 0,95 mm) com 5 divisões em cada porta amostras, com a finalidade de separar em diferentes seções a amostra durante o processo de pirólise, ativação química e ativação física. As dimensões de cada uma das seções do porta amostras foram de 30 mm, para o processo de pirólise, e de 15 mm para as ativações química e física, sendo que os três porta amostras têm 38 mm de diâmetro. A fabricação e utilização dos porta amostras adicionais teve como objetivo evitar possíveis problemas por causa do desgaste induzido pela temperatura. A quantidade de material precursor utilizado foi de 120 g aproximadamente, o que corresponde a 6 vezes o valor utilizado inicialmente.



Figura 12. De esquerda a direita: Porta amostras utilizado para o processo de pirólise, ativação química com atmosfera inerte e ativação física com atmosfera oxidante.

Os nomes estabelecidos para as amostras obtidas no processo de aumento de escala (*Scale Up*) foram atribuídos em ordem ascendente ao fluxo, começando pelo número 1 até o número 5, precedido do nome *Scale up*, sendo, assim, obtidas as amostras *ScaleUp 1*, *ScaleUp 2*, *ScaleUp 3*, *ScaleUp 4* e *ScaleUp 5*. Os parâmetros de comparação entre

cada uma das seções do *Scale Up* foram os parâmetros cinéticos calculados com o modelo cinético que forneceu um melhor ajuste para a melhor amostra, escolhidos nas seções 3.5 e 3.5.1, respectivamente.

Foram calculados os valores do desvio padrão s utilizando, sendo x_n o valor de q_{ec} ou k para cada uma das amostras, \bar{x} representa o valor médio dos valores de q_{ec} ou k , n corresponde à quantidade de amostras analisadas (COOPER, 2008), a estimação de s teve como objetivo estabelecer que tão perto encontram-se os valores de q_{ec} e k um dos outros.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_n - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

3.5.4 Reuso

Com a intenção de observar a capacidade de regeneração do material sintetizado, foram executados dez ciclos de reuso, nos quais todas as condições do teste de adsorção descrito na seção 3.5 foram mantidos. Finalizado cada ciclo foi feita a secagem da amostra a 20 °C/min, de 25 °C até 200 °C, trocando a mistura gasosa que contém CO₂ pelo ar sintético. Os critérios utilizados para realizar a comparação entre cada um dos ciclos foram os parâmetros cinéticos, os quais foram a capacidade de adsorção calculada e a constante de velocidade específica de adsorção.

3.5.5 Teste de adsorção em coluna de leito fixo

A execução do teste de adsorção em coluna de leito fixo teve como objetivo a verificação da separação do CO₂ presente na mistura gasosa (N₂, O₂ e CO₂) utilizando o carbono ativado que obteve o melhor desempenho. A montagem consistiu em uma coluna de carbono ativado orientada de forma vertical, a qual foi depositada em um condensador de Liebig (reto) com diâmetro interno de 4 mm, deixando a altura do leito em 135 mm. A temperatura da coluna foi mantida constante com ajuda de um banho termostático e água em constante circulação. A coluna foi localizada no meio do comprimento do condensador deixando 100 mm livres ou mais para baixo e para cima do condensador, isto com o objetivo de manter mais uniforme a temperatura nos extremos da coluna de adsorção (Figura 13). O cromatógrafo a gás utilizado foi um Thermo Finnigan, modelo

TRACE GC 2000, em que a coleta das amostras foi feita utilizando ampolas gasométricas de 300 mL.



Figura 13. Foto da coluna de carbono ativado introduzida no condensador de Liebig.

O teste de adsorção na coluna de carbono foi executado nas mesmas condições (ou o mais próximo possível) dos que foram realizados nos testes de adsorção no equipamento termogravimétrico, temperatura da coluna 30 °C e vazão da mistura gasosa 50 mL/min. A vazão da mistura gasosa foi medida com rotâmetro Accucal Gilmont ® e calibrado com fluxímetro de bolha, para garantir a vazão constante e dentro do valor desejado.

O tempo de coleta das amostras para a análise no cromatógrafo foi selecionado de acordo com o comportamento observado no teste de adsorção de CO₂ no equipamento termogravimétrico. Assim, a primeira amostra foi coletada justamente após a mistura gasosa ter percorrido a coluna de adsorção, tempo que foi calculado com base no diâmetro interno do condensador, altura da coluna e vazão da mistura gasosa. As amostras seguintes foram coletadas em intervalos de cinco minutos. Quarenta e cinco segundos foram adicionados ao tempo de amostragem, correspondendo ao tempo em média que levou-se para coletar cada uma das amostras, o que fez que cada ponto tivesse 5 min 45 s de diferença.

As leituras realizadas no cromatógrafo corresponderam às áreas abaixo dos picos característicos de cada um dos compostos, em que os tempos de retenção dos compostos foram: 2,11 min para O₂; 2,45 min para N₂; e 6,17 min para CO₂. Os registros das leituras foram feitos manualmente e o cálculo das concentrações em cada lapso de tempo foi calculado segundo a metodologia apresentada por Fornari et al. (2017).

As leituras realizadas no efluente da coluna são reportadas como áreas abaixo das curvas que representam cada componente dentro da mistura analisada e cada uma das áreas é proporcional à concentração de cada um dos componentes que passam pela coluna. Embora seja possível estimar os valores das concentrações de cada um dos componentes dentro da mistura utilizando os valores de áreas de cada pico, isto traz um

erro associado com a pouca exatidão (DE SAINT LAUMER et al., 2015), isto cria a necessidade de utilizar equações que relacionam as concentrações de uma mistura padrão com as áreas dos picos de cada um dos compostos (FORNARI et al., 2017). Sendo calculada a vazão de gás como ideal e calculando vazões volumétricas para cada um dos compostos presentes na mistura a analisar, utilizando-se como variáveis de entrada o fluxo volumétrico total, área dos picos e concentração de cada um dos compostos presentes na mistura, sendo assim possível calcular as concentrações molares de cada um dos compostos utilizando-se as áreas baixo dos picos obtidas para cada um dos compostos.

$$n_j = \frac{Pv_j}{RT}$$

Sendo que, P corresponde à pressão ambiente em atmosferas, T é a temperatura ambiente em Kelvin, R corresponde à constante universal dos gases 0,08205 (atm. L. mol⁻¹. K⁻¹.) e v_j corresponde ao valor de vazão volumétrica de cada um dos compostos presentes na mistura, a equação de v_j relaciona cada uma das áreas dos picos obtidos na cromatografia (A^{std}) com as concentrações de cada um dos componentes detectados pelo equipamento os quais têm concentrações conhecidas (y^{std}) e introduzindo as áreas obtidas para cada um dos componentes com concentração desconhecida (A_j) é possível calcular as concentrações de nitrogênio, oxigênio e dióxido de carbono ao longo do tempo, na saída da coluna de carbono ativado.

$$v_j = \dot{v} * \frac{A_j * \frac{y^{std}_j}{A^{std}_j}}{\sum_{i=1}^k \left(A_i * \frac{y^{std}_i}{A^{std}_i} \right)}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo encontra-se dividido em diferentes partes, a primeira descreve as características do material *in natura*. Sendo realizadas comparações entre os endocarpos provenientes da Colômbia e do Brasil. Na segunda parte são apresentadas as caracterizações das amostras obtidas a partir dos materiais *in natura*, acompanhadas por diferentes comparações. Finalmente, na terceira parte são apresentados os diferentes testes de adsorção executados em todas as amostras.

4.1 Caracterização e comparação dos precursores de origem colombiana e brasileira

Nesta seção são apresentadas as caracterizações realizadas nos materiais *in natura* provenientes da Colômbia e do Brasil, sendo estas, fluorescência de raios X, análise termogravimétrica com atmosfera inerte e oxidante, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

4.1.1 Caracterização elementar das amostras *in natura*

Os compostos detectados pela técnica de fluorescência de raios X nas amostras *in natura* PS e DN são apresentados na Tabela 1, sendo detectados diferentes elementos dos quais alguns destes foram encontrados em outros trabalhos realizados com endocarpo de *Elaeis guineensis* da Malásia (FONO-TAMO; KOYA, 2013; SAKA, S et al., 2008).

Tabela 1. Elementos encontrados nos endocarpos de *Elaeis guineensis* de origem colombiana (PS) e brasileiro (DN), encontrados pela técnica de fluorescência de raios X.

NO.	COMPOSTO	TEOR (% MASSA)	
		DN	PS
1	MgO	3,60	1,93
2	Al ₂ O ₃	8,98	7,19
3	SiO ₂	40,00	58,00
4	P ₂ O ₅	3,75	1,93
5	SO ₃	10,80	10,80
6	Cl	3,48	2,75

NO.	COMPOSTO	TEOR (% MASSA)	
		DN	PS
7	K ₂ O	5,24	5,05
8	CaO	13,90	7,50
9	Fe ₂ O ₃	6,80	2,51
10	CuO	0,68	1,24
11	ZnO	2,82	-
11	Nb ₂ O ₅	-	1,09

4.1.2 Análise termogravimétrica

A decomposição térmica obtida para os materiais *in natura* PS e DN utilizando dois tipos de atmosferas inerte e oxidante foi semelhante para as duas amostras, sendo observada a sobreposição das curvas. Foi encontrado que a maior resistência térmica dos precursores foi obtida com atmosfera inerte, em temperaturas acima de 400 °C, como pode ser observado nas Figuras 14 *a* e *b*. A opção de utilizar ar sintético para o estágio da pirólise não foi considerada viável por causa da alta perda de massa.

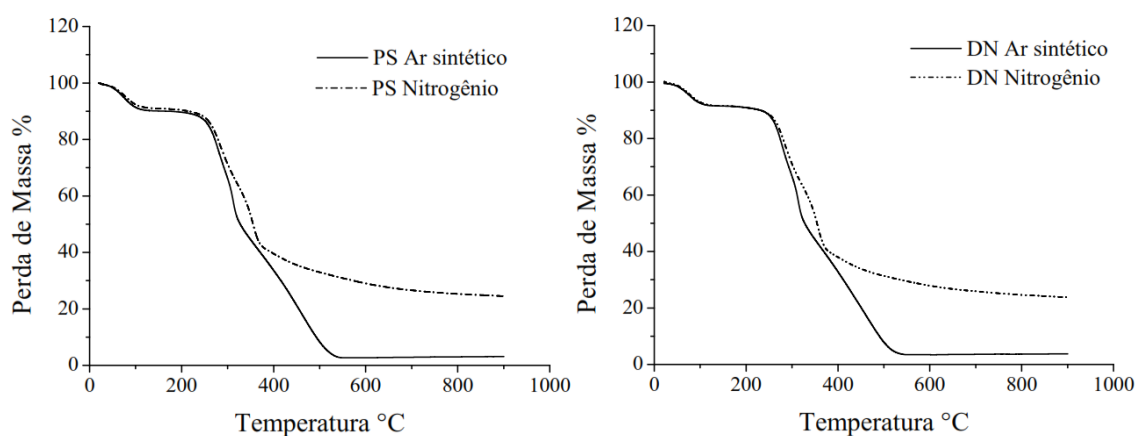


Figura 14. Termogravimetrias das amostras *in natura* em atmosferas inertes e oxidantes a) origem colombiana, b) origem brasileira.

O comportamento termogravimétrico obtido para os materiais PS e DN foi similar ao obtido por Ma et al. (2015) para o endocarpo de *Elaeis guineensis* proveniente da Malásia, analisado em atmosfera inerte. Foram observadas três etapas de decomposição

térmica, também encontradas nesse trabalho: a primeira, encontra-se na faixa de 139 a 323 °C, na qual a perda de massa é de 28% tanto para o PS como para o DN, correspondendo à degradação de hemicelulose; a segunda corresponde à faixa de 323 a 389 °C, com perda de massa de 23,13% e 24,15% para o PS e DN, respectivamente, em que a redução de massa nesta faixa foi atribuída à degradação de celulose; a terceira e última faixa está localizada entre 390 e 762 °C, com perdas de massa de 14,79% (PS) e 13,87% (DN), atribuídas à degradação de lignina. A partir das curvas de TGA foi escolhida a temperatura de 380 °C para o tratamento da pirolise com a intenção de degradar quase a totalidade de hemicelulose e celulose.

4.1.3 Difração de raios X

A Figura 15 representa a intensidade dos raios X difratados pelas amostras DN e PS, em relação ao ângulo de incidência dos raios x sobre a amostra. Observou-se para os dois materiais *in natura*, um pico muito amplo na faixa de 21° a 23°, referente a materiais com estrutura amorfa (CULLITY, 1978). Os picos que estão localizados em valores de 2θ igual a 22,49 e 34,88, correspondem a dióxido de silício e óxido de alumínio respectivamente, os quais estão presentes em ambas amostras, PS e DN. Segundo Curdts et al. (2015), os adsorventes que possuem silício são materiais importantes em processos como adsorção, suportes de catalisadores e armazenamento de gás, representando um resultado promissor na valorização do PS e DN para sua utilização como precursores de materiais para processos adsorptivos. Os padrões do DRX das amostras *in natura* da Colômbia e Brasil são semelhantes ao padrão de endocarpo de palma materiais semelhantes de outros países (DAGWA; BUILDERS; ACHEBO, 2012).

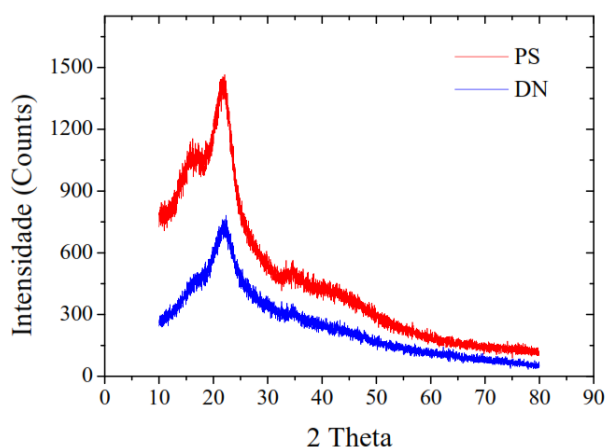


Figura 15. Difratograma de raios X para as amostras *in natura* de origem colombiana (PS) e brasileira (DN).

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)

As microscopias apresentadas na Figura 16, revelaram irregularidades nas superfícies, tanto para o PS como para o DN. A estrutura observada no material PS (Figura 16 *a*), corresponde a uma estrutura plana sem presença de poros notáveis, composta por placas sobrepostas e irregulares. No caso do DN (Figura 16 *b*), foi observado uma estrutura composta por blocos angulares, com superfícies irregulares e presença de alguns poros.

No trabalho desenvolvido por Ngarmkam; Sirisathitkul; Phalakornkule (2011) foi observado que as superfícies dos materiais *in natura* da Malásia apresentaram poros bem definidos, apesar do material não ter sido submetido a nenhum processo térmico ou de ativação, em comparação às superfícies observadas neste trabalho.

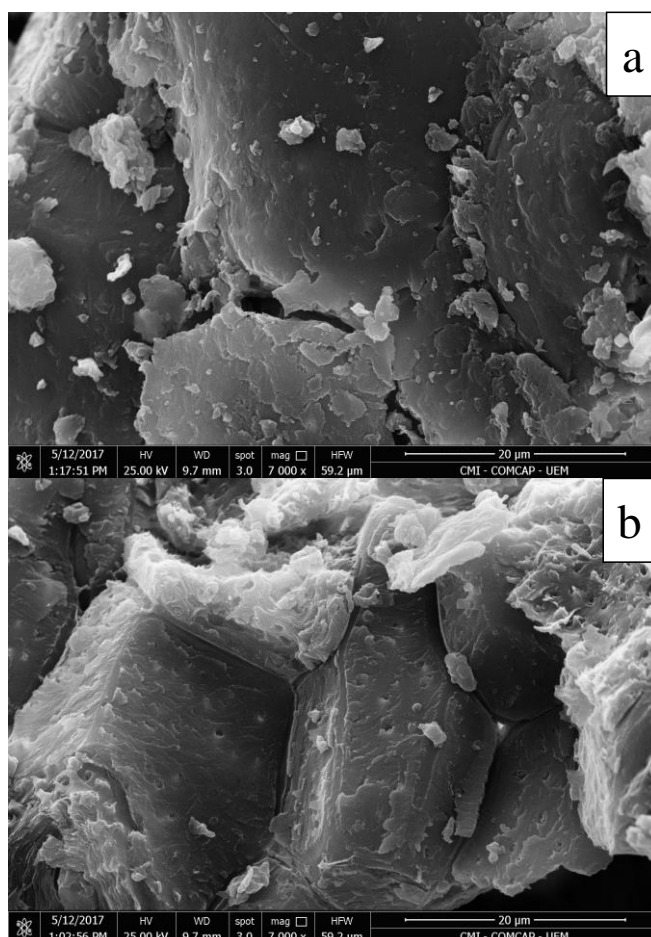


Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras *in natura* a) PS e b) DN.

O resultado de EDS apresentado na Figura 17 (*a e b*) confirmou a presença de carbono (C), oxigênio (O) e silício (Si), coincidindo com o encontrado na fluorescência

de raios X. O alto teor de carbono nas amostras evidência que o material pode ser um bom candidato para a produção de carbono ativado, devido ao alto teor de carbono (PRAHAS et al., 2008). A presença de silício e carbono no EDS reforça ainda mais os resultados de DRX junto com o encontrado na caracterização elemental feita pela técnica de fluorescência de raios X. Além dos elementos mencionados anteriormente, foi observada a presença de outros elementos, como alumínio e zinco, os quais também estão presentes na caracterização elemental.

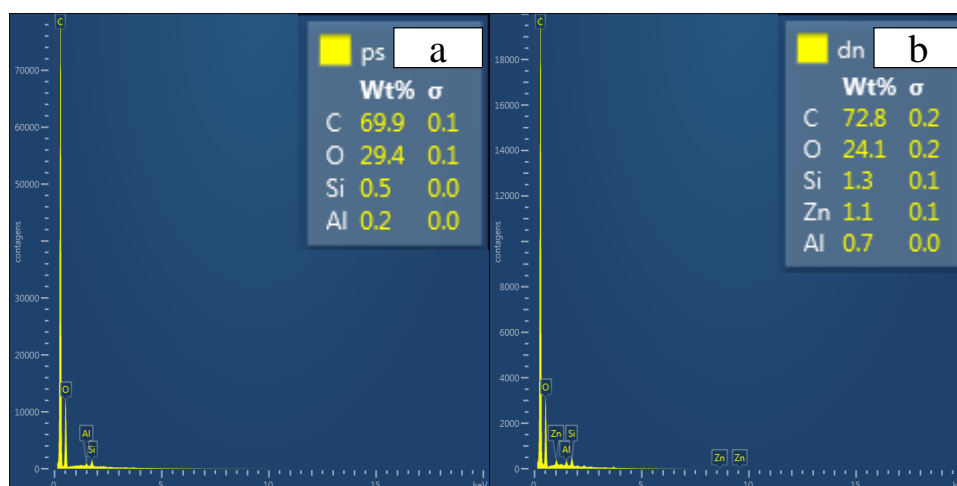


Figura 17. Espectro resultante do teste de energia dispersiva de raios X sobre as amostras *in natura* a) PS e b) DN.

4.1.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 18 é apresentado o comportamento das amostras *in natura* PS e DN no espectro no infravermelho. Foi observado que os picos característicos de cada material são homólogos, confirmando um grau de semelhança entre os dois materiais, porém, isto não indica que sejam materiais absolutamente idênticos. Isto é suportado pelo fato que foram encontrados elementos em diferentes quantidades na caracterização elemental, mas que os compostos orgânicos presentes são similares.

O espectro obtido para as duas amostras *in natura* é similar ao obtido em endocarpo de *Elaeis guineensis* da Malásia (MA et al., 2017). Foi observado um pico de absorvância na faixa de 3300 e 3400 cm^{-1} , o qual encontra-se relacionado com a vibração de grupos funcionais O-H (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996), relacionados com a existência de unidades repetidas de glicose (monômero da celulose) (Figura 19) (CHEN, 2014) ou simplesmente umidade na amostra (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996).

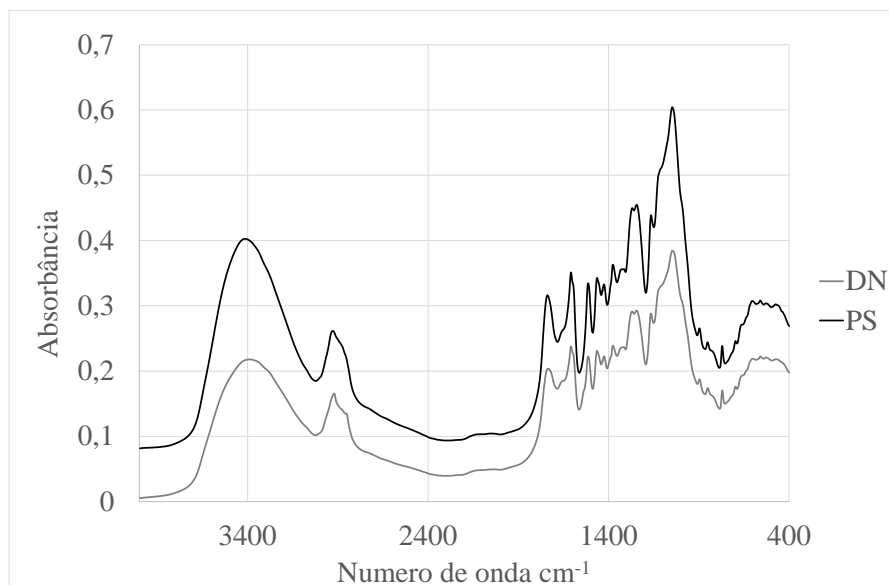


Figura 18. Espectro no infravermelho para as amostras *in natura* PS e DN.

É observado um pico na faixa de 1700 e 1730 cm^{-1} , o qual corresponde a alongamentos de grupos funcionais C=O, relacionados com aldeídos presentes na estrutura molecular da lignina na forma de aldeído coniferyl (HAMZA et al., 2016; HÄNNINEN; KONTTURI; VUORINEN, 2011). Anéis aromáticos relativos a ligações aromáticas do tipo glicerol- β -aril-éter foram atribuídas aos grupos funcionais encontrados nas bandas que estão dentro da faixa de 1400 a 1600 cm^{-1} (HAMZA et al., 2016), as quais estão presentes na lignina (CHEN, 2014).

Além disso, foram observados picos na faixa de 1460 e 1365 cm^{-1} , os quais estão relacionados com o alongamento de grupos funcionais do tipo C-C e C-H, atribuídos a alcanos (MA et al., 2015), que pertencem à estrutura da lignina (GAO et al., 2016). Finalmente, foi observada uma perturbação na banda correspondente a 1041 cm^{-1} , atribuída a grupos funcionais C-O, os quais estão presentes na estrutura molecular do Xylan o qual é composto por diferentes tipos de hemicelulose (CHEN, 2014).

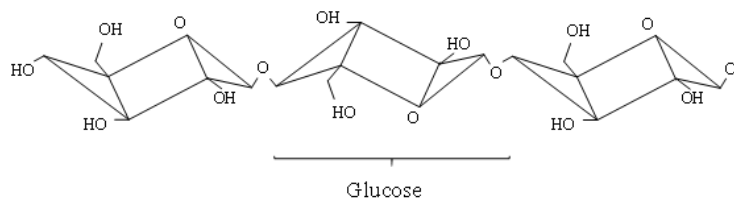


Figura 19. Unidades repetidas de glicose com grupos funcionais OH expostos.

4.2 Caracterização das amostras obtidas após os tratamentos

Na presente seção são apresentadas as caracterizações realizadas para as amostras obtidas após os tratamentos de pirólise, ativação química e ativação física.

4.2.1 Caracterização elementar

Na Tabela 2 são apresentadas as quantidades obtidas por fluorescência de raios X, apresentando os elementos existentes em cada uma das amostras em forma de óxidos após os tratamentos de síntese.

Tabela 2. Elementos encontrados na forma de óxidos pela técnica de fluorescência de raios X para as amostras obtidas após os tratamentos de pirólise, ativação química e ativação adicional com CO₂.

