

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

ALEXANDRO MANOLO DE MATOS VARGAS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES
ATIVADOS OBTIDOS A PARTIR DE VAGENS DE
FLAMBOYANT (*Delonix regia*) MEDIANTE ATIVAÇÃO
QUÍMICA COM NaOH

MARINGÁ

2010

ALEXANDRO MANOLO DE MATOS VARGAS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES
ATIVADOS OBTIDOS A PARTIR DE VAGENS DE
FLAMBOYANT (*Delonix regia*) MEDIANTE ATIVAÇÃO
QUÍMICA COM NaOH

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química

Orientador:

Prof. Dr. Willian Ferreira da Costa

Co-orientador:

Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida

MARINGÁ

2010

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

V297p Vargas, Alexandro Manolo de Matos
"Preparação e caracterização de carvões ativados obtidos a partir de vagens de Flamboyant (*Delonix regia*) mediante ativação química com NaOH" / Alexandro Manolo de Matos Vargas. -- Maringá, 2010.
87 f. : il. color.

Orientador : Prof. Dr. Willian Ferreira da Costa.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-graduação em Química, 2010.

1. Carvão ativado - Vagem de Flamboyant (*Delonix regia*) - Preparo - Otimização - Caracterização. 2. Carvão ativado - Vagem de Flamboyant (*Delonix regia*) - Otimização do preparo. 3. Carvão ativado - Vagem de Flamboyant (*Delonix regia*) - Ativação química (NaOH). I. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-graduação em Química. II. Título.

CDD 21.ed.543.02



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Alexandro Manolo de Matos Vargas**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 03 de fevereiro de 2010.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Willian Ferreira da Costa
Presidente - DQI/UEM

Profa. Dra. Ana Adelina Winkler Hechenleitner
Membro - DQI/UEM

Prof. Dr. Gilberto Abate
Membro - UFPR

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força espiritual nesta caminhada.

Ao meu pai Adolfo, minha avó Manuela, tia Elsa, tio Angel, tia Monica e tio Reynaldo pelo incentivo e presença constante na minha vida.

Ao Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida pelo apoio, confiança e paciência no transcorrer e realização deste trabalho e principalmente pela pessoa preocupada e interessada em ajudar no meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Willian Ferreira da Costa pela oportunidade e confiança na realização deste trabalho.

À Universidade Estadual de Maringá e ao programa de pós-graduação em Química pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

A Clarice Garcia (Departamento de Engenharia Química) pela importante e fundamental ajuda nas análises de adsorção e dessorção de N₂.

Aos professores Dr^a. Ana Adelina W. Hechenleitner e Dr. Gilberto Abate (Universidade Federal do Paraná) pelas sugestões na defesa de mestrado.

Aos professores Dr. Ervim Lenzi e Dr. Cláudio Celestino de Oliveira pelas sugestões no exame de qualificação de mestrado.

A Prof^a. Dr^a. Eurica Mary Nogami pela utilização do laboratório.

A Ivânia Schuquel pela ajuda nas análises de ressonância magnética nuclear.

A Ana Maria Barelli pelas análises de infravermelho.

Ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto (Departamento de Física) e à COMCAP pelas análises termogravimétricas.

Ao Prof. Dr. Marcos Kunita e à COMCAP pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Edson pela ajuda no laboratório.

RESUMO

Carvões ativados foram preparados e caracterizados usando vagens de Flamboyant mediante ativação química com NaOH em condições de temperatura de ativação de 700 °C, tempo de ativação de 1,5 h e três diferentes razões NaOH/carvão: 1:1 (CA-1), 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3). As propriedades destes materiais, incluindo área superficial BET, volume total dos poros, volume de microporos, volume de mesoporos, diâmetro do poro e distribuição dos poros foram obtidas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂. Os carvões ativados obtidos foram essencialmente microporosos. Análises termogravimétricas, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear de ¹³C no estado sólido, permitiram identificar os componentes lignocelulósicos do precursor e a presença de grupos heteroaromáticos na superfície dos carvões ativados. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram um alto desenvolvimento de porosidade durante o processo. Um processo de otimização das melhores condições de temperatura, tempo e razão NaOH/carvão foi realizado utilizando a metodologia de superfície de resposta. Nesta metodologia, um planejamento composto central rodável de três fatores e cinco níveis foi desenvolvido para conhecer os valores ótimos das respostas; área superficial BET e rendimento. As análises estatísticas mostraram que a razão NaOH/carvão e a temperatura são os fatores que mais afetam as respostas mencionadas anteriormente. As melhores condições de temperatura (761,70 °C), tempo (0,86 h) e razão NaOH/carvão (3,46:1), apresentaram uma área superficial BET de 2854 m² g⁻¹ e rendimento de 10,8 %. Os resultados indicam que a vagem de Flamboyant é um precursor com um alto potencial para ser utilizado na produção de carvão ativado de baixo custo.