	% mássica				%mássica					
	Amostras sintetizadas com endocarpo de origem colombiana				Amostras sintetizadas com endocarpo de origem brasileira					
	PS_380	PSC4	PST7	PST8	DN_380	DNC1	DNT1	DNT2	DNT7	DNT8
Na ₂ O	-	12,60	10,40	10,20	-	-	-	-	17,10	15,30
MgO	2,11	1,10	-	1,20	4,11	-	-	0,91	2,09	1,77
Al ₂ O ₃	7,71	1,40	0,99	1,64	2,65	0,93	0,43	1,24	1,52	2,03
SiO ₂	63,60	63,80	61,90	66,40	58,30	30,80	13,80	23,80	54,80	57,90
P ₂ O ₅	1,15	1,27	1,16	1,30	2,65	0,63	0,22	0,46	1,90	1,35
SO ₃	4,69	3,07	3,61	3,88	6,62	2,33	0,62	1,82	4,34	4,28
K ₂ O	3,28	4,63	4,77	4,14	10,60	58,60	77,90	44,50	6,35	6,32
CaO	5,44	9,56	14,10	8,70	11,60	6,68	5,79	4,80	11,90	8,29
Fe ₂ O ₃	4,42	2,58	3,09	2,54	2,88	-	1,01	16,90	-	2,76
CuO	4,42	-	-	-	-	-	-	0,53	-	-
ZnO	2,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb ₂ O	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb ₂ O ₅	0,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-	0,61	-	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0,23	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	4,80	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-	-	0,96	-	-

Na Tabela 2 são observados diferentes elementos para cada uma das amostras obtidas em cada um dos estágios, sendo predominante a presença de elementos como

alumínio, silício, fósforo, enxofre, cálcio e ferro. Outros elementos como sódio apareceram após o tratamento químico com carbonato de sódio, o qual é evidenciado nas amostras PSC4, PST7, PST8, DNT7 e DNT8, ou no caso do potássio, observou-se um aumento na leitura realizada pelo equipamento para as amostras DNC1, DNT1 e DNT2. Isto tem relação com o tratamento realizado nessas amostras, lembrando o uso de carbonato potássio e sódio para a síntese de cada uma das amostras mencionadas anteriormente.

4.2.2 Análise termogravimétrica

É apresentado o comportamento termogravimétrico (Figura 20 *a*) junto com a derivada da redução de massa em relação ao tempo (Figura 20 *b*) da amostra que foi obtida utilizando temperatura de ativação química de 700 °C (PSC2) e ativada adicionalmente com dióxido de carbono a 700 °C (PST2), adicionalmente é apresentada a amostra produzida na pirólise (PS380), as amostras mencionadas anteriormente são comparadas com a termogravimetria do material precursor (PS).

Foi observado que a amostra produzida na pirólise (PS380) teve perda de massa maior em relação às amostras que foram ativadas química e fisicamente com temperaturas de 700 °C (Figura 20 *a*). Isto está diretamente relacionado com a baixa temperatura utilizada na síntese da amostra, lembrando que abaixo de 389 °C a hemicelulose e celulose são os compostos removidos do endocarpo de *Elaeis guineensis* (MA et al., 2015). Observou-se que o tratamento adicional com CO₂ removeu uma quantidade pouco significativa de massa, sendo observado uma “sobreposição” das curvas termogravimétricas das amostras DNC4 e DNT4, lembrando que a intenção da utilização do CO₂ como tratamento adicional na ativação do produto é desenvolver microporos finos (HERNÁNDEZ-MONTOYA; GARCÍA-SERVIN; BUENO-LÓPEZ, 2012).

Observou-se na Figura 20 *b* que as amostras PSC2 e PST4 apresentaram perda de massa na faixa de temperatura que vai desde 29 °C até 130 °C. Essas temperaturas estão ligadas à expulsão de umidade retida nas amostras. A amostra PS apresentou um comportamento similar às amostras ativadas química e fisicamente, dentro da mesma faixa de temperatura (< 200 °C), o que pode estar relacionado à umidade *in natura* da amostra. A amostra PS380 apresentou o mesmo comportamento, mas com uma intensidade menor, indicando pouca retenção de umidade, sendo que isto pode ser atribuído ao pouco desenvolvimento da estrutura porosa (BUI et al., 2015).

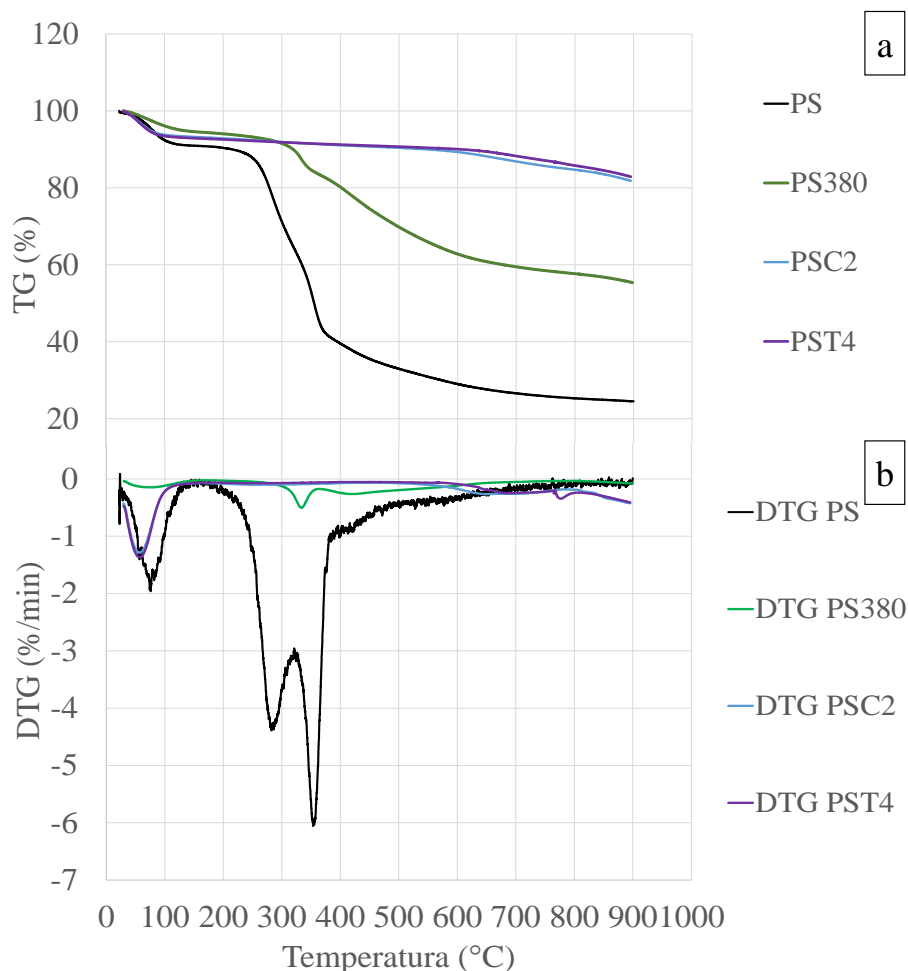


Figura 20. a) Termogravimetria e b) derivada da perda de massa em relação ao tempo das amostras PS, PS380, PSC2 e PST2.

Dentro da faixa de 140 °C e 390 °C foram observados dois picos para a amostra PS (Figura 20 b), os quais são atribuídas à degradação da hemicelulose e celulose. No caso das amostras PSC2 e PST4 os picos não foram observados, indicando que os materiais produzidos na ativação química a 700 °C e ativação física adicional a 700 °C com CO₂ desenvolveram uma estrutura porosa baseada em lignina. A curva DTG para a amostra PS380 apresentou uma pequena perturbação dentro da faixa compreendida entre 297 °C e 365 °C, o que corresponde à existência de restos de celulose, sendo um resultado esperado para uma temperatura de decomposição 389 °C (MA et al., 2015).

Nas Figuras 21 a e b são apresentadas a curvas termogravimétricas e as derivadas correspondentes para as amostras preparadas com endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem brasileira, as amostras apresentadas correspondem ao material *in natura* (DN), ao produto gerado após a pirólise (DN380), ao carbono ativado quimicamente com carbonato de sódio a 450 °C (DNC3) e o carbono ativado adicionalmente com CO₂ a 700 °C (DNT6).

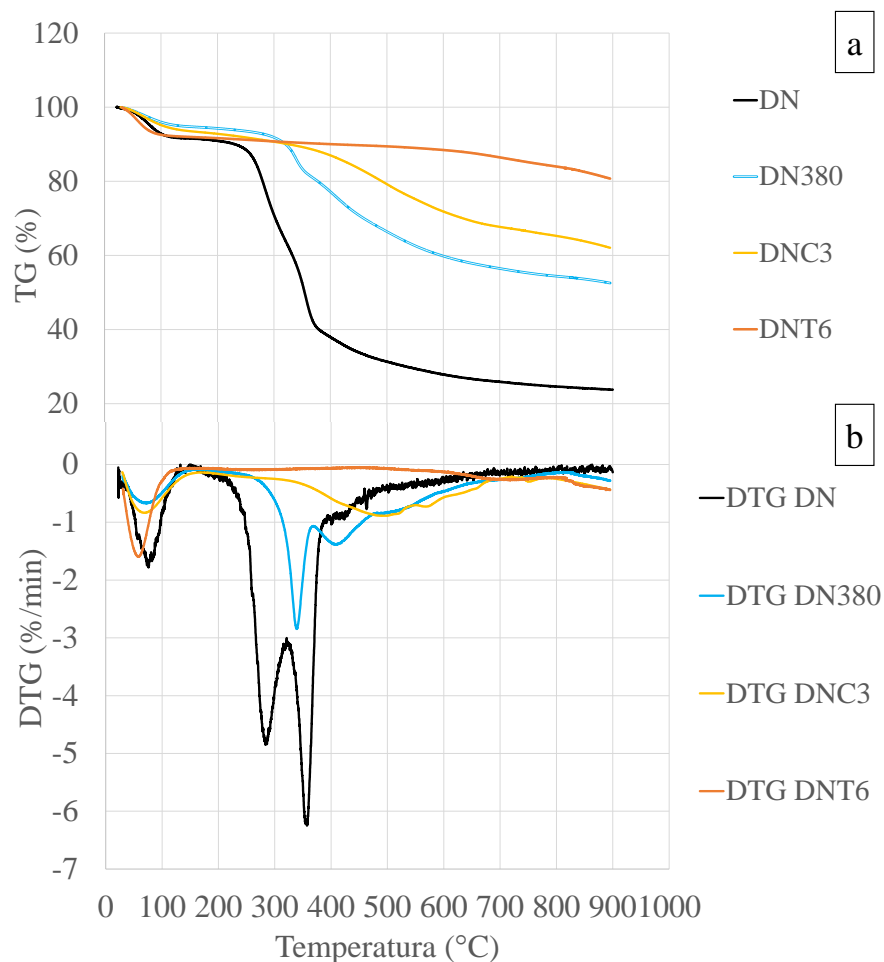


Figura 21. a) Termogravimetrias e b) derivadas da perda de massa em relação ao tempo das amostras produzidas com o endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem brasileira.

Observou-se uma sequência similar à obtida para as amostras produzidas com o endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem colombiana, sendo as amostras preparadas com menor temperatura (DN380 e DNC3), aquelas que obtiveram a maior perda de massa. As amostras *in natura* de origem brasileira (DN) e colombiano (PS) perderam a maior quantidade de massa, isto por se encontrarem no estado *in natura*.

Em relação à Figura 21 b, o comportamento da curva da derivada da temperatura para a amostra DN foi similar ao comportamento observado para a amostra PS (Figura 20 b), isto porque as duas amostras pertencem ao mesmo tipo de biomassa. Foi observado para a amostra DN380 picos mais intensos comparados com a amostra PS380 nas faixas de temperatura de 297-365 °C e 366-465 °C. A presença do primeiro pico é justificado pela presença de celulose que não foi removida com o tratamento de pirólise, o segundo pico indica a conversão de fenol em pirocatecol (pyrocatechol). Segundo Brebu; Vasile (2010) esta conversão ocorre de 350 °C até 450 °C, processo que acontece na lignina.

Na amostra DNC3 foi registrado um pico amplo que começa em 302 °C e finaliza em 674 °C. O fato da aparição desse pico a temperatura relativamente baixa é um indicativo que tanto hemicelulose como celulose não são removidos em sua totalidade no processo de ativação química a 450 °C. A abrangência desse pico até temperaturas altas pode indicar a degradação constante de cada um dos componentes principais presentes no material precursor, hemicelulose, celulose e lignina. No caso da amostra DNT6, observou-se um único pico na curva DTG, iniciando em 30 °C e finalizando em 120 °C, o qual foi comum para todas as amostras. Isto é atribuído à umidade retida pela amostra, obtida antes da execução do teste. O restante da curva apresentou semelhança com a amostra PST4 analisada na Figura 20 *b*, a qual tem como fator comum com a amostra DNT6 a temperatura de ativação física (700 °C).

Na Figura 22 são comparadas as curvas termogravimétricas de amostras homologas, sendo a única diferença entre cada dupla de amostras a origem do precursor utilizado, sendo as duplas comparadas: PS-DN, PS380-DN380, PSC2-DNC2 e PST4-DNT4.

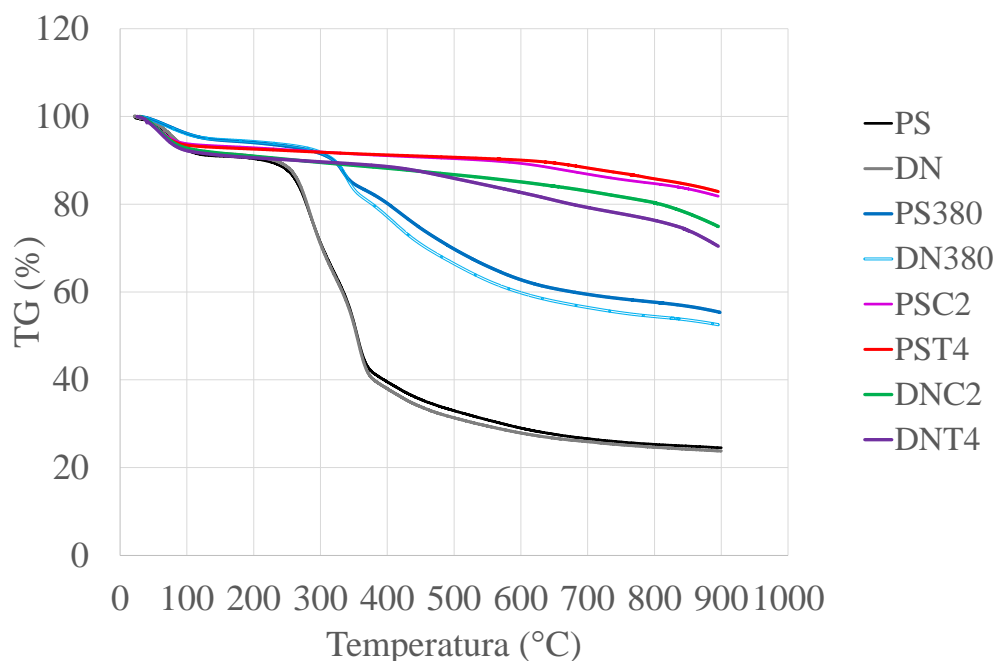


Figura 22. Termogravimetrias de amostras preparadas com as mesmas condições de pirólise, ativação química e física.

4.2.3 Difração de raios X

Na Figura 23 *a* são apresentados os difratogramas de raios X das amostras produzidas com o endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem brasileira, em que todas as

amostras que foram tratadas termicamente mantiveram o perfil de difração do precursor. No entanto, após tratamento térmico, verificou-se aumento da intensidade no pico detectado ao longo do difratograma, o que pode estar relacionado com o aumento da cristalinidade após os tratamentos térmicos (CULLITY, 1978).

Para a amostra DN380, encontraram-se os mesmos picos ($22,49^\circ$ e $34,60^\circ$), do material precursor (DN), correspondente a dióxido de silício. Adicionalmente foi observado para as amostras DN380, DNC1, DNT1 e DNT2 a existência de um pico amplo adicional dentro da região de $40,94^\circ$ e $43,43^\circ$, o qual pode ser atribuído a um dos planos característicos (200) do óxido de magnésio ($42,90^\circ$) ou óxido de alumínio ($42,82^\circ$).

Na Figura 23 *b* são apresentados os difratogramas das amostras preparadas com os diferentes precursores (origem colombiana e brasileira), tratados com carbonato de potássio e ativados a temperaturas de 450°C e 700°C .

Observou-se em todas as amostras da Figura 23 *b* os dois picos amplos característicos identificados anteriormente dentro das faixas que vão desde 21° até 23° e desde $40,94^\circ$ até $43,43^\circ$, lembrando que o primeiro pico encontrou-se na amostra *in natura* e foi determinado que esse pico é característico de materiais com estrutura amorfa e o segundo pico foi relacionado com a presença de óxido de magnésio ou óxido de alumínio, elementos que confirmaram sua presença nos testes de caracterização elementar. Adicionalmente, observou-se para a amostra DNC1 a presença de um pico em $26,58^\circ$, o qual pode ser relacionado com a formação de algum tipo de composto baseado em potássio, com planos característicos *hkl* 112 (observado no software *xpert*), resultado que pode ser correlacionado com o carbonato de potássio que foi utilizado para a fabricação dessa amostra. Evidências adicionais de compostos formados com o potássio foram observadas nas amostras DNC2 e PSC2 aparecendo picos extras aos observados nas amostras DNC1 e PSC1, sendo que um deles encontra-se em $30,25^\circ$ e mais intenso para a amostra DNC2 em relação à amostra PSC2 (HIDAYU; MUDA, 2016). A aparição desses picos pode ser atribuída ao aumento de temperatura na ativação química.

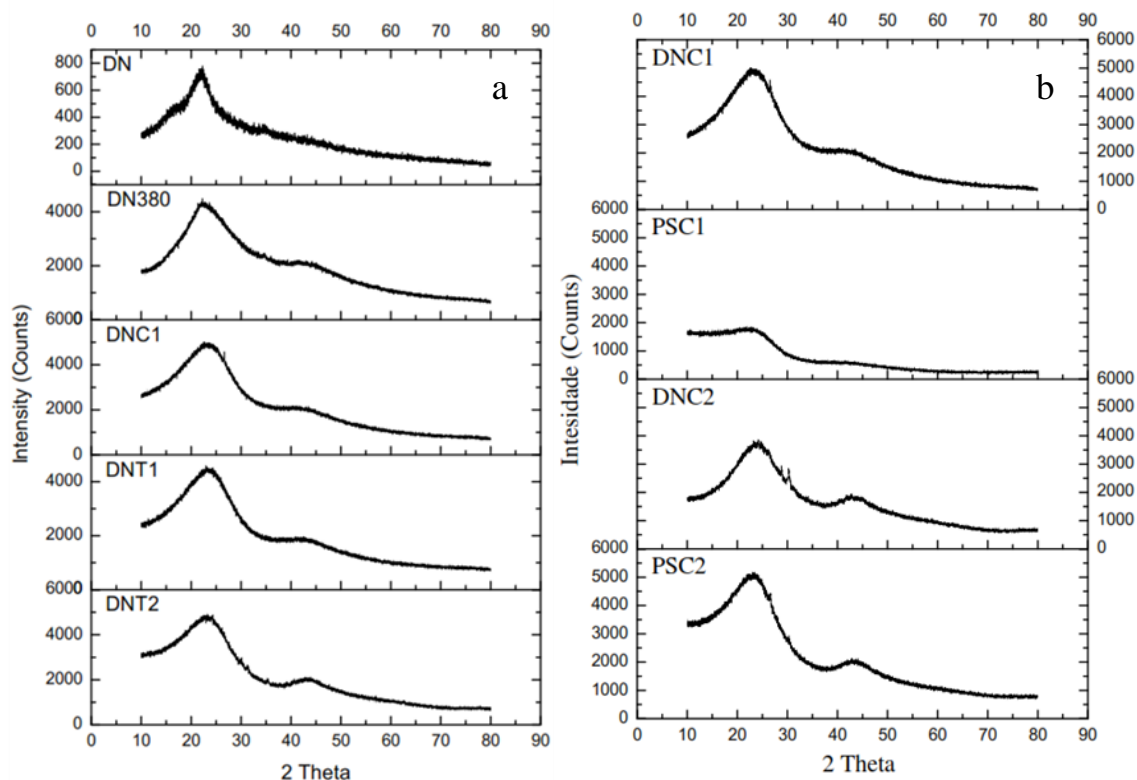


Figura 23. Difratomogramas de raios X de a) amostras obtidas com o precursor de *Elaeis guineensis* de origem brasileira e b) comparativo entre amostras tratadas com K_2CO_3 e ativadas quimicamente a 450 °C e 700 °C.

Na Figura 24 a são apresentados o difratogramas de raios X das amostras que foram ativadas quimicamente a 450 °C e receberam ativação física adicional com CO_2 a 450 °C. As amostras que foram ativadas fisicamente com CO_2 a 700 °C são apresentadas na Figura 24 b. No caso da Figura 24 a, não foi possível distinguir diferenças entre as diferentes amostras produzidas com as mesmas temperaturas de ativação, o que indica que, para essas condições, tanto o tipo de precursor como o tipo de produto químico utilizado na ativação não fazem diferença na estrutura dos materiais sintetizados.

Picos observáveis foram identificados nas amostras da Figura 24 b, os quais no caso da amostra DNT2, foram localizados em 30,07° o qual pode corresponder à formação de cristais de óxido de alumínio de cálcio, o qual tem um padrão com o pico mais intenso em 30,07°. Picos adicionais foram encontrados em 30,28°, 31,18° e 31,31°, os quais coincidiram com os picos característicos da estrutura cristalina de óxido ferroso de potássio ($K_6Fe_2O_5$). Isto encontra-se dentro do razoável, devido à presença desses compostos encontrados no análise elementar. A presença dos picos descritos anteriormente não foi observada com a mesma intensidade nas amostras DNT6 e PST2.

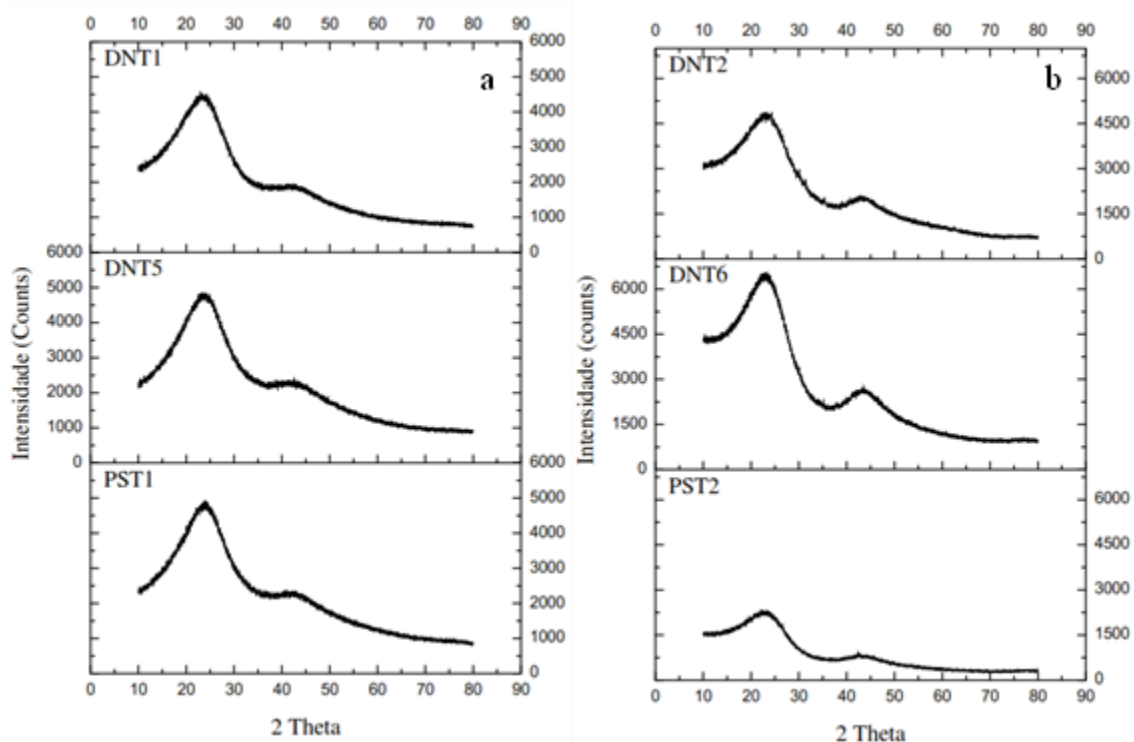


Figura 24. Difratogramas de raios X para amostras preparadas com precursores de diferentes origens (colombiana e brasileira) utilizando diferentes temperaturas de ativação adicional física a) 450 °C e b) 700 °C.