Palavras chave: Carvão ativado. Vagens de Flamboyant. Microporosidade. Ativação química com NaOH. Metodologia de superfície de resposta

ABSTRACT

Activated carbons were prepared and characterized using flamboyant pods by chemical activation with NaOH under conditions of activation temperature of 700 °C, activation time of 1.5 h and three different ratios NaOH/charcoal: 1:1 (CA-1), 2:1 (CA-2) and 3:1 (AC-3). The properties of these materials, including BET surface area, total pore volume, micropore volume, mesopore volume, pore diameter and pore size distribution were obtained from N₂ adsorption and desorption isotherms. The activated carbons obtained were essentially microporous. Thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy and solid state ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy, allowed identify the lignocellulosic structure of the precursor and the presence of heteroaromatic groups on the surface of activated carbons. Scanning electron microscopy images showed a high pore development by the process. The process optimization of the best conditions of temperature, time and ratio NaOH/charcoal was performed using the response surface methodology. In this methodology, a central composite rotatable design of three factors and five levels was developed to know the optimum values of the responses; BET surface area and yield. Statistical analysis showed that the ratio NaOH/charcoal and temperature are the factors that most affect the responses mentioned above. The best conditions of temperature (761.70 °C), time (0.86 h) and ratio NaOH/charcoal (3.46:1), showed a BET surface area of 2854 m² g⁻¹ and yield of 10.8 %. The results indicated the potential use of flamboyant pods as a precursor material in the preparation of low-cost activated carbon.

Keywords: Activated carbon. Flamboyant pods. Microporosity. Chemical activation with NaOH. Response surface methodology

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura genérica da celulose.....	24
Figura 2	Estrutura genérica das hemiceluloses.....	24
Figura 3	Unidades aromáticas presentes na lignina: p-hidroxifenila (a), guaiacila (b) e siringila (c).....	25
Figura 4	Estrutura química da lignina.....	26
Figura 5	Árvore de Flamboyant (<i>Delonix regia</i>).....	28
Figura 6	Vagens de Flamboyant (<i>Delonix regia</i>).....	28
Figura 7	Classificação das isotermas de adsorção.....	30
Figura 8	Reatores de aço inoxidável horizontal (a), vertical (b) e tubos de conexão (c) utilizados durante o processo de produção de carvões ativados.....	44
Figura 9	Isotermas de adsorção (símbolos pretos) e dessorção (símbolos brancos) de N ₂ (a) e retas BET (b) para os carvões ativados nas razões NaOH/carvão: 1:1 (CA-1), 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3).....	52
Figura 10	Distribuição de tamanho dos poros mediante o método Barret-Joyner-Halenda (a) e Horvath-Kawazoe (b) dos carvões ativados nas razões NaOH/carvão: 1:1 (CA-1), 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3).....	53
Figura 11	Termogramas (a) e derivadas dos termogramas (b) da vagem de Flamboyant e dos carvões ativados nas razões NaOH/carvão: 1:1 (CA-1), 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3).....	58
Figura 12	Espectros de infravermelho da vagem de Flamboyant e dos carvões ativados nas razões NaOH/carvão: 1:1 (CA-1), 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3).....	60
Figura 13	Espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³ C no estado sólido da vagem de Flamboyant (a) e do carvão ativado na razão NaOH/carvão: 3:1 (CA-3) (b).....	63
Figura 14	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da vagem de Flamboyant (a), carvão (b) e dos carvões ativados nas razões NaOH/carvão: 1:1 (c), 2:1 (d) e 3:1 (e).....	65
Figura 15	Comparação entre os valores previstos pelo modelo e observados experimentalmente para a área superficial BET (a) e o rendimento (b).....	72