Os difratogramas das amostras produzidas pela ativação química a 700 °C e ativadas adicionalmente com dióxido de carbono a 450 °C e 700 °C são apresentados na Figura 25 *a* e *b*, respectivamente. Observou-se que as amostras tratadas com temperatura de ativação física de 450 °C mantiveram um perfil similar, sem manifestação de picos observáveis. Porém, os picos que foram encontrados na ativação química, não foram mais observados, indicando assim uma possível formação de compostos novos não identificáveis pela técnica de difração de raios X ou a reestruturação dos cristais formados anteriormente em cristais que anularam a soma dos raios difratados, resultando assim a não detecção de ditos compostos (CULLITY, 1978).

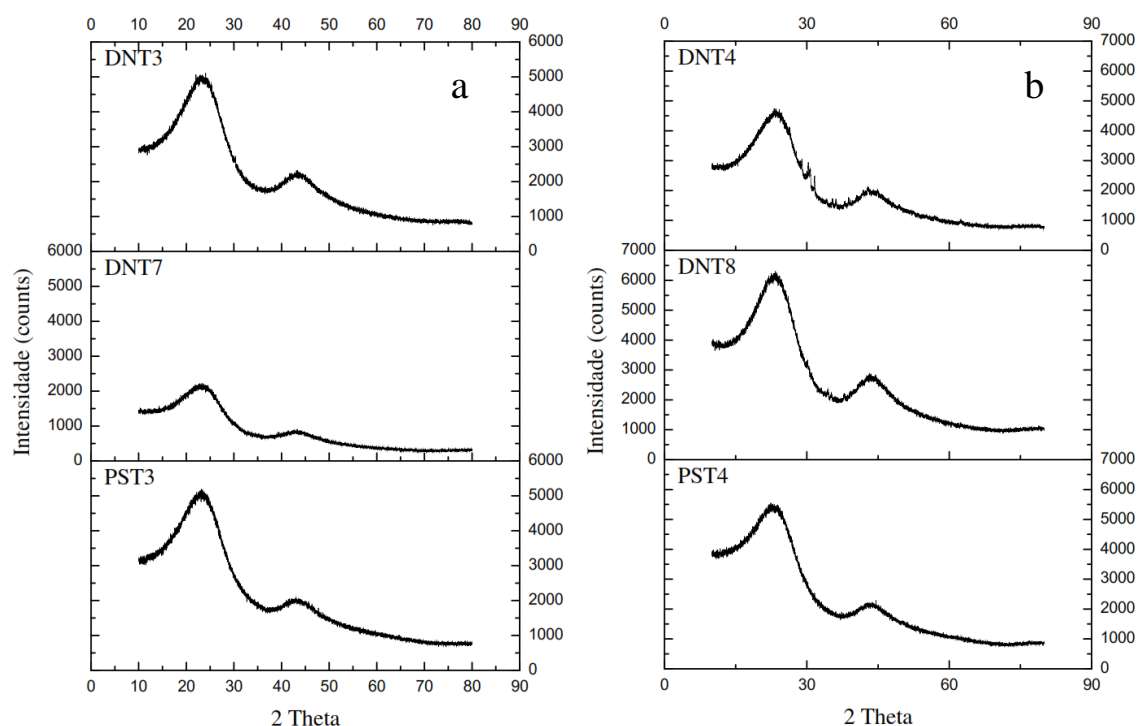


Figura 25. Difratogramas de raios X das amostras preparadas com endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem colombiana e brasileira, obtidas com temperaturas de ativação física de a) 450 °C e b) 700 °C.

As amostras que foram preparadas com temperatura de ativação física de 700 °C apresentaram, em geral, um comportamento similar ao encontrado em amostras anteriormente apresentadas, porém, observou-se a presença de picos na amostra DNT4 em diferentes valores de 2θ , indicando a reestruturação ou formação de estruturas cristalinas orientadas, de forma tal que foram detectáveis pelo equipamento. A maior parte desses picos pode ser relacionada com a natureza do material precursor e não com o produto químico utilizado na ativação. Isto é suportado pelo fato da não existência desses picos no difratograma da amostra obtida com o precursor proveniente da Colômbia (PST4) preparada com as mesmas condições.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)

Na Figura 26 são apresentadas as microscopias eletrônicas de varredura com ampliação de 7000 vezes das amostras produzidas com o endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem brasileira. Na figura 26 pode ser observado que o tratamento com carbonato de potássio seguido de ativação térmica com atmosfera inerte de nitrogênio a 450 °C (Figura 26 c) não alterou de forma visual a superfície do material em relação à amostra obtida

após o tratamento de pirólise (Figura 26 b), sendo observados poros com características similares (tamanho e formato) e densidade de poros similar para as duas amostras.

No caso das amostras que foram ativadas adicionalmente com CO₂ a 450 °C (Figura 26 d) e 700 °C (Figura 26 e), foi observado que alguns dos poros aumentaram o tamanho especialmente para a amostra tratada com 700 °C. Isto pode ter acontecido pela volatilização e saída de uma parte da lignina, a qual é decomposta na faixa de 389 °C a 762 °C em atmosfera inerte (MA et al., 2015).

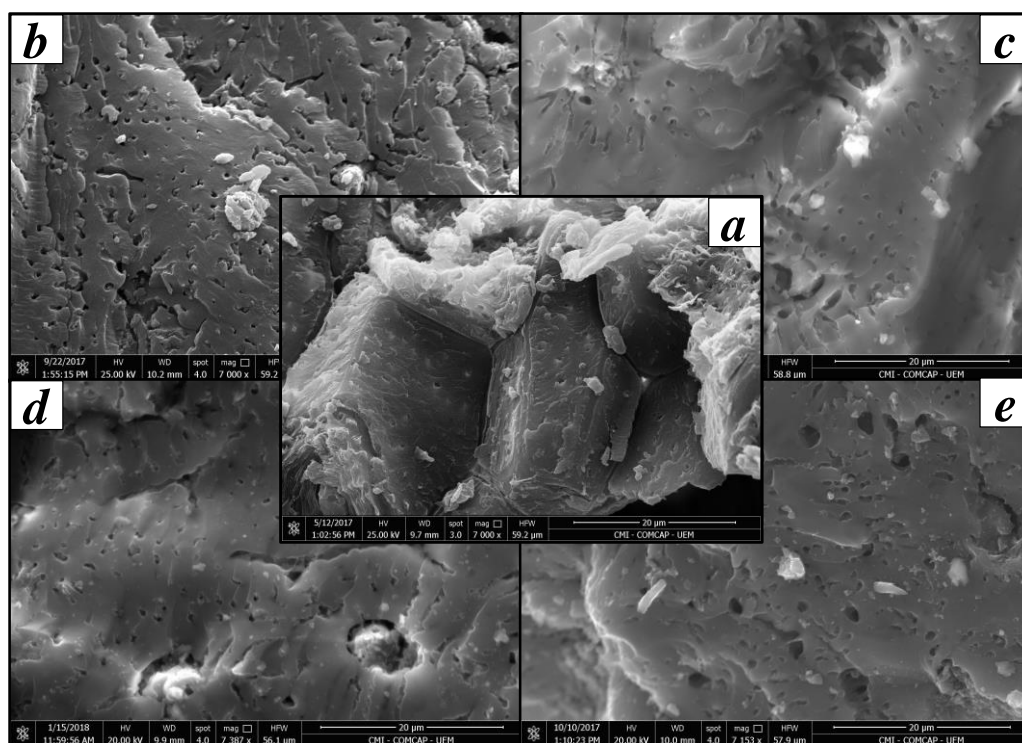


Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura para o a) material *in natura* de origem brasileira (DN), b) material produzido na pirólise a 380 °C (DN380), c) carbono ativado quimicamente a 450 °C (DNC1), d) carbono ativado adicionalmente com CO₂ a 450 °C, e) carbono ativado adicionalmente com CO₂ a 700 °C.

Na Figura 27 são apresentadas as imagens obtidas das amostras que foram tratadas com temperatura de ativação química de 450 °C utilizando os diferentes precursores e carbonatos para a ativação. A partir das micrografias apresentadas, foi possível observar que o aspecto das diferentes amostras foram similares, sendo observados poros de tamanho uniforme e espaçados de maneira uniforme sobre uma estrutura irregular. Adicionalmente, observou-se para as quatro amostras a formação de fendas com largura equivalente ao diâmetro observado nos poros adjacentes e comprimento finito. Isto pode ser relacionado à formação de poros e destruição dos mesmos durante o processo de ativação química, mesmo em temperatura de ativação baixa.

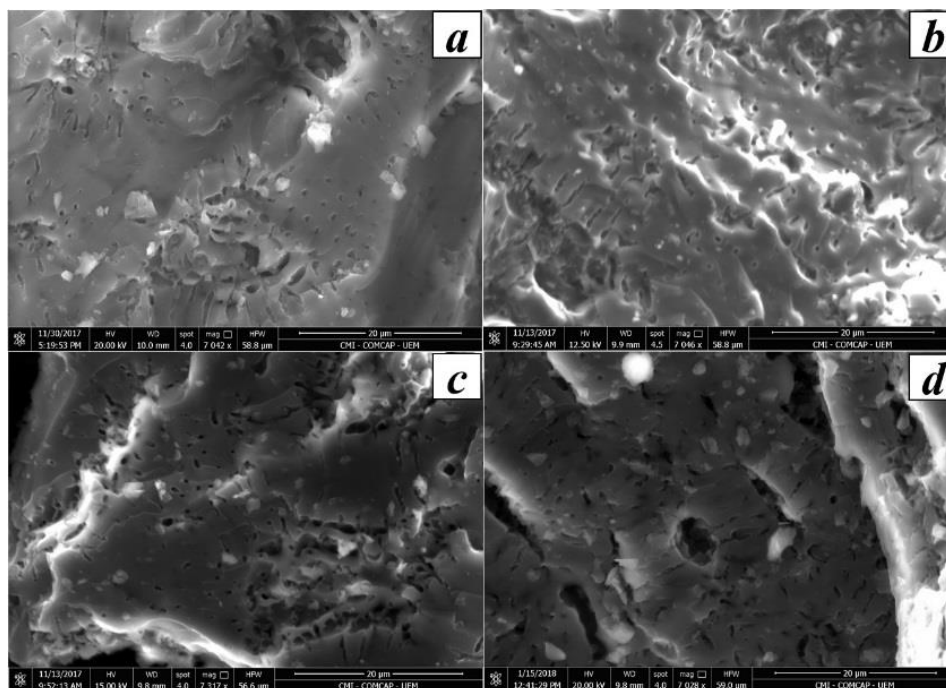


Figura 27. Microscopias eletrônicas de varredura das amostras obtidas após ativação química a 450 °C. a) DNC1, b) DNC3, c) PSC1, d) PSC3.

Na Figura 28 são apresentadas as microscopias eletrônicas de varredura das amostras ativadas quimicamente a 450 °C e com ativação adicional com CO₂ a 450 °C. Assim, observaram-se poros similares aos produzidos no estágio de ativação química a 450 °C, não sendo observada nenhuma mudança com as amostras obtidas no estágio anterior.

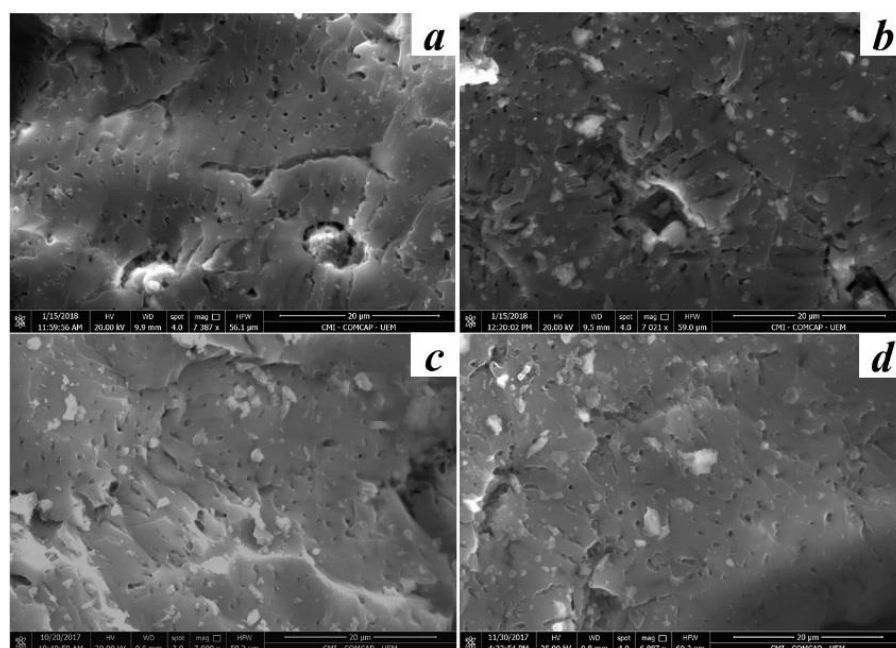


Figura 28. Microscopias eletrônicas de varredura para as amostras ativadas quimicamente a 450 °C e ativadas adicionalmente a 450 °C com CO₂. a) DNT1, b) DNT5, c) PST1, d) PST5.

Na Figura 29, são apresentadas as micrografias para as amostras ativadas quimicamente a 450 °C e ativadas adicionalmente a 700 °C por meio de ativação física. Pode se verificar que as amostras apresentaram a formação de poros com tamanhos maiores aos observados nos estágios anteriores, os quais encontram-se rodeados de poros de menor tamanho, conforme foi observado para estágios anteriores. Isto indica que o tratamento de ativação física adicional, realizado a 700 °C consegue aumentar gradualmente o tamanho dos poros formados no estágio de ativação química a 450 °C. Nas Figuras anteriores (DNC1, DNT1, DNT2) foram observadas pequenas impurezas espalhadas na superfície analisada de cada uma das amostras. No entanto, o que foi encontrado em relação a essas pequenas partículas e a possível causa será argumentado seguidamente.

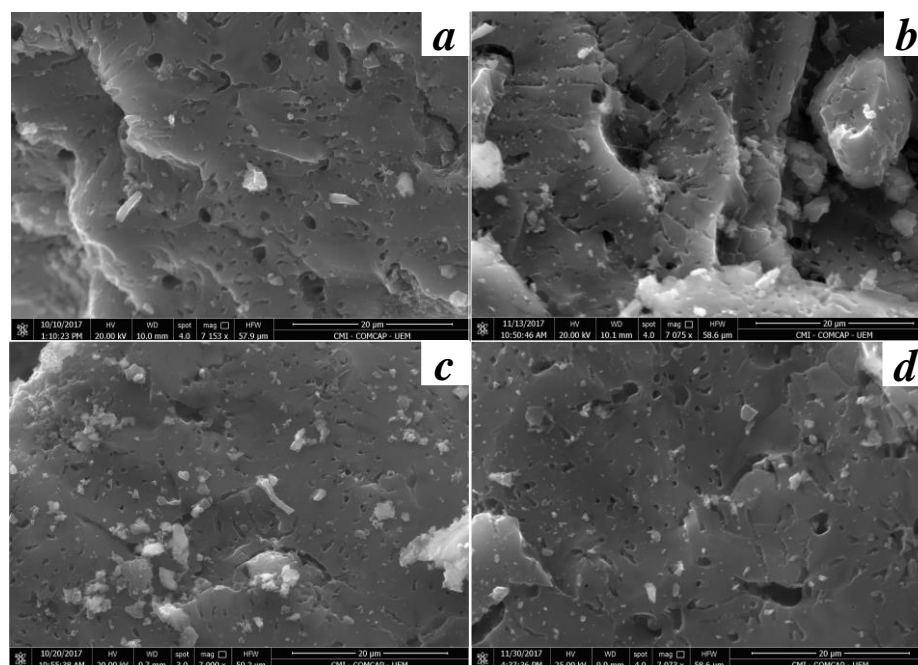


Figura 29. Microscopias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas com temperatura de ativação química de 450 °C e ativadas adicionalmente com dióxido de carbono a 700 °C. a) DNT2, b) DNT6, c) PST2, d) PST6.

Na Figura 30 são expostas as microscopias eletrônicas de varredura para as amostras obtidas com temperatura de ativação química de 700 °C. Impurezas similares às encontradas anteriormente foram encontradas em todas as amostras, tendo maior presença nas amostras PSC2 e DNC2. Adicionalmente, observou-se para as amostras tratadas com Na_2CO_3 (PSC4 e DNC4) a formação de poros maiores, os quais contém dentro poros similares aos encontrados nas amostras ativadas quimicamente com K_2CO_3 e ativadas adicionalmente com CO_2 (DNT1 e DNT2) (Figuras 28 e 29). Isto pode ser um indicativo

que o tratamento realizado com carbonato de sódio consegue desidratar a amostra de melhor maneira do que o carbonato de potássio e, assim, consegue formar uma estrutura porosa mais complexa.

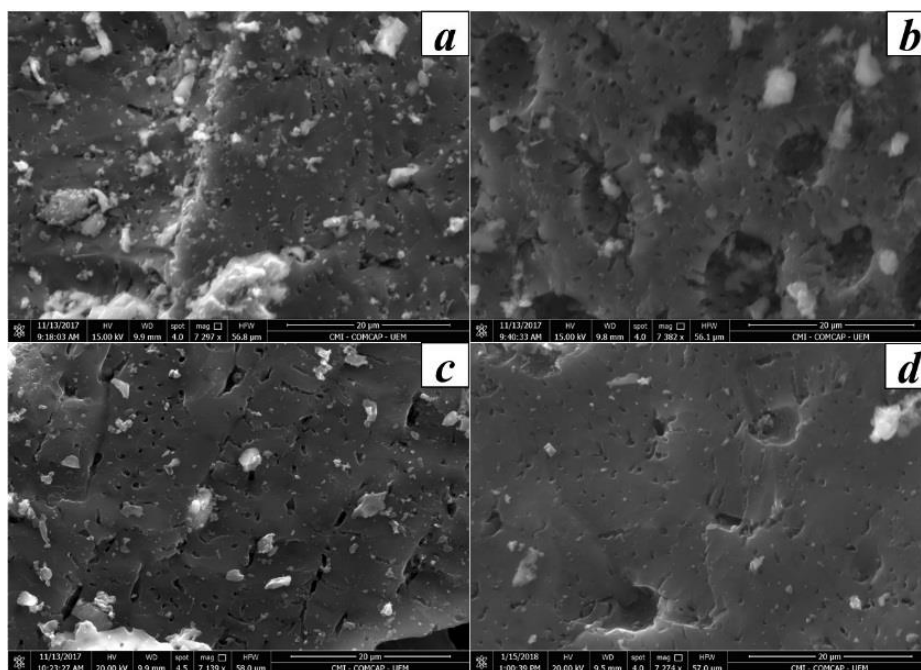


Figura 30. Microscopias eletrônicas de varredura para as amostras produzidas com ativação química a 700 °C. a) DNC2, b) DNC4, c) PSC2, d) PSC4.

Na Figura 31 são apresentadas as microscopias eletrônicas de varredura das amostras obtidas após o tratamento de ativação química a 700 °C e ativadas adicionalmente com CO₂ a 450 °C. Nestas micrografias, foram observadas estruturas porosas similares às obtidas para as amostras da Figura 28. Isto pode indicar que o tratamento com atmosfera oxidante utilizando temperatura inferior à temperatura de ativação química pode não ter benefício nenhum sobre o desenvolvimento da estrutura porosa do material obtido.

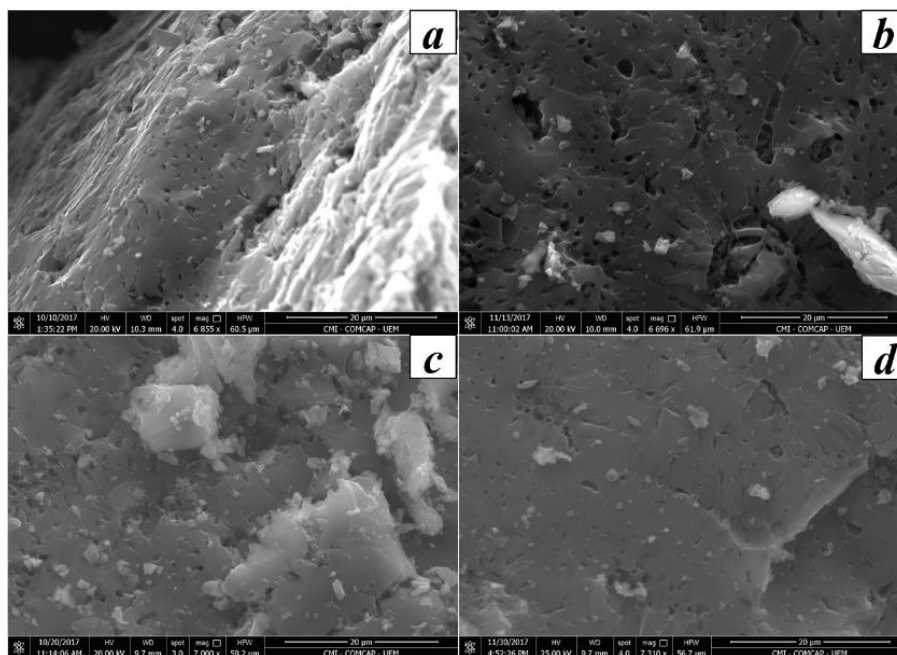


Figura 31. Microscopias eletrônicas de varredura para as amostras preparadas com temperatura de ativação química de 700 °C e ativadas adicionalmente com CO₂ a 450 °C. a) DNT3, b) DNT7, c) PST3, d) PST7.

Na Figura 32 encontram-se as microscopias eletrônicas de varredura das amostras obtidas com temperatura de ativação química a 700 °C e ativadas adicionalmente com CO₂ a 700 °C com atmosfera oxidante. Assim, podem ser observados poros que estão mais perto uns dos outros, além de apresentar heterogeneidade nos tamanhos de poros resultantes. Também, foram observadas fendas similares às encontradas em amostras descritas anteriormente (Figura 27).

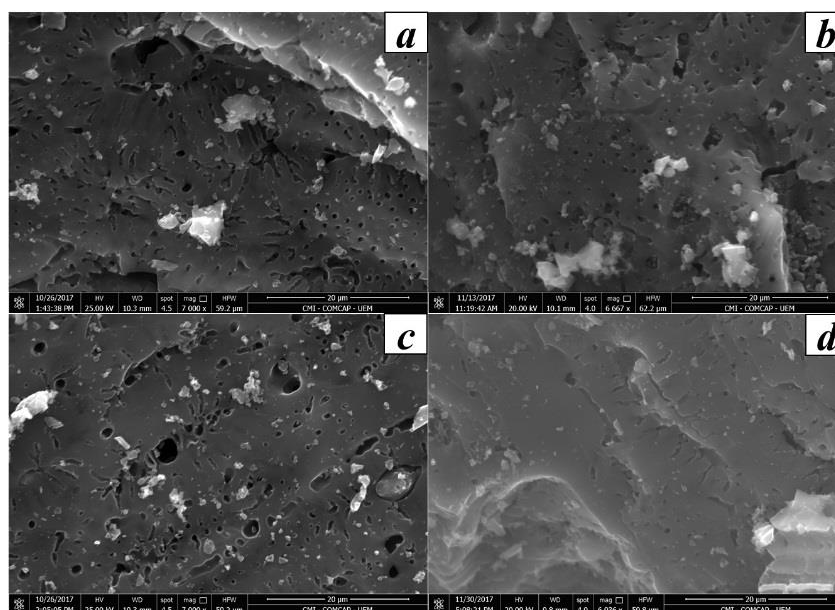


Figura 32. Microscopias eletrônicas de varredura das amostras obtidas com ativação química a 700 °C e ativadas adicionalmente com CO₂ a 700 °C. a) DNT4, b) DNT8, c) PST4, d) PST8.

Em relação às impurezas que foram encontradas espalhadas em várias das amostras apresentadas anteriormente, foram selecionadas algumas das amostras apresentadas anteriormente de forma aleatória e foi executado no equipamento Quanta 250 a análise de energia dispersiva, a qual foca o feixe de elétrons sobre um ponto em particular da imagem. As amostras são apresentadas na Figura 33 e as quantidades e os elementos encontrados foram reportados na Tabela 3.

Os elementos encontrados em cada um dos pontos específicos foram oxigênio, carbono, silício, alumínio, potássio e sódio, sendo que os dois últimos eram esperados por causa dos produtos químicos utilizados. Em relação aos outros elementos, estes fazem parte da composição química dos precursores. Assim, essas pequenas partículas de impurezas podem estar relacionadas com a metodologia utilizada para a obtenção da amostra para a análise, lembrando que os tamanhos de partícula utilizados no teste foram inferiores a 0,150 mm, o que faz que pequenas partículas do material produzido sejam observadas na microscopia.

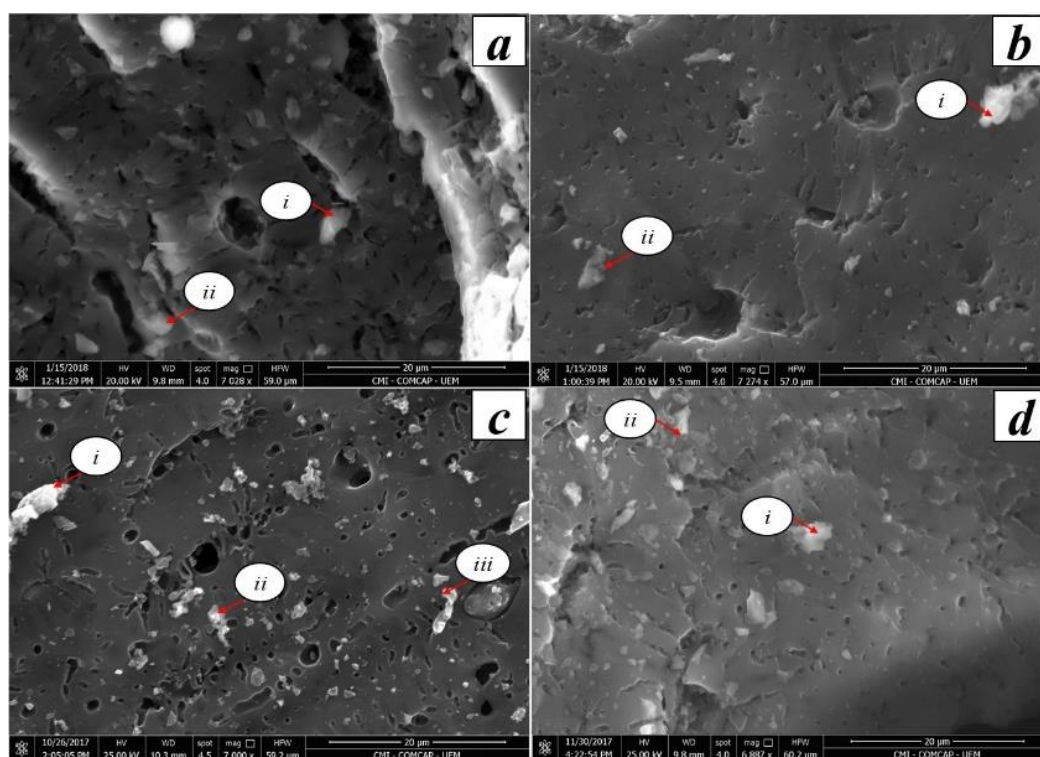


Figura 33. Imagens de microscopia eletrônica utilizadas para caracterizar as pequenas partículas observadas nas superfícies das amostras. a) PSC3, b) PSC4, c) PST4, d) PST5.

Tabela 3. Elementos e proporções encontradas relacionadas às partículas espalhadas na superfície das amostras, observadas nas microscopias eletrônicas de varredura.

		Elemento (%)					
Amostra	Ponto sobre imagem	O	C	Si	Al	K	Na
PSC3	<i>i</i>	45,20	43,80	6,90	3,30	0,80	-
	<i>ii</i>	26,20	73,80	-	-	-	-
PSC4	<i>i</i>	10,50	89,50	-	-	-	-
	<i>ii</i>	11,10	88,90	-	-	-	-
PST4	<i>i</i>	3,80	96,00	0,10	-	0,10	-
	<i>ii</i>	4,70	95,10	0,10	-	0,10	-
	<i>iii</i>	2,90	96,60	-	-	0,50	-
PST5	<i>i</i>	33,90	63,10	2,00	0,10	-	0,80
	<i>ii</i>	22,50	77,30	0,10	-	-	0,10

Na Tabela 4 são apresentados os elementos encontrados pela técnica de energia dispersiva, a qual encontra-se acoplada ao equipamento de microscopia eletrônica de varredura. Dentro da Tabela 4 são apresentadas todas as amostras em forma de duplas, a diferença dentro de cada dupla é a origem do precursor. Essa ordem tem com o objetivo observar a variação dos elementos encontrados pela técnica em cada um dos precursores utilizados.

Tabela 4. Caracterização elementar realizada com a opção de energia dispersiva acoplada ao equipamento de microscopia eletrônica de varredura.

		Elemento (%)					
Amostra	O	C	Si	Al	K	Na	Zn
PS	29,4	69,9	0,5	0,2	-	-	-
DN	24,1	72,8	1,3	0,7	-	-	1,1
PS380	18,3	81,7	-	-	-	-	-
DN380	26,1	73,9	-	-	-	-	-
DNC1	18,2	81,6	-	0,1	-	-	-

Amostra	Elemento (%)						
	O	C	Si	Al	K	Na	Zn
PSC2	8,4	90,1	0,8	-	0,7	-	-
DNC2	8,3	89,5	0,5	-	1,7	-	-
PSC3	18	82	-	-	-	-	-
DNC3	25,5	73,6	0,4	-	-	0,5	-
PSC4	7,9	92,1	-	-	-	-	-
DNC4	12,5	86,3	0,4	-	-	0,7	-
PST1	18,7	81,2	0,1	-	-	-	-
DNT1	19,8	79,6	0,4	-	0,2	-	-
PST2	5,5	94,3	-	-	0,1	-	-
DNT2	8,7	88,2	-	-	3,1	-	-
PST3	5,3	94,2	-	-	0,6	-	-
DNT3	4,6	94,8	-	-	0,6	-	-
PST4	2,7	96,3	0,2	0,1	0,6	-	-
DNT4	3,7	95,6	-	-	0,7	-	-
PST5	21,6	77,9	0,1	-	-	0,3	-
PST6	5,7	93,8	0,1	-	-	0,3	-
DNT6	9,6	89,4	0,5	-	-	0,5	-
PST7	12,4	87,4	-	-	-	0,2	-
DNT7	10,7	88	0,7	-	-	0,6	-
PST8	6,1	93,1	0,1	0,3	-	0,4	-
DNT8	10,6	88,2	0,6	-	-	0,6	-

Foram detectados na forma elementar, potássio e sódio em baixas porcentagens nas amostras que foram sintetizadas a partir da ativação química e física utilizando carbonato de potássio e sódio. Isto indica que a lavagem realizada dos materiais produzidos não foi suficiente para a remoção da totalidade do produto químico de ativação. Porém, a quantidade encontrada em média para todas as amostras foi 0,55 %, o que é um valor relativamente baixo. Além disso, observou-se que as quantidades de carbono e oxigênio

mudaram, de forma que apresentou-se um padrão, indicando que as altas temperaturas de ativação aumentam a quantidade de carbono em relação ao oxigênio (Figuras 34 a e b).

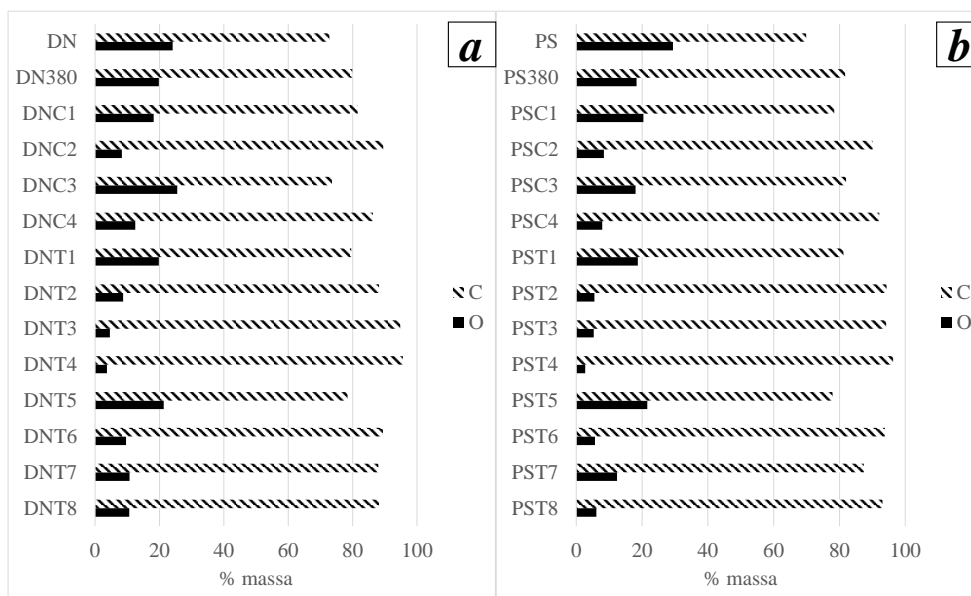


Figura 34. Comportamento do carbono e oxigênio em cada um dos estágios de síntese das amostras, preparadas com endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem a) brasileira e b) colombiana.

4.2.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 35 são apresentadas os espectros no infravermelho das amostras sintetizadas com o precursor de *Elaeis guineensis* de origem brasileira. E a partir dos espectros apresentados foram observadas mudanças nas bandas e intensidades, devido às condições utilizadas na síntese das amostras. Primeiramente é apresentada a evolução do espectro infravermelho em relação ao avanço na síntese das amostras, sendo comparado o espectro da amostra *in natura* de origem brasileira, com a amostra produzida após o tratamento de pirólise, ativação química utilizando 450 °C, ativação física utilizando 450 °C e ativação física utilizando 700 °C.

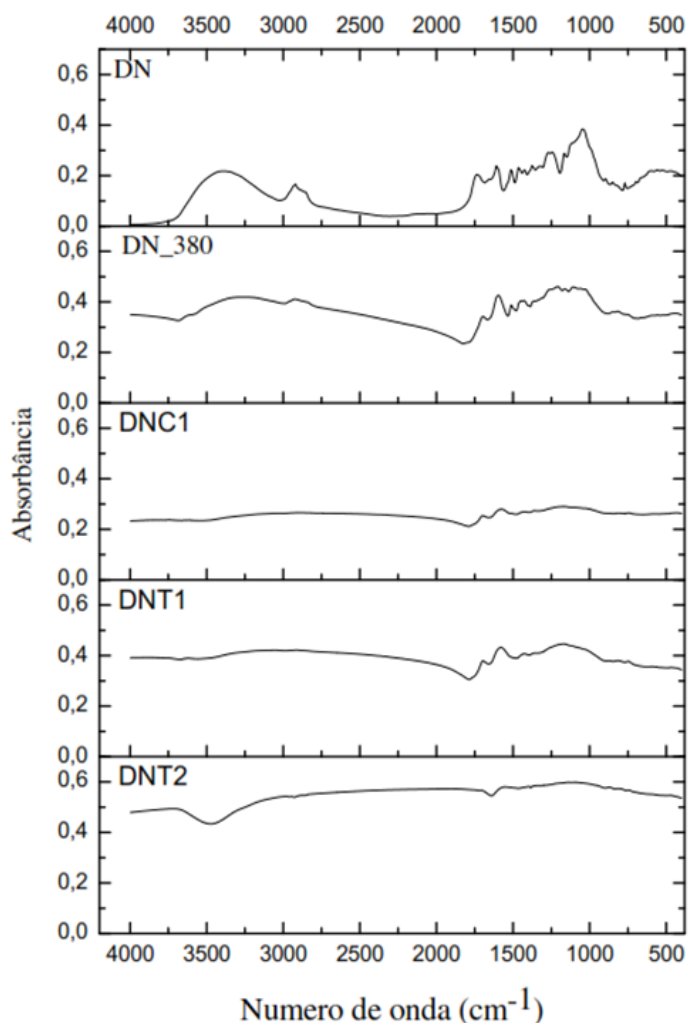


Figura 35. Espectroscopia no infravermelho das amostras preparadas com o endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem brasileira.

A banda na região de 3300 e 3400 cm^{-1} correspondente a grupos funcionais O-H e relacionada com unidades repetidas de glicose, as quais compõem a celulose (HUANG; FU, 2013) sofreram uma atenuação em todas as amostras conforme os estágios do tratamento foram executados. De acordo com o estudo de Ma et al. (2015), a hemicelulose e a celulose se decompõem na faixa de 139 °C a 389 °C, temperatura que foi atingida no estágio da pirólise e ultrapassada nos estágios de ativação química e física, evidenciando uma redução desse pico de forma gradual. Adicionalmente, observou-se a redução da intensidade do pico em 1041 cm^{-1} , atribuída a grupos funcionais C-O, correspondentes a ligações de fenilpropano, C-O (CHEN, 2014).

Em relação às vibrações encontradas dentro da faixa de 1700 a 1730 cm^{-1} , correspondente a ligações C=O, atribuídas a aldeídos na forma de aldeído conferyl, mencionado anteriormente, foi observado que a banda reduziu em baixa proporção sua

intensidade nas amostras DN380, DNC1 e DNT1, comparado com a amostra *in natura* (DN). Isto confirma que a banda corresponde a um dos compostos presentes na lignina, já que as temperaturas de tratamento das amostras mencionadas anteriormente foram inferiores a 450 °C, lembrando que a faixa de temperatura de degradação térmica da lignina começa em 390 °C e finaliza em 762 °C (MA et al., 2015). Não foi possível identificar a banda correspondente ao grupo funcional C=O, relacionado com o aldeído conferyl para a amostra DNT2, embora a temperatura utilizada para a síntese dessa amostra fosse inferior à temperatura da degradação total desse composto.

Observam-se bandas de absorção na região de 1640 e 1450 cm^{-1} para as amostras DN e DN380, as quais são relativas a anéis aromáticos (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996), presentes na estrutura da lignina na forma de ligações aromáticas do tipo glicerol- β -aril-éter. No caso das amostras DNC1 e DNT1 as bandas mencionados anteriormente tiveram redução na sua intensidade, devido à degradação parcial da lignina presente no material precursor (MA et al., 2015). Para a amostra DNT2 observou-se que as bandas relacionadas aos anéis aromáticos foram quase diminuídas em sua totalidade devido à alta temperatura utilizada para a obtenção dessa amostra, a qual se encontrava perto da temperatura de degradação total da lignina (CHEN, 2014).

Com o objetivo de analisar e comparar o comportamento das outras amostras sintetizadas de uma forma mais amigável, as análises por espectroscopias no infravermelho foram separadas em diferentes séries, os fatores comuns para cada uma das series foram as temperaturas de ativação química e física. Na Figura 36 são apresentadas os espectros no infravermelho para as amostras sintetizadas com temperaturas de ativação química de 450 °C.

De forma geral, observou-se que as amostras sintetizadas com temperatura de ativação química de 450 °C, utilizando diferentes materiais precursores e diferentes produtos químicos na ativação química, obtiveram um espectro com padrão similar. Isto indica que a maior parte dos grupos funcionais presentes nas amostras comparadas, são os mesmos que as bandas analisadas em conjunto com a amostra (Figura 35). A diferença notável foi observada para a amostra DNC3, a qual tem uma banda relativamente ampla na faixa de 3300 e 3500 cm^{-1} , o que pode ser relacionado com grupos funcionais O-H, os quais podem ser atribuídos à presença de umidade na amostra. Desta série é possível afirmar que nem o tipo de produto químico utilizado na ativação química, nem o precursor afetaram de forma representativa o observado na espectroscopia no infravermelho.

Adicionalmente, observou-se para a amostra PSC1 uma banda em 1382 cm^{-1} , a qual não foi observada nas outras amostras, com a mesma intensidade e corresponde a ligações C-C e C-H, relacionadas com alcanos (MA et al., 2015), os quais fazem parte da lignina (GAO et al., 2016).

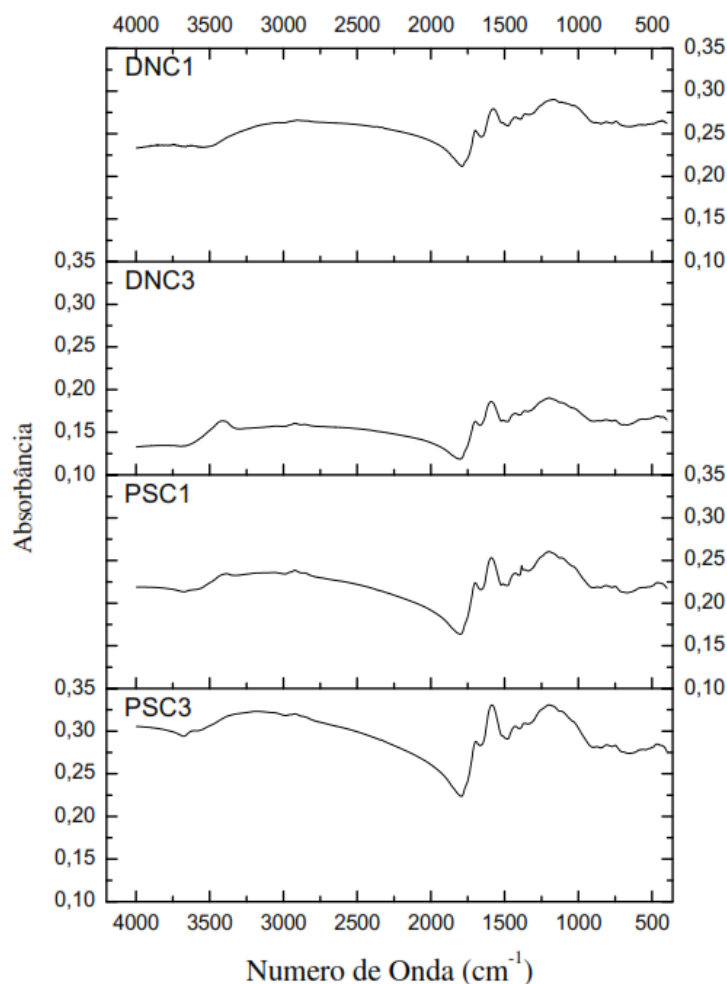


Figura 36. Espectroscopia no infravermelho para as amostras preparadas com os diferentes precursores, ativadas quimicamente a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na Figura 37 são apresentados os espectros no infravermelho, para as amostras sintetizadas com temperatura de ativação química de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ativadas adicionalmente com atmosfera oxidante a temperaturas de ativação de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 37 a) e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 37 b).

Observou-se na Figura 37 a que os espectros obtidos para as amostras sintetizadas com diferentes precursores e diferentes produtos químicos, mas com as mesmas temperaturas de ativação química, apresentaram uma alta semelhança nos grupos funcionais. Porém, a amostra PST1 apresentou uma banda de uma intensidade notável em

1382 cm^{-1} , o que indica que para essa amostra os grupos funcionais C-C e C-H, atribuídos à presença de alcanos (MA et al., 2015), se mantiveram presentes após o tratamento de ativação física.

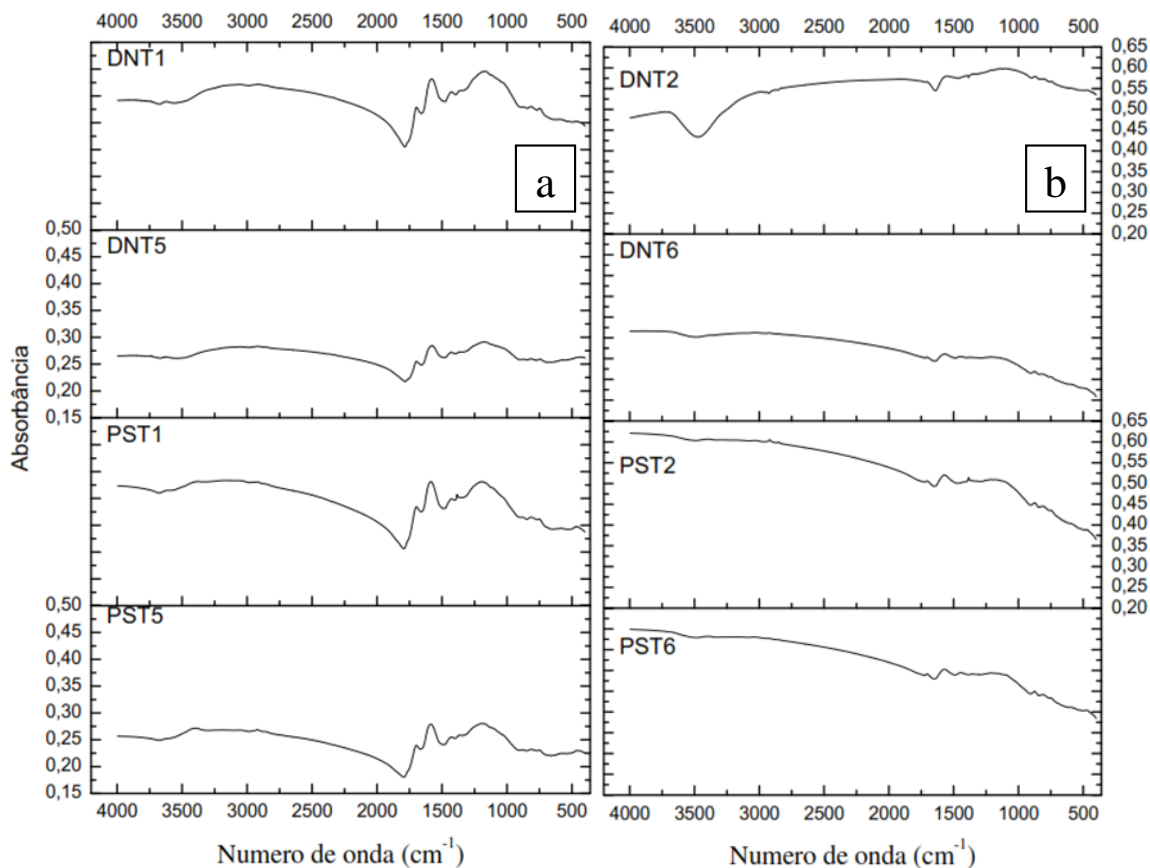


Figura 37. Espectroscopia no infravermelho de amostras ativadas quimicamente a 450 °C e ativadas adicionalmente com temperatura de ativação física a) 450 °C e b) 700 °C.

Na Figura 37 *b* são apresentados os espectros para as amostras sintetizadas com as mesmas condições de síntese da amostra DNT2, sendo, temperatura de ativação química 450 °C e temperatura de ativação física de 700 °C. Observou-se para as amostras preparadas com temperatura de ativação física (atmosfera oxidante) de 700 °C uma quantidade menor de perturbações no espectro infravermelho, o que indica que a presença de grupos funcionais nos materiais produzidos é reduzida, evitando, assim, a chance de interações químicas com o CO_2 na etapa de adsorção. Além disso, foram observadas semelhanças nos espectros obtidos para as amostras DNT6, PST2 e PST6. Porém, a amostra DNT2 apresentou um comportamento diferente em relação às outras amostras na faixa de 3190 e 3670 cm^{-1} , sendo observada uma diminuição na intensidade das bandas, o que pode estar relacionado com o deslocamento das linhas base das amostras sintetizadas, atribuída à cor escura das amostras.

Observou-se para as amostras ativadas quimicamente a 700 °C (Figura 38), a diminuição ou desaparecimento de algumas bandas nos espectros, o que indica que compostos como as unidades repetidas de glicose, ligadas a grupos funcionais O-H, atribuídas à presença de celulose (3300-3400 cm^{-1}) (CHEN, 2014) e o Xylan, ligado a grupos funcionais do tipo C-O (1041 cm^{-1}), foram completamente removidos por causa do tratamento a temperaturas superiores à temperatura de decomposição da hemicelulose (323 °C) e celulose (389 °C) (MA et al., 2015). No caso dos aldeídos, relacionados como grupos funcionais C=O, observados na faixa de 1700 e 1730 cm^{-1} , e as ligações aromáticas do tipo glicerol- β -aril-eter, encontradas na região de 1400 e 1600 cm^{-1} , as quais pertencem à estrutura molecular da lignina (CHEN, 2014; HAMZA et al., 2016; HÄNNINEN; KONTTURI; VUORINEN, 2011), estes foram parcialmente removidos dos materiais obtidos. Isto encontra-se vinculado à temperatura utilizada na ativação química (700 °C), a qual não foi mais que a temperatura de decomposição da lignina (762 °C) (MA et al., 2015).