Figura 16	Gráficos de superfície de resposta em três dimensões para a área superficial BET: temperatura e tempo (a), temperatura e razão NaOH/carvão (b), razão NaOH/carvão e tempo (c).....	74
Figura 17	Gráficos de superfície de resposta em três dimensões para o rendimento: razão NaOH/carvão e temperatura (a), tempo e temperatura (b), razão NaOH/carvão e tempo (c).....	76
Figura 18	Isotermas de adsorção (●) e dessorção (○) de N ₂ (a) e reta BET (b) para o carvão ativado nas condições ótimas.....	79
Figura 19	Distribuição de microporos pelo método Horvath-Kawazoe para o carvão ativado nas condições ótimas.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Níveis codificados e reais dos fatores independentes usados no planejamento experimental.....	48
Tabela 2	Análise centesimal (umidade, cinza, materiais voláteis e carbono fixo) de vários precursores.....	50
Tabela 3	Propriedades físicas dos carvões ativados nas razões NaOH/carvão: 1:1 (CA-1), 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3).....	54
Tabela 4	Condições ótimas de área superficial BET máxima de vários precursores....	57
Tabela 5	Características do espectro de infravermelho da vagem de Flamboyant e dos carvões ativados.....	62
Tabela 6	Características do espectro de ressonância magnética nuclear de ¹³ C da vagem de Flamboyant e do carvão ativado na razão NaOH/carvão: 3:1 (CA-3).....	64
Tabela 7	Planejamento composto central rodável experimental de três fatores e cinco níveis.....	67
Tabela 8	Análises de variância para os três fatores (x_1, x_2, x_3) das respostas S_{BET} e rendimento.....	69
Tabela 9	Análises de variância dos modelos quadráticos ajustados às respostas S_{BET} e rendimento.....	71
Tabela 10	Condições ótimas encontradas pelo modelo e verificação do modelo.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<i>ANOVA</i>	<i>Analysis of Variance</i> (Análise de Variância)
a_m	Área ocupada por uma molécula de N_2
S_{BET}	Área superficial BET
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CAs	Carvões ativados
CA-1	Carvão ativado em razão (NaOH/carvão) de 1:1
CA-2	Carvão ativado em razão (NaOH/carvão) de 2:1
CA-3	Carvão ativado em razão (NaOH/carvão) de 3:1
CA _{op}	Carvão ativado obtido nas condições ótimas
N_A	Constante de Avogadro
R	Constante dos gases
<i>CP/MAS</i>	<i>Cross-polarization magic-angle spinning</i> (Polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico)
D_p	Diâmetro do poro
DTG	Derivada dos termogramas
D-R	Dubinin-Radushkevich
(x_{ij})	Efeitos de interação
(x_i)	Efeitos lineares
$(x_i)^2$	Efeitos quadráticos
x_3	Fator razão NaOH/carvão
x_1	Fator temperatura
x_2	Fator tempo
HK	Horvath-Kawazoe
IR	Infravermelho
<i>IUPAC</i>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
<i>MAS</i>	<i>Magic-angle spinning</i> (Rotação segundo o ângulo mágico)
m	Massa do adsorvente

MSR	Metodologia de superfície de resposta
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCCR	Planejamento composto central rodável
P / P^0	Pressão relativa
n_m	Quantidade adsorvida de N_2
n_m^a	Quantidade adsorvida de N_2 na monocamada completa
r_k	Raio de Kelvin
r_h	Raio hidráulico
RMN	Ressonância magnética nuclear
TG	Termogravimetria
T	Temperatura
λ	Tensão superficial do N_2
V_m	Volume de mesoporos
V_μ	Volume de microporos
V_m	Volume molar do N_2
X_i	Valores reais dos fatores
V_T	Volume total do poro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1	Materiais carbonosos.....	16
2.2	Carvão mineral.....	16
2.3	Carvão vegetal.....	17
2.4	Carvão ativado.....	18
2.5	O processo de produção de carvão ativado.....	19
2.5.1	Etapa de carbonização.....	19
2.5.2	Etapa de ativação.....	20
2.6	Mecanismo de reação entre o NaOH e a estrutura carbônica.....	21
2.7	Precusores de carvões ativados.....	22
2.7.1	Materiais lignocelolúsicos.....	23
2.8	Flamboyant (<i>Delonix regia</i>).....	27
2.9	Aplicação dos carvões ativados.....	29
2.10	Caracterização de carvões ativados.....	30
2.10.1	Caracterização textural.....	30
2.10.2	Caracterização superficial e estrutural.....	34
2.11	Conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas de otimização.....	35
3	OBJETIVOS	40
3.1	Objetivo geral.....	40
3.2	Objetivos específicos.....	40
4	JUSTIFICATIVAS	41
5	MATERIAIS E MÉTODOS	42
5.1	Coleta e preparo das vagens de Flamboyant.....	42
5.2	Análise centesimal (umidade, cinza, materiais voláteis e carbono fixo).....	42
5.3	Desenvolvimento dos reatores de aço inoxidável.....	43
5.4	Preparação dos carvões ativados quimicamente com NaOH.....	45
5.5	Caracterização textural e superficial.....	45
5.6	Planejamento e análise estatística no processo de otimização.....	46