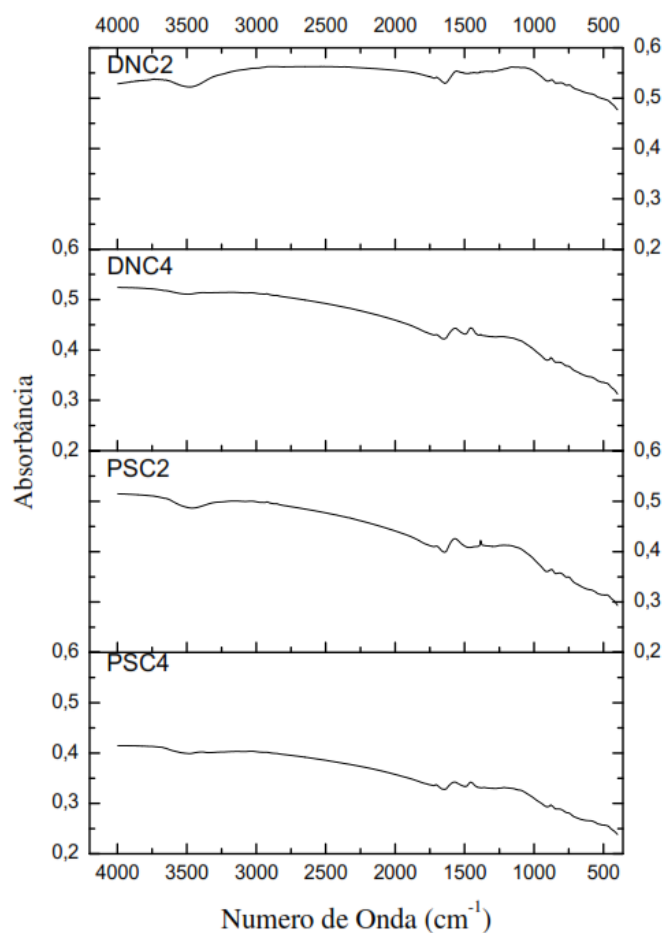


Figura 38. Espectroscopia no infravermelho para as amostras produzidas com temperatura de ativação química de 700 °C.

Finalmente, observou-se a ausência da banda existente em 1444 cm^{-1} unicamente para as amostras PSC2 e DNC2. Essa banda é atribuída aos grupos funcionais C-O, -COO- (RANA et al., 2010), os quais foram removidos das amostras pela interação com o carbonato de potássio, lembrando que foi esse o fator comum entre as amostras PSC2 e DNC2. Finalmente, a banda existente em 1382 cm^{-1} , observado para a amostra PSC2, é atribuída aos grupos funcionais do tipo C-C e C-H, e manteve sua intensidade, se for comparada com a amostra PSC1, indicando que o aumento da temperatura não conseguiu remover esse tipo de grupos funcionais utilizando como produto químico de ativação o carbonato de potássio. Essa afirmação é suportada pela ausência do mesmo na amostra PSC4, a qual foi obtida com carbonato de sódio como material de ativação química.

As amostras obtidas utilizando 700 °C como temperatura de ativação química e ativadas adicionalmente com CO_2 a 450 °C e 700 °C são apresentadas na Figura 39 *a* e *b*, respectivamente.

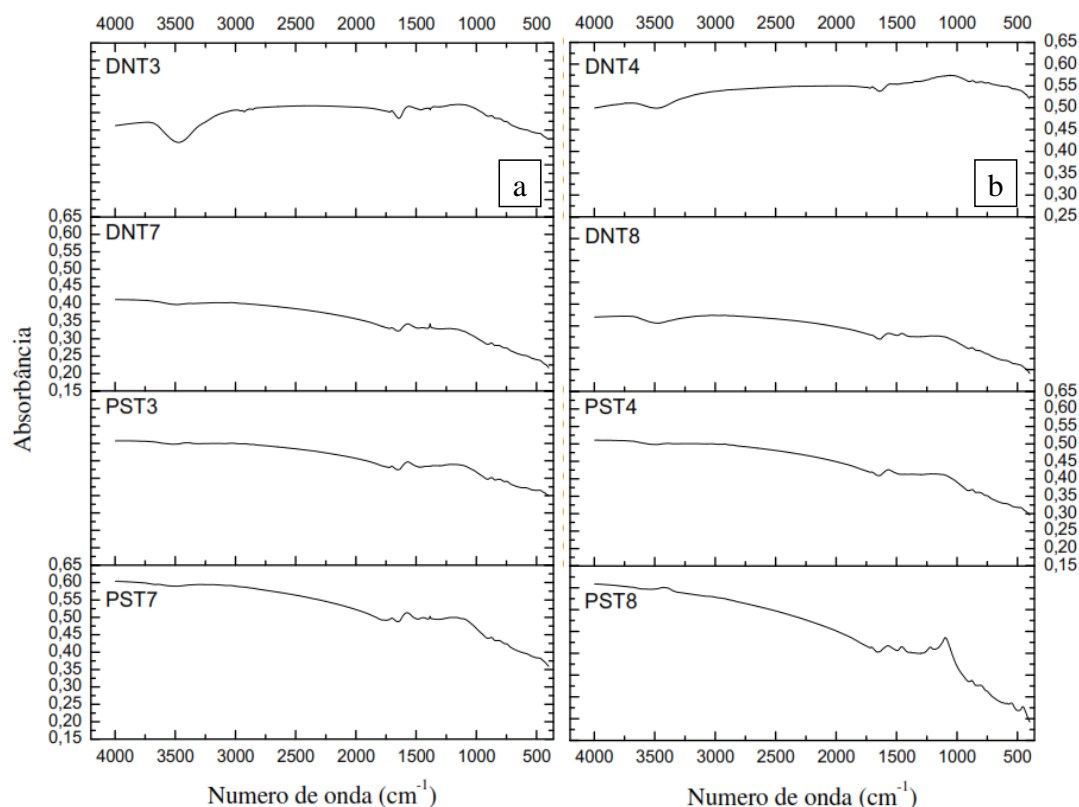


Figura 39. Espectroscopia no infravermelho para as amostras obtidas com temperatura de ativação química a 700 °C e ativadas adicionalmente com CO_2 a a) 450 °C e b) 700 °C .

Observou-se para as amostras preparadas com temperatura de ativação física de 450 °C e 700 °C Figura (39 *a* e *b*) a presença de duas bandas, uma destas, dentro da faixa de 1700 e 1730 cm^{-1} e o outro entre 1400 e 1600 cm^{-1} , as quais são atribuídas à ligações

C=O e grupos funcionais aromáticos, encontrados anteriormente (seção 4.1.5) e são correspondentes à presença da lignina no endocarpo de *Elaeis guineensis*, a presença dos picos está em total acordo com as temperaturas utilizadas na síntese das amostras, já que não ultrapassaram a temperatura de decomposição da lignina (MA et al., 2015). Foram observados dois picos fortes e únicos para a amostra PST8 (Figura 39 b), os quais encontram-se dentro da faixa de 1000 e 1300 cm^{-1} e correspondem a ligações do tipo C-O, devido à presença de éters (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 1996). Segundo Nalawade et al. (2006), existe interação entre grupos funcionais C-O e CO_2 , o que indica que a amostra PST8, provavelmente, seja uma das amostras que apresente melhor adsorção de CO_2 .

4.2.6 Análise textural com fisissorção de dióxido de carbono a 273 K

Dióxido de carbono a 273 K como técnica de caracterização textural foi a ferramenta utilizada devido aos resultados não favoráveis obtidos utilizando nitrogênio a 77 K (apêndice 1). A causa da não aplicabilidade do nitrogênio a 77 K nos materiais obtidos é a possível existência de poros estreitos com tamanhos de poro inferiores a 2 nm (PINTO; MESTRE; CARVALHO, 2010), o que dificulta cineticamente a adsorção de nitrogênio a 77 K ou a provável existência de interações entre moléculas de nitrogênio com as amostras de carbono ativado produzidas, as quais impedem a adsorção e dessorção de nitrogênio nas amostras. O aumento da temperatura de adsorção conduz ao aumento da taxa de difusão das moléculas nos microporos, o que incrementa a quantidade adsorvida (GARRIDO et al., 1987), fornecendo dados pouco confiáveis.

Na Figura 40 são apresentadas as isotermas de adsorção para as amostras PST1, PSC4 e PST8, nas quais é possível observar que a amostra PST1, apesar ter sido ativada química e fisicamente apresentou menor quantidade de CO_2 adsorvido, sendo comparada com a amostra PSC4 (ativada quimicamente). Isto tem estreita relação com as baixas temperaturas utilizadas nas ativações químicas e físicas com que a amostra PST1 foi tratada. Adicionalmente, foi observado que o comportamento das isotermas de adsorção nas três amostras corresponde à isoterma tipo I (IUPAC), a qual é tipo de materiais microporosos (VARGAS; GIRALDO; MORENO-PIRAJÁN, 2012).

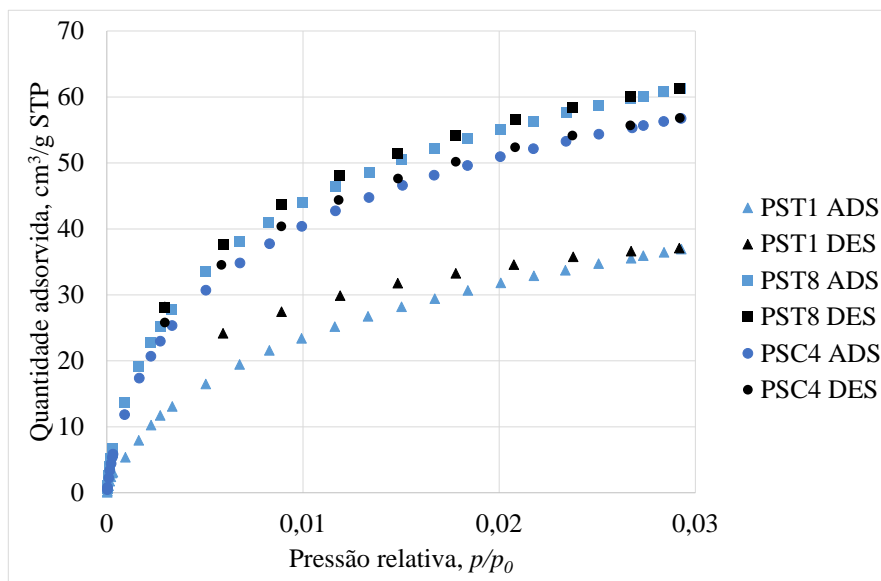


Figura 40. Isotermas de adsorção e dessorção de CO₂ para as amostras PST1, PSC4 e PST8.

Os volumes microporosos calculados para as amostras PST1, PSC4 e PST8 foram 0,107 cm³/g, 0,155 cm³/g e 0,162 cm³/g, respectivamente. Observou-se que a maior área específica atingida entre as amostras caracterizadas com dióxido de carbono foi a amostra PST8, como apresentado na Figura 41.

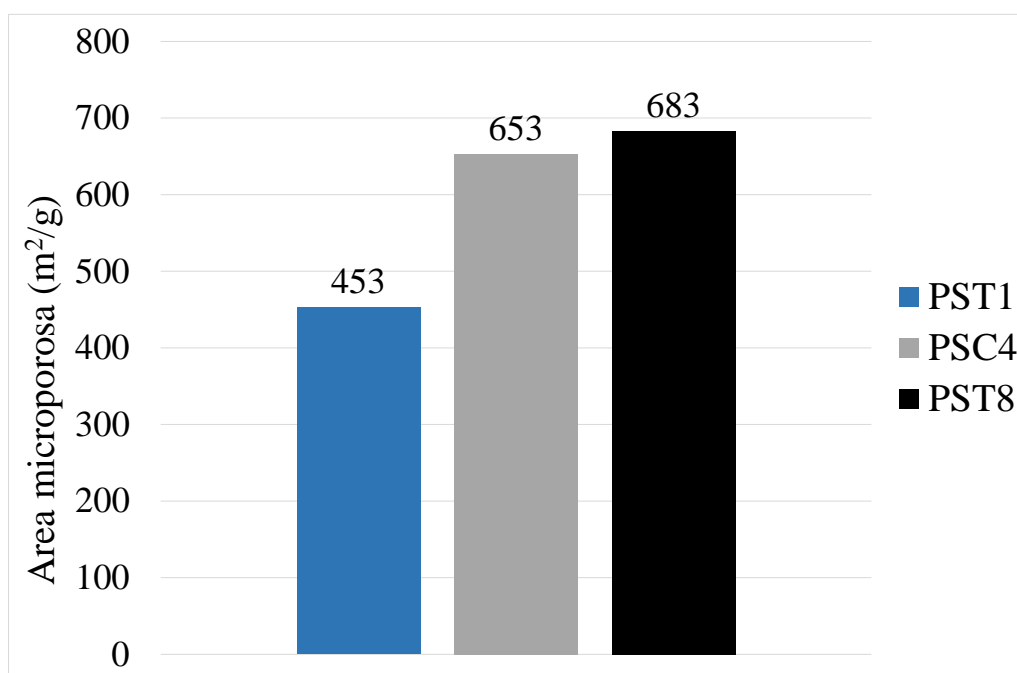


Figura 41. Áreas de microporos para as amostras PST1, PSC4 e PST8, calculadas pela equação de Dubinin-Raduskevich.

De acordo com o observado na Figura 42, as amostras apresentaram tamanhos de poros similares, dentro da faixa de 0,3 até 1 nm, os quais, segundo Sefara (2007), esses tipos de poros podem ser categorizados como subultramicroporos. Além disso, observou-

se maior desenvolvimento dos poros para as amostras que foram tratadas com temperaturas altas, sendo observada para a amostra PST8 uma quantidade maior dos dois tipos de subultramicroporos. No trabalho de Lee; Park, (2013), é relatado que a amostra que apresentou maior quantidade de poros de tamanho de 0,5 nm foi a amostra que teve maior adsorção de CO₂ a 298 K e 1 bar, assim, isto é mais uma indicação que a amostra PST8 é a mais apropriada para a adsorção de CO₂.

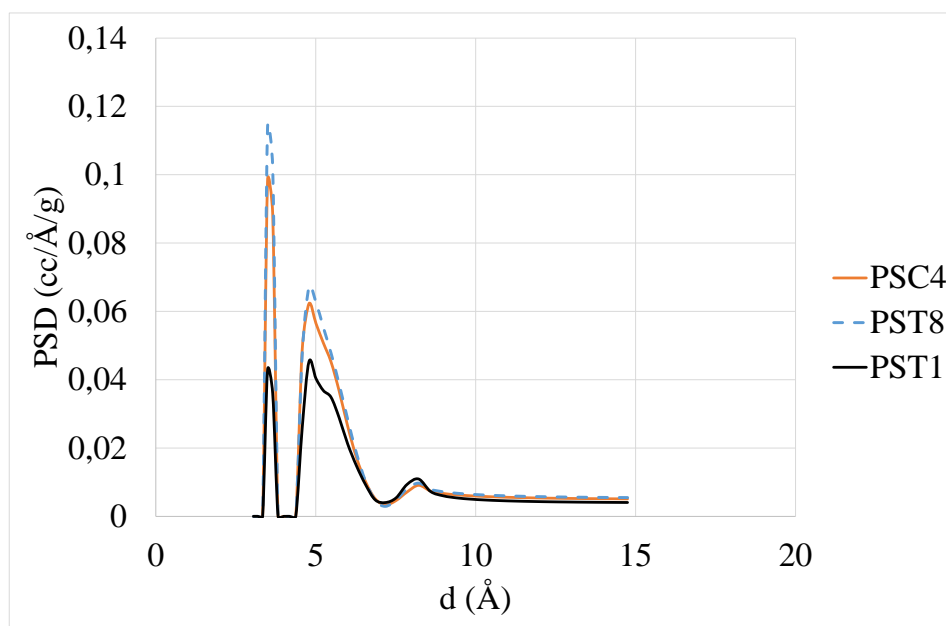


Figura 42. Distribuição de tamanho de poro para as amostras PST1, PSC4 e PST8, calculadas com o modelo DFT.

4.3 Testes de adsorção de CO₂ em equipamento termogravimétrico

Neste item são apresentados os resultados correspondentes às capacidades de adsorção de CO₂, quantificadas pela técnica termogravimétrica. É apresentada a comparação dos comportamentos de adsorção de CO₂ nas amostras produzidas pela ativação química utilizando nitrogênio como gás de arrastre. Pela comparação dos resultados das amostras obtidas com a ativação física adicional com CO₂, foi selecionada a amostra que considerou-se como a melhor para o objetivo deste trabalho.

4.3.1 Comparação das amostras preparadas com nitrogênio

Pode-se observar na Figura 43 que a amostra com maior capacidade de adsorção de CO₂ preparada com endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem brasileira, ativada quimicamente com carbonato de potássio e tratada termicamente com atmosfera inerte a 700 °C, teve a capacidade de adsorver 10,84 mg de CO₂ por grama de carbono ativado.

Além disso, foi observada perda de massa para a amostra DNC3 após atingido um valor máximo, o que poderia ter sido causado pelo baixo desenvolvimento da estrutura porosa. Para a amostra DNC1 foi observada uma quase nula capacidade de adsorção de CO₂ (0,85 mg/g) efeito que pode ser atribuído à baixa temperatura utilizada na ativação.

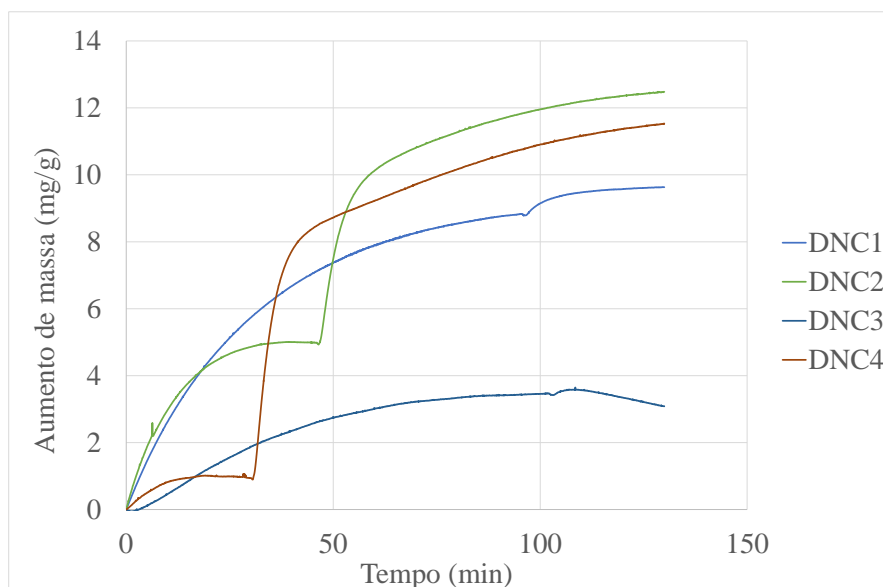


Figura 43. Comportamento da adsorção de CO₂ em amostras tratadas quimicamente com carbonato de potássio (DNC1, DNC2) e carbonato de sódio (DNC3, DNC4) e tratadas termicamente com atmosfera inerte a 450 °C (DNC1, DNC3) e 700 °C (DNC2, DNC4).

Em relação às amostras preparadas utilizando como precursor o endocarpo de origem colombiana (Figura 44), foi encontrado um comportamento similar para as amostras tratadas com baixas temperaturas (PSC1 e PSC3), porém, o comportamento de perda de massa após atingida a máxima adsorção de CO₂ foi apresentado pela amostra tratada quimicamente com carbonato de potássio e não pela amostra preparada com carbonato de sódio como aconteceu com a amostra DNC3. Além disso, foi encontrado que a maior capacidade de adsorção foi obtida pela amostra PSC4, a qual foi preparada com as mesmas condições que a amostra DNC4.

É possível concluir pelo observado nas Figuras 43 e 44 que o melhor tratamento para as amostras para maximizar a quantidade de CO₂ adsorvido é aquele que foi realizado utilizando carbonato de sódio e ativado com atmosfera inerte a 700 °C, esta afirmação é baseada no maior aumento de massa observado para a amostra preparada com essas condições (PST8). Na Tabela 5 são apresentadas as capacidades de adsorção de cada uma das amostras.

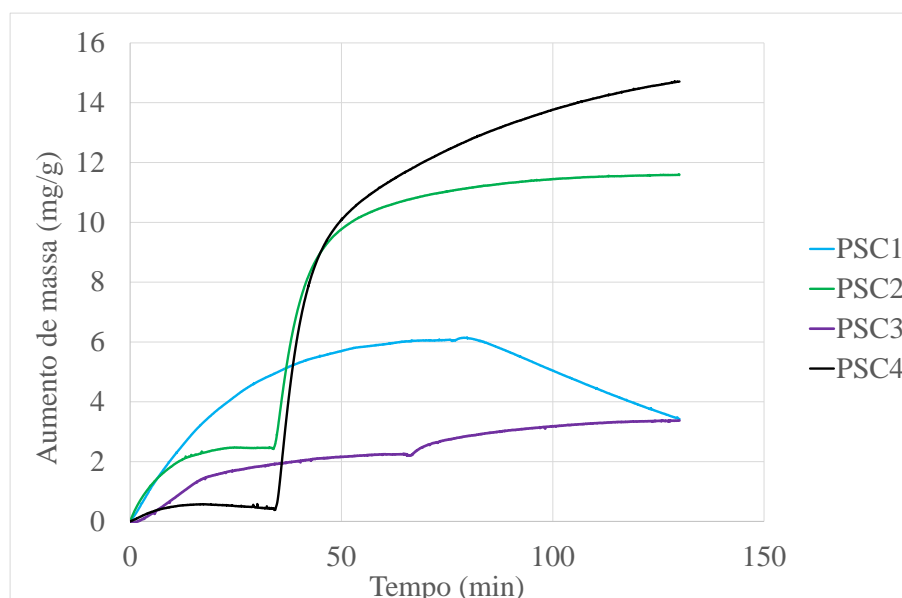


Figura 44. Comportamento da adsorção de CO₂ em amostras tratadas quimicamente com carbonato de potássio (PSC1, PSC2) e carbonato de sódio (PSC3, PSC4) e tratadas termicamente com atmosfera inerte a 450 °C (PSC1, PSC3) e 700 °C (PSC2, PSC4).

Tabela 5. Comportamento da adsorção de CO₂ em amostras tratadas quimicamente com carbonato de potássio (PSC1, PSC2) e carbonato de sódio (PSC3, PSC4) e tratadas termicamente com atmosfera inerte a 450 °C (PSC1, PSC3) e 700 °C (PSC2, PSC4).

Origem do Precursor	Nome	Produto químico	Temperatura de ativação com Nitrogênio (°C)	CO ₂ adsorvido a 30 °C (mg/g)
Brasil	DNC1	K ₂ CO ₃	450	0,85
	DNC2	K ₂ CO ₃	700	7,85
	DNC3	Na ₂ CO ₃	450	0,11
	DNC4	Na ₂ CO ₃	700	10,84
Colômbia	PSC1	K ₂ CO ₃	450	0,08
	PSC2	K ₂ CO ₃	700	9,14
	PSC3	Na ₂ CO ₃	450	1,15
	PSC4	Na ₂ CO ₃	700	14,13

4.3.2 Comparação das amostras preparadas com CO₂

O comportamento observado em todas as amostras (Figura 45) excetuando as amostras DNT1 e DNT5, corresponde ao incremento constante da massa adsorvida de CO₂ na estrutura porosa do carbono ativado. Para as amostras que foram ativadas adicionalmente com CO₂, foi observado que o aumento da capacidade de adsorção de CO₂ no carbono ativado foi maior do que as amostras ativadas unicamente com nitrogênio. Isto encontra-se relacionado com a interação química entre os átomos de

carbono da estrutura porosa com o gás oxidante, fazendo com que exista uma “extração” de átomos de carbono da estrutura porosa do carbono (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Além disso, foi observado um comportamento similar entre as amostras tratadas com CO₂ e nitrogênio a baixa temperatura (DNT1 e DNT5), sendo observada pouca capacidade de adsorção de CO₂. Adicionalmente, observou-se a redução da massa após atingido um patamar de curta duração, o que provavelmente esteja relacionado com uma possível competição das moléculas de CO₂ que estão sendo adsorvidas com as moléculas de nitrogênio ou oxigênio que já estavam presentes na superfície do material adsorvente. Isto evidenciou a pouca efetividade da ativação física e química a baixa temperatura (450 °C) no aumento da capacidade de adsorção de CO₂.

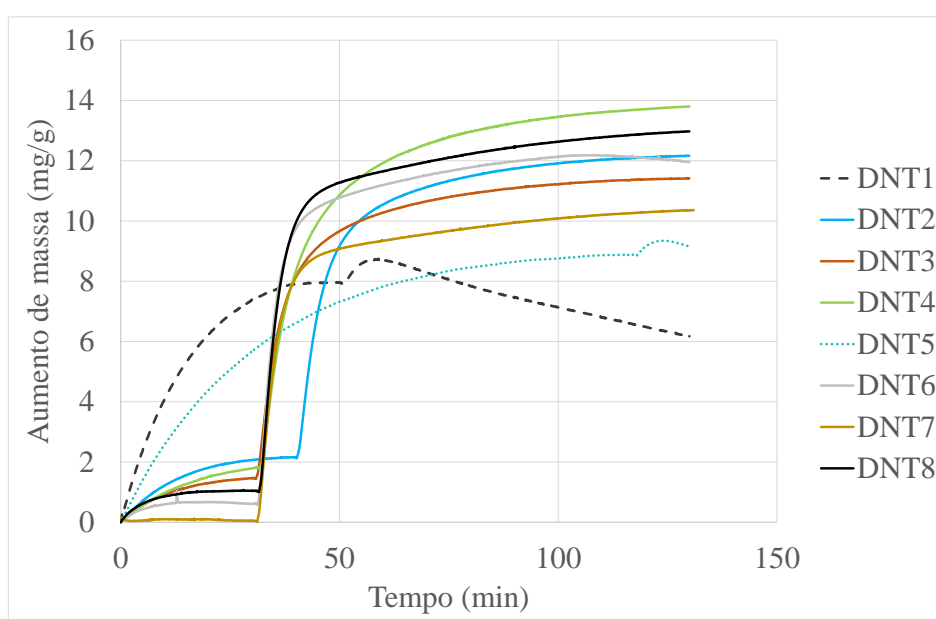


Figura 45. Comportamento da adsorção de CO₂ em amostras, preparadas com endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem brasileira, tratadas quimicamente com carbonato de potássio e carbonato de sódio, ativadas com atmosfera inerte a 450 °C e 700 °C e ativadas fisicamente com dióxido de carbono a 450 °C e 700 °C.

Também, foi observado que a amostra tratada com carbonato de potássio e ativada a 700 °C em atmosfera inerte (DNC2) apresentou menor capacidade de adsorção de CO₂ do que a mesma amostra tratada adicionalmente com CO₂ a 450 °C (DNT3); o oposto foi observado para a amostra tratada com carbonato de sódio, ativada a 700 °C em atmosfera inerte (DNC4) e ativada adicionalmente com CO₂ a 450 °C (DNT7), um dos fatores que poderia ter influenciado, foi a utilização de produtos químicos diferentes durante o estágio de ativação química. Observou-se baixo aumento de massa correspondente à adsorção de CO₂ após a injeção do ar sintético nas amostras que foram tratadas com baixas temperaturas tanto com atmosfera inerte como oxidante. Os melhores resultados foram

obtidos para as amostras tratadas a 700 °C em atmosfera inerte e oxidante (DNT4 e DNT8), entre estas a amostra tratada com carbonato de potássio (DNT4) obteve a maior capacidade adsortiva com pouca diferença em relação à amostra DNT8 (Tabela 6).

No caso das amostras obtidas utilizando como precursor o endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem colombiana (Figura 46), foram observados comportamentos muito similares em relação às amostras obtidas utilizando como precursor o endocarpo de origem brasileira, com algumas exceções. Desse modo, para o comportamento da amostra PST5, a qual é a homóloga da amostra DNT5, atingidos os 130 minutos (tempo limite do teste), não foi observado um patamar similar ao observado nas outras amostras na adsorção de ar sintético, o que impediu a observação do comportamento da amostra na adsorção de CO₂. Também, foi observada perda de massa durante a injeção do ar sintético para a amostra PST6 a qual, provavelmente, pode estar relacionada com dimensões incompatíveis dos poros do material com as moléculas de nitrogênio e oxigênio.

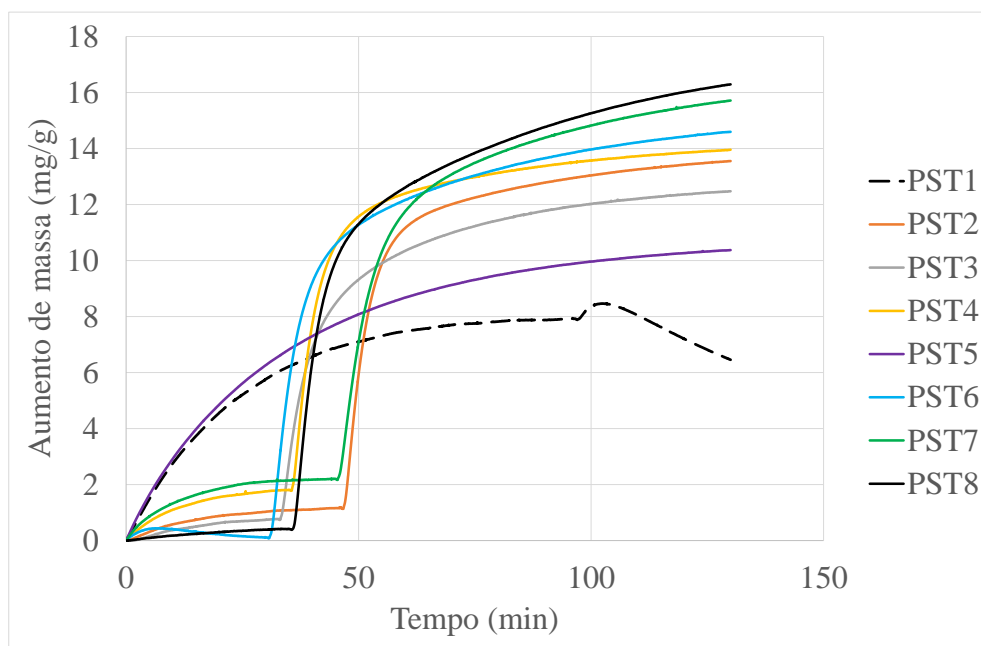


Figura 46. Comportamento da adsorção de CO₂ em amostras, preparadas com endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem colombiana, tratadas quimicamente com carbonato de potássio e carbonato de sódio, ativadas com atmosfera inerte a 450 °C e 700 °C e ativadas fisicamente com dióxido de carbono a 450 °C e 700 °C.

As amostras tratadas a baixa temperatura (450 °C), DNT1, DNT5, PST1 e PST5 apresentaram, na etapa de construção da linha base com fluxo de ar sintético um comportamento atípico em relação as demais amostras: o aumento de massa foi alto e extenso, não sendo compatível com o observado no restante das amostras. A substituição do fluxo de ar sintético por ar sintético-CO₂ não levou a um ganho de massa adicional

considerável. Algumas das amostras apresentaram perda de massa (DNT1, DNT5 e PST1). Esse comportamento pode ser explicado pela permanência de alguns resíduos superficiais com maior afinidade com moléculas de nitrogênio e oxigênio. Assim, o excesso de moléculas de N₂ e O₂, gerou competição com as moléculas de CO₂, podendo inclusive haver dessorção das moléculas que foram inicialmente adsorvidas, o que pode explicar a perda de massa. As amostras que apresentaram maior capacidade de adsorção de CO₂ foram as amostras PST6 e PST8 (Tabela 6).

Tabela 6. Capacidades de adsorção das amostras preparadas utilizando como precursor endocarpo de *Elaeis guineensis* brasileiro e colombiano, tratadas com carbonato de potássio e sódio, ativadas com nitrogênio a 450 °C e 700 °C, ativadas adicionalmente com CO₂ a 450 °C e 700 °C.

Origem precursor	Nome	Produto Químico	Temperatura ativação atmosfera inerte (°C)	Temperatura de ativação atmosfera oxidante (°C)	Capacidade de adsorção de CO ₂ @ 30 °C (mg/g)
Brasil	DNT1	K ₂ CO ₃	450	450	0,76
	DNT2	K ₂ CO ₃	450	700	10,03
	DNT3	K ₂ CO ₃	700	450	9,97
	DNT4	K ₂ CO ₃	700	700	11,98
	DNT5	Na ₂ CO ₃	450	450	0,46
	DNT6	Na ₂ CO ₃	450	700	11,37
	DNT7	Na ₂ CO ₃	700	450	10,34
	DNT8	Na ₂ CO ₃	700	700	11,96
Colômbia	PST1	K ₂ CO ₃	450	450	0,52
	PST2	K ₂ CO ₃	450	700	12,41
	PST3	K ₂ CO ₃	700	450	11,73
	PST4	K ₂ CO ₃	700	700	12,17
	PST5	Na ₂ CO ₃	450	450	Não obs.
	PST6	Na ₂ CO ₃	450	700	14,51
	PST7	Na ₂ CO ₃	700	450	13,54
	PST8	Na ₂ CO ₃	700	700	15,89

Na Tabela 6 são apresentadas as capacidades de adsorção de todas as amostras obtidas, junto com os parâmetros utilizados na síntese dos adsorventes (produto químico utilizado, temperatura de ativação com atmosfera inerte e temperatura de ativação física). É possível concluir que a amostra que obteve a maior capacidade de adsorção de CO₂ a 30 °C foi a sintetizada com endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem colombiana, tratada com carbonato de sódio e ativado a 700 °C em atmosfera inerte e ativada fisicamente com atmosfera oxidante (PST8). A maior capacidade de adsorção em relação às outras amostras pode ser justificado pelas duas bandas encontradas e descritos na análise FTIR (1000 – 1300 cm⁻¹). Além disso, ao comparar as capacidades de adsorção de CO₂ das

amostras PST1, PSC4 e PST8 observou-se que as amostras com maior área específica e maior quantidade de poros de diâmetro equivalente a 0,5 nm, foram as amostras que apresentaram maior capacidade de adsorção de dióxido de carbono.

Na Figura 47 pode-se observar que em 10 de 12 situações, os produtos obtidos utilizando endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem colombiana obteve melhores resultados na adsorção de CO₂ comparado com o endocarpo de origem brasileira. Isto pode estar ligado à natureza de cada um dos endocarpos, embora sejam endocarpos do mesmo tipo e produzidos pelo mesmo tipo de planta, as condições nas quais cada uma destes é formado é diferente. Essa pequena diferença entre elas é suportada pelos resultados obtidos pelo teste de fluorescência de raios X. Os dois casos fora do padrão nos quais a adsorção de CO₂ foi maior para o material obtido com o precursor de origem brasileira, foram correspondentes às amostras preparadas com temperaturas de 450 °C com atmosfera inerte e oxidante (PSC1-DNC1 e PST1-DNT1).

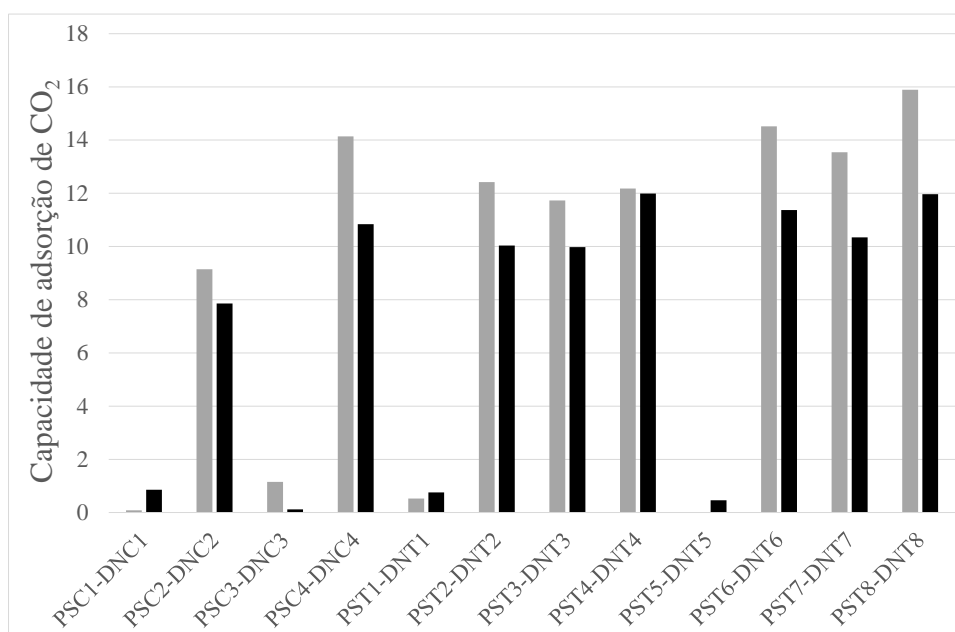


Figura 47. Comparação das capacidades de adsorção em mg/g, obtidas para as amostras fabricadas com endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem colombiana (serie PS) e origem brasileira (serie DN).

4.3.3 Cinética de adsorção

É apresentada a cinética de adsorção de CO₂, utilizando três modelos cinéticos diferentes, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, em que estão os valores de coeficiente de correlação (R^2) e a porcentagem de erro relativo, os quais foram os critérios de seleção para representar os dados experimentais.

Os testes de laboratório realizados para estabelecer a cinética de adsorção de CO_2 foram realizados para a amostra que apresentou a melhor capacidade de adsorção de CO_2 (PST8), os quais foram realizados para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. No caso da temperatura de 30 °C foram aproveitados os dados obtidos na seção anterior. Na Tabela 7 são apresentados os valores obtidos para cada um dos parâmetros cinéticos, junto com o valor de coeficiente de correlação obtido a partir da linearização de cada um dos modelos aos dados experimentais (R^2). Também é apresentado o valor de erro relativo o qual foi calculado com a equação de erro relativo (equação 12). Os valores de k para o modelo de pseudo-primeira ordem foram obtidos do coeficiente angular no gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ vs t (Figura 48). Os coeficientes de ajuste (R^2) para as diferentes temperaturas não foram os melhores e os valores obtidos para o erro relativo foi muito alto, isto quer dizer que a adsorção de CO_2 na amostra PST8 não corresponde ao comportamento do modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

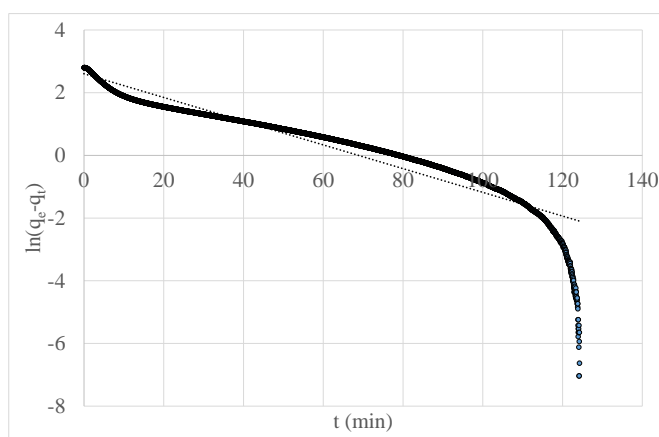


Figura 48. Ajuste dos dados experimentais de adsorção de dióxido de carbono ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem a 30 °C.

Encontrou-se um ajuste aceitável entre os dados experimentais e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Figura 49), na linearização dos dados experimentais (t/q_t vs t) para as diferentes temperaturas, o ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem indica que o comportamento da adsorção de CO_2 no carbono ativado corresponde a um processo de adsorção química (LIU, 2008), o qual poderia ser suportado pelo calor de adsorção calculado a partir da equação de Van 't Hoff (CHUNG LAU, 2016), que será apresentado em outra seção deste trabalho.

Adicionalmente o ajuste encontrado com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode estar relacionado com uma das cinco situações apresentadas por Boudart Michel, Mariadassou Djéga (1982), na qual uma molécula ocupa dois sítios ativos

disponíveis no material adsorvente. Isto indica que provavelmente cada molécula de CO_2 encontra-se ocupando dois sítios ativos na amostra PST8, sendo uma das razões do ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem com os dados experimentais.

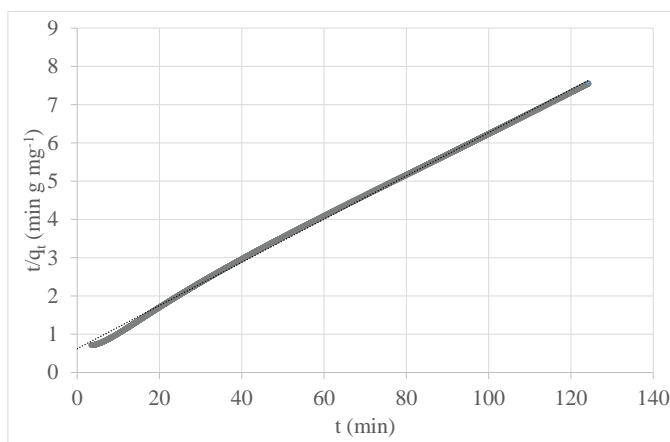


Figura 49. Ajuste dos dados experimentais de adsorção de dióxido de carbono ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem a 30 °C.

A velocidade específica no modelo de difusão intrapartícula, k , é obtido a partir do coeficiente angular do gráfico q_t vs $t^{1/2}$ (Figura 50), Enquanto o valor da constante C é obtido do coeficiente linear, o qual fornece uma estimacão da espessura da camada limite (maior valor de C , maior será o efeito da camada limite). Apesar dos valores de erro relativo serem baixos os valores de R^2 não foram os melhores ao ser comparados com os valores obtidos pelo ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem.

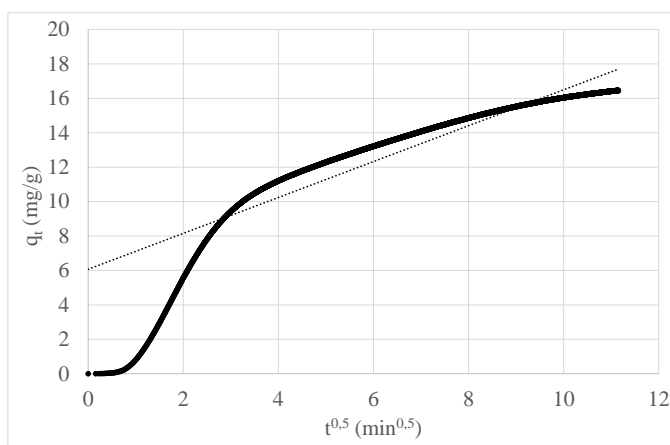


Figura 50. Ajuste dos dados experimentais de adsorção de dióxido de carbono ao modelo cinético de difusão intrapartícula a 30 °C.

Baseado na comparação dos três modelos expostos anteriormente é possível afirmar que o modelo de pseudo-segunda ordem é o modelo que melhor representa o

comportamento da adsorção de CO₂ no carbono ativado (amostra PST8), para as diferentes temperaturas testadas.

Tabela 7. Dados cinéticos obtidos com os modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula para a adsorção de CO₂ na amostra PST8.

T (°C)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Difusão intrapartícula			
	k (min ⁻¹)	R ²	Erro Relativo (%)	k (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Erro Relativo (%)	K _p (min ^{-0,5})	C	R ²	Erro Relativo (%)
30	0,037	0,894	117,04	0,00513	0,998	3,24	1,045	6,071	0,846	5,67
40	0,031	0,951	31,27	0,01126	0,999	2,15	0,398	6,182	0,704	7,48
50	0,047	0,907	39,51	0,02030	0,999	2,17	0,531	3,588	0,766	0,76
60	0,063	0,896	195,48	0,02955	0,999	3,56	0,516	2,201	0,784	9,01

4.3.4 Termodinâmica de adsorção

Os valores de ΔH e ΔS foram calculados a partir da linearização da equação de Van't Hoff (equação 13) (SHEHA; EL-ZAHHAR, 2008), a qual é representada pelo gráfico de $\ln(q_{ec}/C_e)$ em relação a $1/T$ (Figura 51).

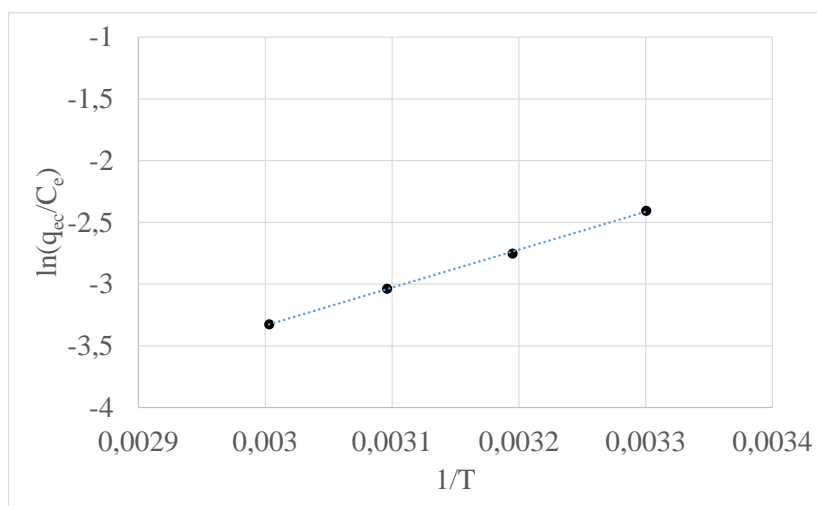


Figura 51. Linearização da equação de Van't Hoff para os dados experimentais da adsorção de CO₂ na amostra PST8 obtidos a 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C.

Os valores calculados de ΔH e ΔS são apresentados na Tabela 8. O valor negativo de ΔH indica a natureza exotérmica do processo de adsorção do CO₂ no carvão ativado, o que representa a melhoria no estágio de dessorção dentro do mecanismo de sorção, além

disso, também é associado ao enfraquecimento das forças de adsorção entre os sítios ativos no carvão ativado e o CO₂ e as moléculas adjacentes de CO₂ na fase adsorvida (TAN; AHMAD; HAMEED, 2008b). O valor obtida para ΔH (-25,53 kJ/mol) sugere que o mecanismo de adsorção de CO₂ encontra-se no começo da faixa de energia de quimissorção e no final da faixa de energia de adsorção física (RASHIDI; YUSUP, 2017; RASHIDI; YUSUP; BORHAN, 2016), o que suporta o fato do ajuste dos dados experimentais com o modelo de pseudo segunda ordem em relação ao mecanismo de adsorção.

Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir da linearização dos dados experimentais utilizando a equação de Van 't Hoff.

C ₀ , CO ₂ (mg/l)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/molK)
176,23	-25,53	-0,113

É possível descrever a partir do valor de ΔS o comportamento das moléculas de CO₂ no processo de adsorção, as quais vão de um estado aleatório das moléculas na fase gasosa para um estado mais organizado na superfície do material adsorvente; o aumento na organização das moléculas de CO₂ pode ser explicado pela redução de espaço disponível para as moléculas de CO₂ durante a transição do estado dessorvido ao estado adsorvido no carvão ativado, o que reduz o valor da entropia, explicando o valor negativo encontrado. Diferentes trabalhos reportaram valores de ΔS negativos, um deles é o trabalho desenvolvido por Zhao et al. (2015), no qual a adsorção de prata (I) em solução aquosa é adsorvida por resíduo de fermento e Rashidi; Yusup; Borhan (2016) encontraram valores de ΔS negativos para a adsorção de CO₂ em carvão ativado multi-proposito Norit ® da Sigma Aldrich (M) Sdn. Bhd.

4.3.5 Aumento de escala na síntese das amostras

Na Figura 52 é apresentado o gráfico que relaciona a isoterma de adsorção de CO₂ obtida na seção 4.3.2 com as isotermas obtidas no Aumento de escala na síntese das amostras.

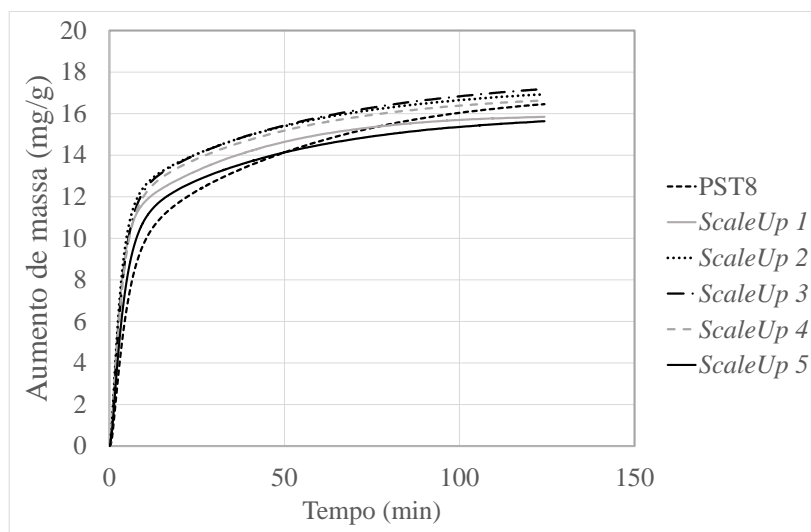


Figura 52. Comportamento do aumento de massa em relação ao tempo para cada uma das seções do *Scale Up*.

Embora que as isotermas de adsorção obtidas nas amostras *ScaleUp 1*, *ScaleUp 2*, *ScaleUp 3*, *ScaleUp 4* e *ScaleUp 5*, não se sobreponham à isoterma da amostra PST8, foi observado que o comportamento das cinco seções do *Scale Up* tiveram a mesma tendência ou comportamento similar ao observado na amostra PST8, mantendo a tendência ao aumento de adsorção de CO₂ ao longo do tempo.