6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
6.1	Análise centesimal do precursor.....	49
6.2	Preparação e caracterização dos carvões ativados.....	51
6.2.1	Rendimento dos carvões ativados.....	51
6.2.2	Análises BET e distribuição de poros.....	51
6.2.3	Análises termogravimétricas (TG-DTG).....	58
6.2.4	Espectros de infravermelho (IR).....	59
6.2.5	Ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³ C no estado sólido.....	62
6.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
6.3	Otimização das condições de preparação dos carvões ativados.....	66
6.3.1	Experimentos do planejamento composto central rodável.....	66
6.3.2	Efeitos lineares, quadráticos e de interação em relação à S_{BET}	68
6.3.3	Efeitos lineares, quadráticos e de interação em relação ao rendimento.....	70
6.3.4	Análises de variância (ANOVA) dos modelos.....	70
6.3.5	Efeito dos fatores sobre a S_{BET}	73
6.3.6	Efeito dos fatores sobre o rendimento.....	75
6.3.7	Processo de otimização.....	76
6.3.8	Parâmetros texturais do carvão obtido nas condições ótimas (CA_{op}).....	78
7	CONCLUSÕES	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

O carvão ativado é um material poroso que possui uma área superficial elevada, alta capacidade de sorção e que pode ser usado para remoção de uma ampla variedade de poluentes (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2006).

Os carvões ativados são produzidos a partir de diversos precursores e também mediante diversas formas de ativação. Os precursores, por sua vez, podem ser de origem mineral ou vegetal. Os carvões ativados minerais são obtidos a partir de combustíveis fósseis formados em depósitos de matéria vegetal que sofreu um processo de carbonificação ao longo do tempo geológico (BORBA, 2001), fato que o classifica como um recurso não renovável. Os carvões ativados vegetais são obtidos de biomassas, que é uma fonte renovável, e que por sua vez constitui-se em uma alternativa viável, econômica e ecologicamente correta.

A obtenção de carvão ativado se baseia em uma etapa inicial de carbonização, onde ocorre a eliminação de materiais voláteis e a produção de um esqueleto carbonizado de pouca porosidade (BASTA et al., 2009). A etapa de ativação ocorre a partir do uso de agentes ativantes que proporciona o desenvolvimento da porosidade (área superficial) e de grupos químicos na superfície do material. A etapa de carbonização e ativação pode ser realizada de forma simultânea ou não. A ativação quando realizada a partir de gases como CO₂ e vapor de água é denominada ativação física e, quando se faz uso de agentes químicos como certos ácidos e bases é denominada ativação química (LOZANO-CASTELLÓ et al., 2007).

A ativação química com reagentes alcalinos (NaOH ou KOH) é uma das formas de ativação mais eficientes para produção de carvões ativados com elevados valores de área superficial (MICHAILOF et al., 2008; NOWICKI et al., 2008). Este tipo de ativação desenvolve um carvão ativado com característica microporosa, propício para o uso em processos de adsorção de gases e de espécies inorgânicas e orgânicas em soluções aquosas. A produção de materiais adsorventes microporosos é muito importante não só devido a sua capacidade de adsorção, mas também para o armazenamento de alguns gases poluentes (ALCAÑIZ-MONGE et al., 2009).

Uma ampla variedade de biomassas e resíduos derivados de diversos processos industriais pode ser utilizada na produção de carvões ativados (DIAS et al., 2007; NABAIS et al., 2008;). Nos últimos anos, a obtenção de carvões ativados a partir de novas matérias-primas de baixo custo, tem despertado o interesse de diversos pesquisadores no mundo todo (DEMIRBAS, 2009; EL-HENDAWY et al., 2008; PRAHAS et al., 2008). Características como facilidade de ativação, alta densidade, emissão de voláteis, baixo teor mineral e baixa

degradação, são desejáveis em precursores para esta finalidade (DĄBROWSKI et al., 2005). A utilização destes materiais ajuda a diminuir o impacto ambiental, minimizando ao mesmo tempo o custo de produção (NABAIS et al., 2008).