Os parâmetros cinéticos foram calculados para as cinco seções do *Scale Up* e comparados com os resultados obtidos para a amostra PST8 utilizando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, sendo o último o modelo aquele que ajustou-se ao comportamento da isoterma de adsorção da amostra PST8, a metodologia para o calcula dos dados cinéticos foi a mesma empregada na seção 4.3.3 e são apresentados na Tabela 9.

Observou-se na Tabela 9 que o valor de R² se manteve acima de 0,9991 para as amostras *ScaleUp 1*, *ScaleUp 2*, *ScaleUp 3*, *ScaleUp 4* e *ScaleUp 5*, indicando que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se manteve como o modelo que melhor se representa os dados experimentais, mesmo quando a massa do precursor foi aumentada seis vezes.

Tabela 9. Parâmetros cinéticos utilizando a equação de pseudo-segunda ordem para cada uma das seções do Scale Up.

Amostra	Coefficiente angular	Coefficiente linear	R ²	q _{ec} (mg g ⁻¹)	k (pseudo seg. ordem) (g min ⁻¹ mg ⁻¹)
PST8	0,0565	0,6213	0,9985	17,69	0,00513
ScaleUp 1	0,0605	0,3476	0,9996	16,52	0,01053
ScaleUp 2	0,0568	0,3481	0,9993	17,60	0,00926
ScaleUp 3	0,0558	0,3824	0,9991	17,92	0,00814
ScaleUp 4	0,0576	0,3572	0,9995	17,36	0,00928
ScaleUp 5	0,0610	0,4255	0,9994	16,39	0,00874

Os valores de s encontrados para q_{ec} e k , foram 0,63 e 0,0018, respectivamente. O que esses valores indicam é uma precisão de 3,70 % em relação à média dos valores para os valores de q_{ec} , mostrando que ao sintetizar as amostras com as mesmas condições, a capacidade adsorptiva no equilíbrio dos produtos finais tem uma precisão bastante razoável. Já no caso da constante de velocidade k não é possível afirmar que a precisão dos valores estão dentro de um valor aceitável, o valor atingido foi de 21,13 % em relação à média dos valores, isto quantifica a pouca sobreposição das isotermas de adsorção observadas na Figura 52, com especial ênfase no formato das curvaturas de cada uma das amostras, sendo observadas maiores velocidades de adsorção nas amostras produzidas no *Scale Up* em relação à amostra PST8 (Tabela 9). Foi observado, adicionalmente, que o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio calculado aumentou para as amostras *ScaleUp* 1, até *ScaleUp* 3. Isto provavelmente está relacionado com a redução do gradiente radial de velocidade, causado pelos diferentes elementos que oferecem uma “tortuosidade” no percurso do gás (Ex: tela de aço e material precursor sendo preparado), favorecendo o escoamento do tipo pistão, o que faz com que o arraste de materiais voláteis produzidos pelos tratamentos térmicos seja mais uniforme cada vez que o gás avança ao longo do reator (HILL; ROOT, 2013); as amostras *ScaleUp* 4 e *ScaleUp* 5, se comportaram de outra forma, reduziram a sua capacidade de adsorção, o qual pode estar relacionado com a redução da capacidade de arraste do gás de ativação.

A causa da diferença entre os valores da constante de velocidade de adsorção de CO₂ no carbono ativado para as diferentes amostras, pode ser associado com vários fatores dentro do processo, um deles é a diferença na quantidade de precursor utilizado

para a síntese das amostras, lembrando que foram usadas $20,00 \pm 0,01$ g para a síntese da amostra PST8 e $127,42 \pm 0,01$ g para a síntese das amostras do *Scale Up*. Outro fator que poderia ter contribuído foi o tratamento químico, realizado de forma individual em cada uma das amostras do *Scale Up*, introduzindo erro humano na quantificação da água e carbonato de sódio utilizado em cada uma das seções. Outro fator que poderia ter contribuído à imprecisão dos valores da constante de velocidade foi a forma em que cada uma das amostras do *Scale Up* foi separada dentro do reator para a execução da pirólise, ativação química e física (Figura 12).

4.3.6 Reuso

Com o objetivo de facilitar a análise do observado no reuso do carbono ativado na adsorção de CO_2 foram calculados os parâmetros cinéticos de cada um dos ciclos são apresentados na Tabela 10.

Apesar de não ser observada uma tendência de diminuição gradual da capacidade de adsorção de equilíbrio calculada (q_{ec}) ao longo do reuso (Figura 53), sendo observada a redução da capacidade de adsorção de CO_2 do material adsorvente após os dez ciclos, registrando uma redução de 3,92 % entre o primeiro e o último ciclo, que pode ser atribuída ao bloqueio de poros por algumas moléculas de CO_2 que poderiam ter interagido com algumas espécies químicas remanentes no carbono após a ativação (YAUMI; BAKAR; HAMEED, 2017).

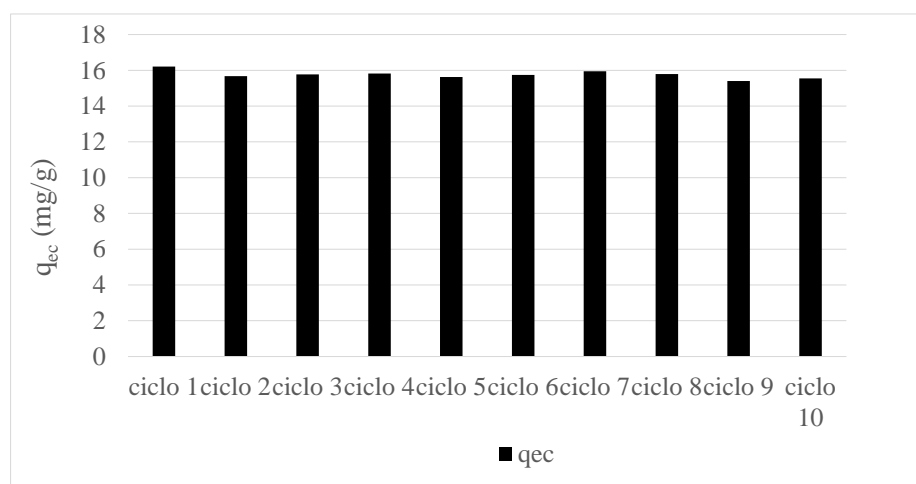


Figura 53. Diagrama de barras da capacidade de adsorção de equilíbrio calculada com o modelo de pseudo-segunda ordem para os dez ciclos de adsorção de CO_2 .

Adicionalmente foi observado que o ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem manteve o valor de R^2 acima de 0,99, o que garante a utilização do modelo para

cada um dos ciclos. A redução moderada na capacidade de adsorção de CO₂ após os dez ciclos, indica que o mecanismo de adsorção é a fisissorção, indicando, assim que o valor encontrado na entalpia de adsorção ΔH , pode ser relacionado ao bloqueio de poros por interação química de grupos funcionais C-O, relacionados com a presença de éteres, os quais interagem com o dióxido de carbono (Nalawade et al., 2006).

Tabela 10. Parâmetros cinéticos para cada um dos ciclos de adsorção de CO₂ calculados com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

CICLO	R ²	q _{ec} (mg g ⁻¹)	k (g min ⁻¹ mg ⁻¹)
1	0,9992	16,20	0,0064
2	0,9992	15,67	0,0072
3	0,9992	15,77	0,0071
4	0,9991	15,82	0,0071
5	0,9990	15,62	0,0075
6	0,9989	15,74	0,0074
7	0,9991	15,94	0,0074
8	0,9990	15,79	0,0075
9	0,9991	15,40	0,0081
10	0,9992	15,55	0,0080

4.3.7 Teste de adsorção em coluna de leito fixo

Observou-se a partir da Tabela 11 um aumento gradual na concentração de dióxido de carbono na saída da coluna de carbono ativado. A ausência de CO₂ na saída foi compensada de forma proporcional pelo oxigênio e nitrogênio. Isto porque a relação N₂/O₂ se manteve constante para todos os tempos, com uma variação máxima de 1,23 % em relação a relação N₂/O₂ da mistura padrão, o anterior mencionado confirma a adsorção de CO₂ na estrutura de carbono ativado.

Os dados obtidos na Tabela 11 foram utilizados para calcular os dados cinéticos e foram comparados com os resultados obtidos anteriormente com o equipamento termogravimétrico. Com isto em mente, os dados foram tratados com a relação m_{CO_2} como objetivo de calcular a vazão mássica na entrada e saída da coluna de adsorção de carbono ativado.

Tabela 11. Resultados brutos e tratados obtidos na cromatografia gasosa para a coluna de carbono ativado.

		nj [mol/mol]			Relação molar na saída	
	Tempo (min)	O ₂	N ₂	CO ₂	N ₂ /O ₂	N ₂ /CO ₂
Padrão	n/a	0,17	0,72	0,10	4,27	7,04
Ponto 1	0,25	0,18	0,80	0,01	4,28	80,14
Ponto 2	6,00	0,17	0,73	0,08	4,28	8,39
Ponto 3	11,75	0,17	0,73	0,09	4,28	7,57
Ponto 4	17,50	0,17	0,72	0,10	4,28	7,22
Ponto 5	23,25	0,17	0,72	0,10	4,27	7,20
Ponto 6	29,00	0,17	0,72	0,102	4,26	7,11
Ponto 7	57,75	0,17	0,72	0,10	4,28	7,27
Ponto 8	63,50	0,16	0,73	0,09	4,32	7,71
Ponto 9	98,00	0,16	0,72	0,10	4,28	7,08

$$\dot{m}_{s/eCO_2} = \frac{C_{sCO_2} MM_{CO_2} Q}{V_m}$$

Sendo: \dot{m}_{s/eCO_2} é a vazão mássica de CO₂ na saída (g/min), \dot{m}_{eCO_2} é a vazão mássica de CO₂ na entrada da coluna de adsorção (g/min), C_{sCO_2} é a concentração de CO₂ na saída (mol/mol), MM_{CO_2} corresponde à massa molar do CO₂, Q é a vazão volumétrica da mistura (L/min), V_m é o volume molar da mistura calculada a condições de laboratório (L/mol). A massa adsorvida por minuto \dot{m}_{adsCO_2} foi calculada como

$$\dot{m}_{adsCO_2} = \dot{m}_{eCO_2} - \dot{m}_{sCO_2}$$

A massa adsorvida no carbono ativado foi calculada com ajuda de um gráfico de vazão de massa adsorvida em relação ao tempo (Figura 54), no qual a área de cada intervalo de tempo corresponde à massa adsorvida em aquele instante.

Com os dados obtidos da Figura 54, foram calculados os parâmetros cinéticos utilizando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem de igual forma que foram calculados para os valores fornecidos pelo equipamento termogravimétrico.

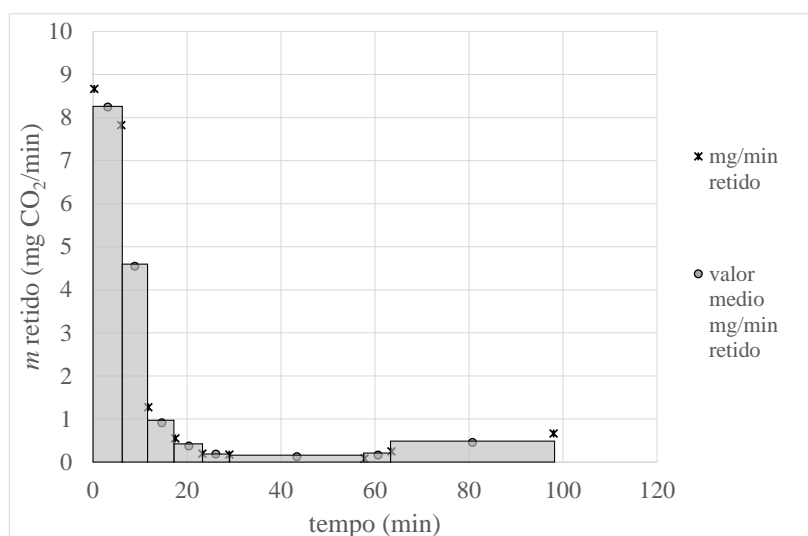


Figura 54. Ilustração do processo utilizado para o cálculo da massa adsorvida em cada intervalo de tempo.

Foi observado que o modelo que melhor ajustou-se aos dados experimentais obtidos a partir da cromatografia foi o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Tabela 12). Apesar do valor de R^2 não ser muito alto, foi o melhor ajuste encontrado entre os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula, o qual encontra-se em total acordo com o encontrado a partir da experiência de termogravimetria.

Tabela 12. Parâmetros cinéticos calculados com os modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e difusão intrapartícula para os valores obtidos na cromatografia.

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Difusão intrapartícula		
R^2	q_{ec} $mg\ g^{-1}$	$k_1\ min^{-1}$	R^2	q_{ec} $mg\ g^{-1}$	k_2 $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$	R^2	k_p	C
0,763	9,39	0,017	0,954	15,40	0,00708	0,847	1,264	3,087

5 CONCLUSÕES

Baseado nas caracterizações realizadas neste trabalho dos materiais precursores *in natura* de nações diferentes (Colômbia e Brasil) observou-se uma alta semelhança entre os dois materiais, sendo identificada uma diferença mínima entre os elementos e quantidades encontradas na caracterização elementar. Isto indica que os precursores não são materiais iguais na sua totalidade, embora que pertencem à mesma espécie de árvore, adicionalmente foram observadas semelhanças com endocarpos de *Elaeis guineensis* de outros países reportados por diferentes autores, principalmente da Malásia e da África.

O programa estabelecido para a síntese das amostras conseguiu produzir amostras de carbono ativado com a capacidade de adsorver dióxido de carbono presente em uma mistura gasosa com ar sintético e dióxido de carbono. O melhor cenário dos propostos neste trabalho para maximizar a adsorção de CO₂ foi aquele que utilizou o endocarpo de *Elaeis guineensis* de origem colombiana, carbonato de sódio como tratamento químico, ativação em atmosfera inerte a 700 °C e ativação física adicional com CO₂ a 700 °C, a amostra correspondente às condições anteriores é a PST8.

A cinética de adsorção foi ajustada com três modelos diferentes: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. O melhor ajuste aos dados experimentais foi obtida com o modelo de pseudo-segunda ordem, com valor de coeficiente de correlação de 0,9985 e erro relativo de 3,24 % para o valor de capacidade de adsorção no equilíbrio.

A termodinâmica de adsorção de dióxido de carbono foi estabelecida para a amostra PST8 utilizando a equação de Van't Hoff, encontrado que o processo de adsorção é de caráter exotérmico ($\Delta H = -25,53 \text{ kJ/mol}$) e o fenômeno que acontece dentro do material adsorvente junto com o gás adsorvido corresponde a um processo de ordenamento das moléculas do CO₂, o que explica o valor de ΔS ($-0,113 \text{ kJ/molK}$).

É possível afirmar que as condições de síntese da melhor amostra obtida consegue manter resultados similares mesmo quando a massa de material precursor é aumentada seis vezes, sendo observada maior capacidade de adsorção de CO₂ no seção que se encontra na metade do volume de amostra, esse resultado pode ser melhorado com a localização de material inerte na parte baixa do reator de pirolise, com o objetivo de idealizar o fluxo de gás de ativação e favorecer o escoamento do tipo pistão.

O material sintetizado para adsorção de CO₂ apresentou alta resistência ao uso repetido, reduzindo a capacidade de adsorção em 3,92% após dez ciclos de uso.

O teste de adsorção em coluna de leito fixo demonstrou que o carbono ativado produzido realmente consegue separar o dióxido de carbono presente na mistura gasosa.

6 REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, Mohammad Omar; TAN, Ivy Ai Wei; LIM, Leo Sing. Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 2061–2072, 2011.
- ADINATA, Donni; WAN DAUD, Wan Mohd Ashri; AROUA, Mohd Kheireddine. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 98, n. 1, p. 145–149, 2007.
- AMAYA, E. G. G., VILLABONA, M. V., DELGADO, J. R. Anuario estadístico. [s. l.], p. 208, 2017.
- ARAMI-NIYA, Arash et al. Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology. *Chemical Engineering Research and Design*, [s. l.], v. 90, n. 6, p. 776–784, 2012.
- BASIRON, Yusof. Palm oil production through sustainable plantations. *European Journal of Lipid Science and Technology*, [s. l.], v. 109, n. 4, p. 289–295, 2007.
- BENJUMEA, Pedro; AGUDELO, John; AGUDELO, Andrés. Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. *Fuel*, [s. l.], v. 87, n. 10–11, p. 2069–2075, 2008.
- BOUDART, Michel; MARIADASSOU, Djéga. Kinetics of heterogeneous Catalytic reactions. Princeton University Press, Princeton, N.J., 1982.
- BREBU, Mihai; VASILE, Cornelia. Thermal degradation of lignin- a review. *Cellulose Chemistry and Technology*, [s. l.], v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.
- BUENO, Vinicius; ALHAJAJ, Ahmed; ZAHRA, Mohammad Abu. The Evaluation of Oxy-fuel Combustion Deployment at the Mirfa Plant in UAE. *Energy Procedia*, [s. l.], v. 114, n. November 2016, p. 530–538, 2017.
- BUI, Ngoc Quynh et al. FTIR as a simple tool to quantify unconverted lignin from chars in biomass liquefaction process: Application to SC ethanol liquefaction of pine wood. *Fuel Processing Technology*, [s. l.], v. 134, p. 378–386, 2015.
- CAGLAYAN, Burcu Selen; AKSOYLU, A. Erhan. CO_2 adsorption on chemically modified activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, [s. l.], v. 252–253, n. 253, p. 19–28, 2013.
- CÁRDENAS G., Andrea. La agroindustria de la palma de aceite en América. *Palmas*, [s. l.], v. 37, n. Especial-Tomo II, p. 215–228, 2016.
- CARVALHO, Carolina Monteiro De. A EXPANSÃO SUSTENTÁVEL DO CULTIVO DA PALMA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL: O CASO DO ESTADDO PARÁ. 2015. UFRJ, [s. l.], 2015.
- CEPLAC – Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. 2008. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/caja.htm>>.
- CHEN, Hongzhang. Biotechnology of lignocellulose: Theory and practice. [s.l.: s.n.].
- CHUNG LAU, Lee. Adsorption Isotherm, Kinetic, Thermodynamic and Breakthrough Curve Models of H_2S Removal Using $CeO_2/NaOH/PSAC$. *International Journal of*

- Petrochemical Science & Engineering, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 36–44, 2016. Disponível em: <<http://medcraveonline.com/IPCSE/IPCSE-01-00009.php>>
- CLIMATE-DATA.ORG. Datos Climáticos Mundiales. 2018. Disponível em: <<https://es.climate-data.org/>>.
- COOPER, Greg. Basic Lessons in Laboratory Quality Control - QC Workbook. Bio-Rad Laboratories, [s. l.], p. 62, 2008.
- CREAMER, Anne Elise; GAO, Bin. Carbon Dioxide Capture: An Effective Way to Combat Global Warming. [s. l.], p. 17–25, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-17010-7>>
- CULLITY, B. D. Elements of DIFFRACTION. [s.l: s.n.].
- CURDTS, Benjamin et al. Novel silica-based adsorbents with activated carbon structure. Microporous and Mesoporous Materials, [s. l.], v. 210, p. 202–205, 2015.
- DAGWA, I. M.; BUILDERS, P. F.; ACHEBO, J. Characterization of palm kernel shell powder for use in polymer matrix composites. International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 88–93, 2012.
- DAMEN, Kay et al. Developments in the pre-combustion CO₂ capture pilot plant at the Buggenum IGCC. Energy Procedia, [s. l.], v. 4, p. 1214–1221, 2011.
- DE SAINT LAUMER, Jean Yves et al. Prediction of response factors for gas chromatography with flame ionization detection: Algorithm improvement, extension to silylated compounds, and application to the quantification of metabolites. Journal of Separation Science, [s. l.], v. 38, n. 18, p. 3209–3217, 2015.
- DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP), [s. l.], p. 60, 2007.
- DENG, Shuguang. Sorbent Technology. Encyclopedia of Chemical Processing, [s. l.], p. 2825–2845, 2006. Disponível em: <<http://lib.nmsu.edu/accreditation/resources/FSA/DengArticle8.pdf>>
- DIAS, Fernanda et al. Captura de CO₂ utilizando compostos tipo-hidrotalcita contendo ferro. 19º Congresso brasileiro de catálise e IX congresso mercosul de catálise, [s. l.], p. 1–5, 2017.
- DO, Duong D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. [s.l: s.n.]. v. 2 Disponível em: <<http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/p111>>
- Elaeis guineensis African oil palm. 2004.
- ELLO, Aimé Serge et al. Development of microporous carbons for CO₂ capture by KOH activation of African palm shells. Journal of CO₂ Utilization, [s. l.], v. 2, p. 35–38, 2013.
- FEDEPALMA. (UEPA) y fincas Distribución por departamentos. [s.l: s.n.].
- FIUZA, Raildo Alves et al. Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO₂ adsorption. Journal of Environmental Management, [s. l.], v. 161, p. 198–205, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.053>>

- FONO-TAMO, R. ...; KOYA, O. ... Characterisation of Pulverised Palm Kernel Shell for Sustainable Waste. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 6–10, 2013.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Dynamic adsorption behavior of methylene blue onto oil palm shell granular activated carbon prepared by microwave heating. [s. l.], v. 203, p. 81–87, 2012.
- FORNARI, Arielle Cristina et al. Utilization of Sol-Gel CuO-ZnO-Al₂O₃ Catalysts in the Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, [s. l.], v. 95, n. July 2017, p. 2258–2271, 2017.
- GAO, Fang et al. Fragmentation of Lignin Samples with Commercial Pd/C under Ambient Pressure of Hydrogen. *ACS Catalysis*, [s. l.], v. 6, n. 11, p. 7385–7392, 2016.
- GARRIDO, J. et al. Use of N₂ C₀₂ in the Characterization of Activated Carbons. [s. l.], v. 9, n. 12, p. 76–81, 1987.
- GHOSAL, Ranjan; SMITH, Douglas M. Micropore Characterization using the Dubinin-Astakhov Equation to Analyze High Pressure CO₂ (273 K) Adsorption Data. [s. l.], v. 255, p. 247–255, 1996.
- GLASS, Por Verena. Dendê na Amazônia : novos projetos , alerta permanente. [s. l.], p. 1–12, 2010.
- Global vegetable oil consumption, 2017/18 | Statista. [s.d.]. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/263937/vegetable-oils-global-consumption/>>.
- GONZÁLEZ-NAVARRO, María Fernanda; GIRALDO, Liliana; MORENO-PIRAJÁN, Juan Carlos. Preparation and characterization of activated carbon for hydrogen storage from waste African oil-palm by microwave-induced LiOH basic activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, [s. l.], v. 107, p. 82–86, 2014.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 1982.
- GUO, Jia; LUA, Aik Chong. Effect of surface chemistry on gas-phase adsorption by activated carbon prepared from oil-palm stone with pre-impregnation. [s. l.], v. 18, p. 47–55, 2000.
- HAMAD, Bakhtiar. Removal of 3-Chlorophenol from Aqueous Solution by Adsorption Using Oil Palm Shell Activated Carbon with Na₂CO₃. *Zanco Journal of Pure and Applied Sciences*, [s. l.], v. 26, n. 4, p. 27–36, 2014.
- HAMZA, Usman D. et al. Characteristics of oil palm shell biochar and activated carbon prepared at different carbonization times. *Desalination and Water Treatment*, [s. l.], v. 57, n. 17, p. 7999–8006, 2016. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/19443994.2015.1042068>>
- HÄNNINEN, Tuomas; KONTTURI, Eero; VUORINEN, Tapani. Distribution of lignin and its coniferyl alcohol and coniferyl aldehyde groups in *Picea abies* and *Pinus sylvestris* as observed by Raman imaging. *Phytochemistry*, [s. l.], v. 72, n. 14–15, p. 1889–1895, 2011.
- HAUCHHUM, Lalmingsanga; MAHANTA, Pinakeswar. Kinetic , Thermodynamic and Regeneration Studies for CO₂ Adsorption onto Activated Carbon. *International Journal of Advanced Mechanical Engineering*, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 27–32, 2014. Disponível em:

<<http://www.ripublication.com/ijame.htm>>

HERNÁNDEZ-MONTOYA, Virginia; GARCÍA-SERVIN, Josafat; BUENO-LÓPEZ, José Iván. Thermal Treatments and Activation Procedures Used in the Preparation of Activated Carbons. Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment, [s. l.], n. 2, p. 19–36, 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/lignocellulosic-precursors-used-in-the-synthesis-of-activated-carbon-characterization-techniques-and-applications-in-the-wastewater-treatment/no-title-specified-1>>

HIDAYU, A. R.; MUDA, N. Preparation and Characterization of Impregnated Activated Carbon from Palm Kernel Shell and Coconut Shell for CO₂Capture. Procedia Engineering, [s. l.], v. 148, p. 106–113, 2016.

HILL, Charles G.Jr.; ROOT, Thatcher W. Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design. [s.l: s.n.]. v. 53

HO, YUH-SHAN. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. Scientometrics, [s. l.], v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

HO, Yuh Shan. Review of second-order models for adsorption systems. Journal of Hazardous Materials, [s. l.], v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006.

HOSEINZADEH HESAS, Roozbeh et al. Comparison of oil palm shell-based activated carbons produced by microwave and conventional heating methods using zinc chloride activation. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, [s. l.], v. 104, p. 176–184, 2013.

HUANG, Yao-Bing; FU, Yao. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts. Green Chemistry, [s. l.], v. 15, n. 5, p. 1095, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3gc40136g>>

HUI, Tang Shu; ZAINI, Muhammad Abbas Ahmad. Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary. Carbon letters, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 275–280, 2015. Disponível em: <<http://koreascience.or.kr/journal/view.jsp?kj=HGTSB6&py=2015&vnc=v16n4&sp=275>>

HUSSARO, Kanokorn. PREPARATION OF ACTIVATED CARBON FROM PALM OIL SHELL BY CHEMICAL ACTIVATION WITH Na₂CO₃ AND ZnCl₂ AS IMPREGNATED AGENTS FOR H₂S ADSORPTION. American Journal of Environmental Sciences, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 336–346, 2014.

IBIAM, J. ...; ANOSIKE, P. ... Extraction and Characterization of Palm Kernel Oil From the Kernel of Palm Tree (*Elaeis Guineensis*). International Journal of Current Research, [s. l.], v. 6, n. 5, p. 6696–6698, 2014.

ISMAIEL, AA; AROUA, MK;; YUSOFF, R; Palm shell activated carbon impregnated with task-specific ionic-liquids as a novel adsorbent for the removal of mercury from contaminated water. Chemical Engineering Journal, [s. l.], v. 225, p. 306–314, 2013.

JAIS, Farahin Mohd et al. Enhanced arsenate removal by lanthanum and nano-magnetite composite incorporated palm shell waste-based activated carbon. Separation and Purification Technology, [s. l.], v. 169, p. 93–102, 2016.

JAMARI, Saidatul S.; HOWSE, Jonathan R. The effect of the hydrothermal carbonization process on palm oil empty fruit bunch. Biomass & Bioenergy, [s. l.], v. 47, p. 82–90,

2012.

JANSEN, Daniel et al. International Journal of Greenhouse Gas Control Pre-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, [s. l.], v. 40, p. 167–187, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028>>

JIA, Qipeng; LUA, Aik Chong. Effects of pyrolysis conditions on the physical characteristics of oil-palm-shell activated carbons used in aqueous phase phenol adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, [s. l.], v. 83, n. 2, p. 175–179, 2008.

KELLER, Jürgen U.; STAUDT, Reiner. Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorptive isotherms. [s.l: s.n.].

KHANKHAJE, Elnaz et al. Properties of quiet pervious concrete containing oil palm kernel shell and cockleshell. *Applied Acoustics*, [s. l.], v. 122, p. 113–120, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apacoust.2017.02.014>>

KING, C.Judson. SEPARATION PROCESSES. 2. ed. [s.l: s.n.].

KOUMANOVA, B.; PEEVA, P.; ALLEN, SJ. Variation of intraparticle diffusion parameter during adsorption of p-chlorophenol onto activated carbon made from apricot stones. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, [s. l.], v. 78, n. 5, p. 582–587, 2003. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.839>>

LEE, C. S. et al. Impregnation of palm shell-based activated carbon with sterically hindered amines for CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, [s. l.], v. 219, p. 558–564, 2013.

LEE, Seul-yi; PARK, Soo-jin. *Journal of Colloid and Interface Science* Determination of the optimal pore size for improved CO₂ adsorption in activated carbon fibers. [s. l.], v. 389, p. 230–235, 2013.

LIM, Wah Ching; SRINIVASAKANNAN, C.; AL SHOAIBI, Ahmed. Cleaner production of porous carbon from palm shells through recovery and reuse of phosphoric acid. *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 102, p. 501–511, 2015.

LIU, Yu. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s. l.], v. 320, n. 1–3, p. 275–278, 2008.

LOH, Soh Kheang. The potential of the Malaysian oil palm biomass as a renewable energy source. [s. l.], v. 141, p. 285–298, 2017. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0196890416307555/1-s2.0-S0196890416307555-main.pdf?_tid=9283d66c-e078-11e7-8a9d-00000aab0f01&acdnat=1513219600_10384a8db54c7528b37ffd4cc2dcb43f>

LOREDO-CANCINO, M. et al. Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. *Journal of Environmental Management*, [s. l.], v. 125, p. 117–125, 2013.

LUA, Aik Chong; GUO, Jia. Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO₂ activation for gaseous pollutant removal. *Carbon*, [s. l.], v. 38, p. 1089–1097, 2000.

LUSSIER, Michael G.; SHULL, C.; MILLER, Dennis J. ACTIVATED CARBON FROM CHERRY STONES. [s. l.], v. 32, n. 8, p. 1493–1498, 1994.

MA, Z. et al. Evolution of the chemical composition, functional group, pore structure and crystallographic structure of bio-char from palm kernel shell pyrolysis under different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, [s. l.], v. 127, n. 38, p. 350–359, 2017.

MA, Zhongqing et al. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA – FTIR and model-free integral methods. *Energy Conversion and Management*, [s. l.], v. 89, p. 251–259, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.074>>

MAHMOODI, Niyaz Mohammad. Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Dye Removal Using Alginate in Binary Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, [s. l.], v. 56, n. 6, p. 2802–2811, 2011. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je101276x>>

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Activated carbon. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080444635500182>>

MREMA, Geoffrey. Small-scale palm oil processing in Africa. *FAO Agricultural Services Bulletin*, [s. l.], n. 148, p. 44–46, 2002.

MUBARAK, N. M. et al. Synthesis of palm oil empty fruit bunch magnetic pyrolytic char impregnating with FeCl₃ by microwave heating technique. *Biomass and Bioenergy*, [s. l.], v. 61, p. 265–275, 2014.

NALAWADE, Sameer P. et al. The FT-IR studies of the interactions of CO₂ and polymers having different chain groups. *Journal of Supercritical Fluids*, [s. l.], v. 36, n. 3, p. 236–244, 2006.

NGARMKAM, Worawan; SIRISATHITKUL, Chitnarong; PHALAKORNKULE, Chantaraporn. Magnetic composite prepared from palm shell-based carbon and application for recovery of residual oil from POME. *Journal of Environmental Management*, [s. l.], v. 92, n. 3, p. 472–479, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.031>>

NIZAMUDDIN, Sabzoi et al. Chemical, dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell. *Fuel*, [s. l.], v. 163, p. 88–97, 2016.

OECD. Sodium Carbonate. SIDS Initial Assessment Report For SIAM 15. Public Health, [s. l.], p. 1–85, 2002. Disponível em: <www.inchem.org/documents/sids/sids/Naco.pdf>

OKAFOR, Fidelis O. Palm kernel shell as a lightweight aggregate for concrete. *Cement and concrete research*, [s. l.], v. 18, p. 901–910, 1988.

OLIVEIRA, Giulyane F. De et al. Produção de Carvão Ativado a Partir do pecíolo da palmeira babaçu e sua aplicação na adsorção de CO₂. 19º Congresso brasileiro de catálise e IX congresso mercosul de catálise, [s. l.], p. 1–6, 2017.

OMORIYEKOMWAN, Joy Esohe et al. Formation of hollow carbon nanofibers on bio-char during microwave pyrolysis of palm kernel shell. *Energy Conversion and Management*, [s. l.], v. 148, p. 583–592, 2017.

PACHECO, Pablo. Soybean and oil palm expansion in South America. *Center for International Forestry Research*, [s. l.], p. 1–28, 2012.

PÁDUA, Marlúcia Souza et al. Induction and characterization of oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) pro-embryogenic masses. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, [s. l.], v. 85, n. 4, p. 1545–1556, 2013.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S. Introduction to Spectroscopy. [s.l: s.n.]. v. 121 Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S106418589690145X>>

PINTO, L.; MESTRE, Ana S.; CARVALHO, Ana P. Comparison of Methods to Obtain Micropore Size Distributions of Carbonaceous Materials from CO₂ Adsorption Based on the Dubinin - Radushkevich Isotherm. [s. l.], v. 0, p. 4726–4730, 2010.

PLAZINSKI, Wojciech; DZIUBA, Jakub; RUDZINSKI, Wladyslaw. Modeling of sorption kinetics: The pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. *Adsorption*, [s. l.], v. 19, n. 5, p. 1055–1064, 2013.

PRAHAS, Devarly et al. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, [s. l.], v. 140, n. 1–3, p. 32–42, 2008.

RAHMAN, M. M. et al. Waste Palm Shell Converted to High Efficient Activated Carbon by Chemical Activation Method and Its Adsorption Capacity Tested by Water Filtration. *APCBEE Procedia*, [s. l.], v. 1, n. January, p. 293–298, 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212670812000498>>

RANA, Rumana et al. FTIR spectroscopy, chemical and histochemical characterisation of wood and lignin of five tropical timber wood species of the family of Dipterocarpaceae. *Wood Science and Technology*, [s. l.], v. 44, n. 2, p. 225–242, 2010.

RASHIDI, Adilla Nor; YUSUP, Suzana; HON, Lam. Kinetic Studies on Carbon Dioxide Capture using Activated Carbon. *Chemical Engineering Transactions*, [s. l.], v. 35, p. 361–366, 2013. Disponível em: <www.aidic.it/cet>

RASHIDI, Nor Adilla; YUSUP, Suzana. Potential of palm kernel shell as activated carbon precursors through single stage activation technique for carbon dioxide adsorption. *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 168, p. 474–486, 2017.

RASHIDI, Nor Adilla; YUSUP, Suzana; BORHAN, Azry. Isotherm and Thermodynamic Analysis of Carbon Dioxide on Activated Carbon. *Procedia Engineering*, [s. l.], v. 148, p. 630–637, 2016.

ROBENS, Erich. *Adsorption by powders and porous solids*. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Academic Press, San Diego 1999, ISBN: 0-12-598920-2, 467 S. [s.l: s.n.]. v. 11

RUWIN, Pandithage. EM Sample Preparation. Leica Microsystems, [s. l.], n. July, p. 3–16, 2013. Disponível em: <http://www.leica-microsystems.com/fileadmin/academy/2013/Contrasting_final.pdf>

SAKA, S et al. Chemical Constituents of the Different Anatomical Parts of the Oil Palm for their Sustainable Utilization. *Natural Resources & Energy Environment*, [s. l.], n. November, p. 19–33, 2008.

SANGCHOOM, Wantana; MOKAYA, Robert. Valorization of Lignin Waste: Carbons from Hydrothermal Carbonization of Renewable Lignin as Superior Sorbents for CO₂ and Hydrogen Storage. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, [s. l.], v. 3, n. 7, p. 1658–1667, 2015.

SEFARA, Martin. Pore classification in the characterization of porous materials : A perspective . [s. l.], v. 5, n. 2, p. 385–395, 2007.

SHAFEEYAN, Mohammad Saleh et al. Adsorption equilibrium of carbon dioxide on ammonia-modified activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, [s. l.], v. 104, p. 42–52, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.07.018>>

SHEHA, R. R.; EL-ZAHHAR, A. A. Synthesis of some ferromagnetic composite resins and their metal removal characteristics in aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, [s. l.], v. 150, n. 3, p. 795–803, 2008.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, [s. l.], v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/pac.1985.57.issue-4/pac198557040603/pac198557040603.xml>>

SINGH, Vinod Kumar; KUMAR, E.Anil. Comparative Studies on CO₂ Adsorption Kinetics by Solid Adsorbents. *Energy Procedia*, [s. l.], v. 90, n. December 2015, p. 316–325, 2015.

SINGH, Vinod Kumar; KUMAR, E.Anil. Measurement of CO₂ adsorption kinetics on activated carbons suitable for gas storage systems. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, [s. l.], n. 7, p. 182–201, 2016.

SINGH NEE NIGAM, Poonam; PANDEY, Ashok. Biotechnology for agro-industrial residues utilisation: Utilisation of agro-residues. [s.l: s.n.].

SULAIMAN, F. et al. An outlook of Malaysian energy, oil palm industry and its utilization of wastes as useful resources. *Biomass and Bioenergy*, [s. l.], v. 35, n. 9, p. 3775–3786, 2011.

SULAIMAN, Fauziah; ABDULLAH, Nurhayati; RAHMAN, Aizuddin Abdul. Basic Properties of Washed and Unwashed Oil Palm Wastes. [s. l.], n. February, p. 8–9, 2011.

SUMATHI, S. et al. Adsorption isotherm models and properties of SO₂ and NO removal by palm shell activated carbon supported with cerium (Ce/PSAC). *Chemical Engineering Journal*, [s. l.], v. 162, n. 1, p. 194–200, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.028>>

SUZUKI, Motoyuki. *Adsorption Engineering* TokyoElsevier, , 1990.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s. l.], v. 318, n. 1–3, p. 88–96, 2008. a.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, [s. l.], v. 154, n. 1–3, p. 337–346, 2008. b.

THE WORLD BANK. World Bank Open Data | Data. [s.d.]. Disponível em: <<https://data.worldbank.org/>>.

THOMAS, W.John; CRITTENDEN, Barry. *Fundamentals of adsorption equilibria*.

Adsorption Technology & Design, [s. l.], p. 31–65, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750619592500045>>

THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

THU, Kyaw et al. Adsorption characteristics of methane on Maxsorb III by gravimetric method. Applied Thermal Engineering, [s. l.], v. 72, n. 2, p. 200–205, 2014.

TÓTH, József. Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis. [s.l: s.n.].

United States Environmental Protection Agency | US EPA. 2017. Disponível em: <<https://www.epa.gov/>>.

VARGAS, Diana P.; GIRALDO, Liliana; MORENO-PIRAJÁN, Juan C. CO₂ Adsorption on Activated Carbon Honeycomb-Monoliths : A Comparison of Langmuir and Tóth Models. [s. l.], p. 8388–8397, 2012.

VERHEYE, Willy. M SC PL O E – C EO M SC PL O E – C EO. EOLSS Publications, [s. l.], v. II, p. 454, 2010.

VICTOR D. G. et al. Introductory chapter in: Climate Change 2014, mitigation of climate change. Fifth Assessment report of the intergovernmental panel on climate change, [s. l.], 2014.

WAHID, Mohd.Basri; ABDULLAH, Siti Nor Akmar; HENSON, I. E. Oil Palm — Achievements and Potential. Plant Production Science, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 288–297, 2005. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1626/ppp.8.288>>

WANG, Yuan et al. A Review of Post-combustion CO₂Capture Technologies from Coal-fired Power Plants. Energy Procedia, [s. l.], v. 114, n. November 2016, p. 650–665, 2017.

WU, Q. et al. Sustainable and renewable energy from biomass wastes in palm oil industry: A case study in Malaysia. International Journal of Hydrogen Energy, [s. l.], v. 42, n. 37, p. 1–7, 2017.

YANG, Ralph T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/047144409X>>

YASUDA, Ei ichi et al. Carbon Alloys: Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology. [s.l: s.n.].

YAUMI, A. L.; BAKAR, M. Z.Ab.; HAMEED, B. H. Reusable nitrogen-doped mesoporous carbon adsorbent for carbon dioxide adsorption in fixed-bed. Energy, [s. l.], v. 138, p. 776–784, 2017.

YUSOFF, Sumiani. Renewable energy from palm oil - Innovation on effective utilization of waste. Journal of Cleaner Production, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 87–93, 2006.

ZHAO, Yufeng et al. Adsorption of Ag (I) from aqueous solution by waste yeast: kinetic, equilibrium and mechanism studies. Bioprocess and Biosystems Engineering, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 69–77, 2015.

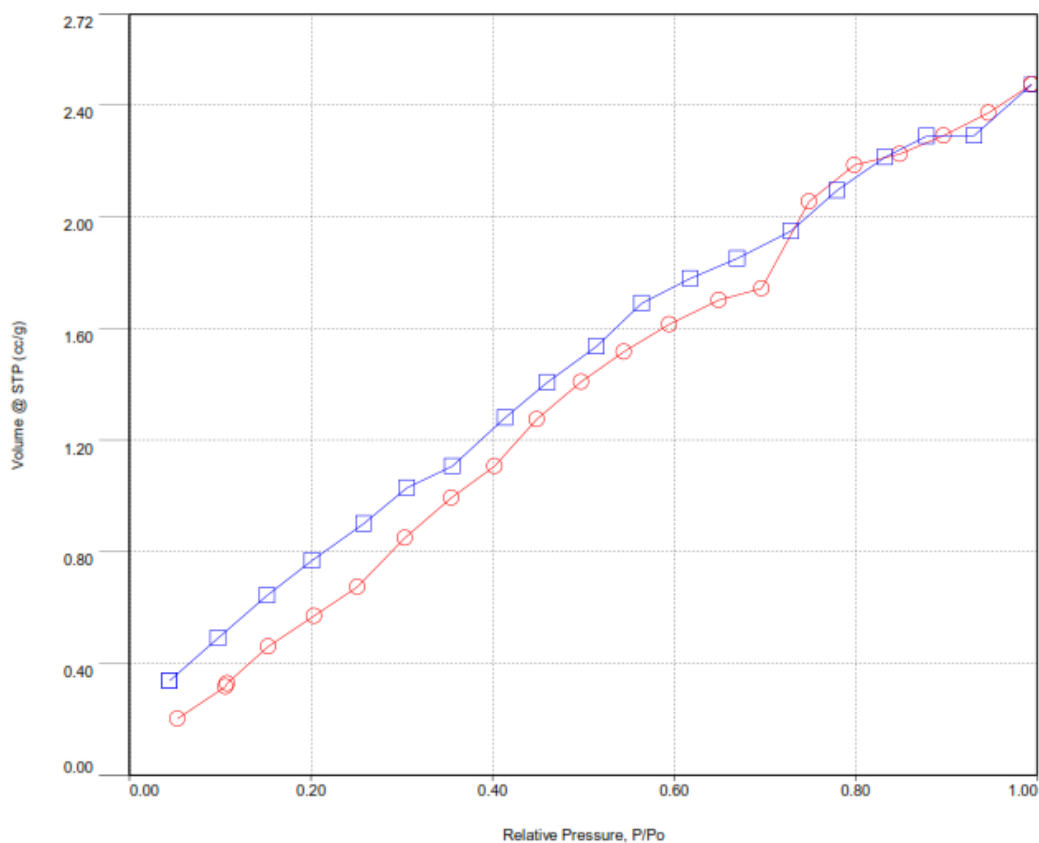
APÊNDICE 1

Neste apêndice são apresentadas algumas das isotermas obtidas com fisissorção de nitrogênio a 77 K, nas quais foi observado um comportamento anormal o que limita a análise desses resultados.

Analysis		Report	
Operator:	quantachrome	Date:	2018/01/31
Sample ID:	DNT2	Filename:	sttn_B_20180131_1.qps
Sample Desc:	CARVÃO ATIVO	Comment:	Nadia Regina Camargo Fernandes
Sample weight:	0.2282 g	Sample Volume:	0.2282 cc
Outgas Time:	3.0 hrs	OutgasTemp:	200.0 C
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)
Analysis Time:	148.8 min	End of run:	2018/01/31 12:43:07
Cell ID:	2	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
		Instrument:	Nova Station B

Isotherm : Linear

Adsorbate	Nitrogen	Data Reduction Parameters	
	Molec. Wt.: 28.013	Temperature	77.350K
		Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc



Analysis

Operator: quantachrome
 Sample ID: DNT3
 Sample Desc: CARVÃO ATIVO
 Sample weight: 0.2825 g
 Outgas Time: 3.0 hrs
 Analysis gas: Nitrogen
 Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
 Analysis Time: 163.4 min
 Cell ID: 12

Date:2018/01/31

Filename: stn_B_20180131_4.qps
 Comment: Nadia Regina Camargo Fernandes
 Sample Volume: 0.2825 cc
 OutgasTemp: 200.0 C
 Bath Temp: 273.0 K
 Equil time: 60/60 sec (ads/des)
 End of run: 2018/01/31 17:52:30

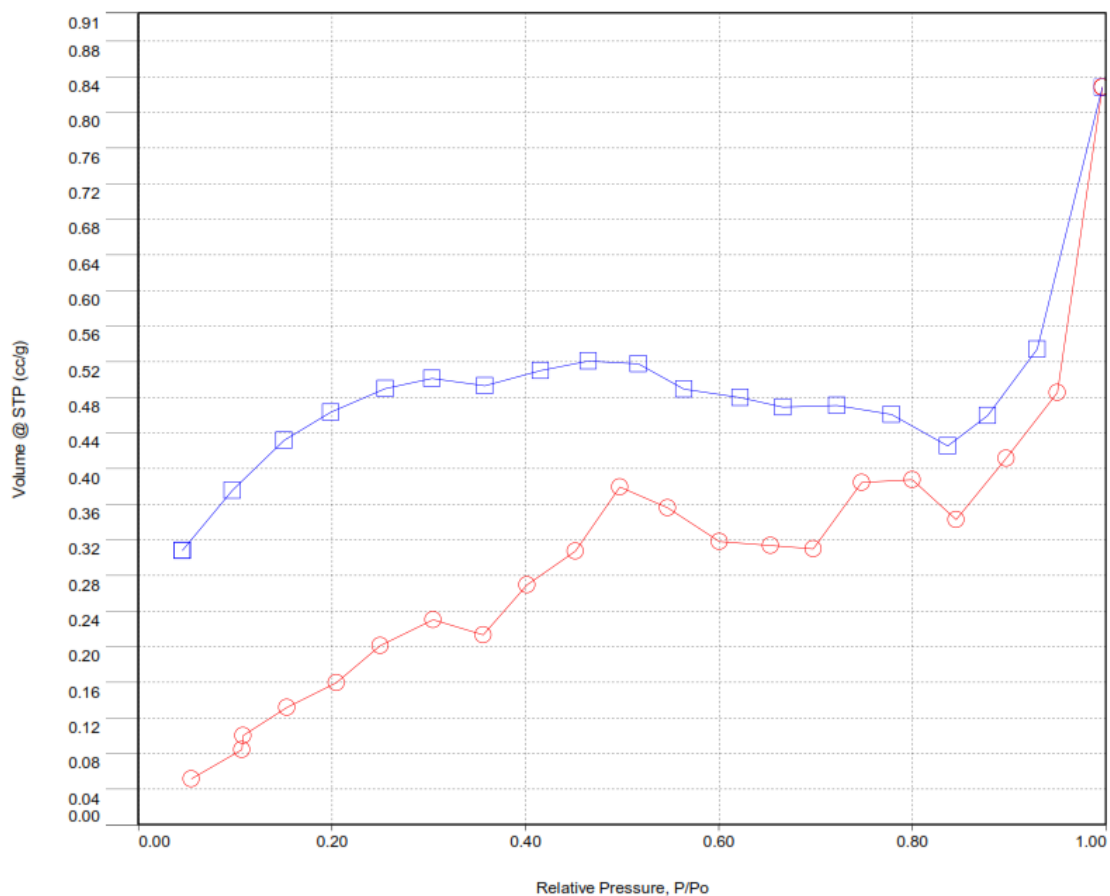
Report

Operator: quantachrome
 Date:2018/02/01
 stn_B_20180131_4.qps
 Sample Density: 1 g/cc
 Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
 Instrument: Nova Station B

Isotherm : Linear

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å ²		



Analysis

Operator: quantachrome
 Sample ID: **DNT4**
 Sample Desc: CARVÃO ATIVO
 Sample weight: 0.2972 g
 Outgas Time: 3.0 hrs
 Analysis gas: Nitrogen
 Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
 Analysis Time: 165.7 min
 Cell ID: 6

Date:2018/01/26

Filename: sttn_B_20180125_3.qps
 Comment: Nadia Regina Camargo Fernandes
 Sample Volume: 0.2972 cc
 OutgasTemp: 200.0 C
 Bath Temp: 273.0 K
 Equil time: 60/60 sec (ads/des)
 End of run: 2018/01/26 11:11:51

Report

Date:2018/02/01

Operator: quantachrome
 Sample Density: 1 g/cc
 Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
 Instrument: Nova Station B

Isotherm : Linear

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