A árvore de Flamboyant é utilizada na arborização de ruas, estradas, ornamentando a entrada de propriedades rurais. Os frutos são grandes vagens, de formato alongado, achatado e sinuoso, que variam de 40 a 60 cm de comprimento por 5 a 7 cm de largura e ficam marrons quando maduros. As sementes de aproximadamente 0,4 g são numerosas, de formato ovalado e dispostas transversalmente no fruto (DELONIX..., 200-). As vagens caem gradualmente das árvores após o período de maturidade. Devido a sua abundância e sem nenhuma utilização, as vagens da árvore de Flamboyant constituem um precursor em potencial na produção de carvão ativado de baixo custo.

Os estudos de preparação e da caracterização textural e química de carvões ativados tornam-se importantes, uma vez que fatores como: (i) tipo de ativação, (ii) tipo de agente ativante, (iii) temperatura de ativação, (iv) tempo de ativação, (v) razão NaOH/carvão, (vi) fluxo de N₂ e (vii) material precursor; influenciam mutuamente nas características superficiais e nos rendimentos dos materiais obtidos. As características texturais e a natureza química de carvões ativados têm sido estudadas a partir de técnicas como: isotermas de adsorção, análise termogravimétricas, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e ressonância magnética nuclear (BACCAR et al., 2009; CAGNON et al., 2009; EL-HENDAWY et al., 2008).

A metodologia de superfície de resposta possibilita o estudo da influência de diversos fatores em um determinado procedimento (BARROS NETO et al., 2001). Esta metodologia consiste em diversos recursos matemáticos e estatísticos que fornecem dados sobre o comportamento global de um determinado procedimento experimental. A metodologia apresenta uma variedade de aplicações e modelos simétricos os quais ajudam no estudo e otimização de processos. O planejamento composto central rodável é um modelo simétrico bastante conhecido, sendo utilizado em diversas áreas da ciência (BEZERRA et al., 2008).

Com o propósito de estudar novas fontes alternativas de precursores e produzir carvões ativados de elevada área superficial, o presente trabalho propõe preparar e caracterizar o carvão ativado quimicamente com NaOH a partir de vagens da árvore de Flamboyant. O método de preparação será otimizado a partir de técnicas multivariadas de análises.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Materiais carbonosos

Os materiais carbonosos podem ser definidos como sendo materiais química e fisicamente heterogêneos constituídos por uma parte orgânica composta principalmente por carbono, hidrogênio e oxigênio, coexistindo com uma parte mineral em quantidade menor (MONTES-MORÁN et al., 2004; SOLEIMANI; KAGHAZCHI, 2008). Técnicas físicas e químicas vêm sendo amplamente utilizadas na produção e caracterização de materiais carbonosos sólidos e muitos avanços nessa área vêm sendo alcançados (LILLO-RÓDENAS et al., 2003). Tais materiais podem ser classificados em carvões minerais e carvões vegetais, que apresentam características diferentes devido a sua origem e processo de formação.

2.2 Carvão mineral

O carvão mineral é um combustível fóssil não renovável formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares. Por ação de pressão e temperatura sem contato com o ar, estes restos vegetais ao longo do tempo geológico se solidificam, perdem oxigênio e hidrogênio e se enriquecem em carbono, em um processo denominado carbonificação (MACIA-AGULLÓ et al., 2004; NOWICKI et al., 2008;). A carbonificação se divide em duas etapas que são a diagênese, que consiste numa carbonificação bioquímica, e o metamorfismo, que consiste numa carbonificação geoquímica (GOMES et al., 2003).

A diagênese se desenvolve sob condições de temperatura e pressão próximas das normais da superfície terrestre com a formação inicial da turfa e termina no estágio inicial do linhito. As turfás, por serem os materiais na fase inicial, muitas vezes não são consideradas como pertencentes a série dos carvões minerais, devido ao fato que estes materiais mantêm quase todas as características dos vegetais e com teor de umidade em torno de 70 % (EL CARBÓN..., 2005). A partir da formação completa do linhito, o metamorfismo faz com que seja maior o grau de carbonificação, conseqüentemente melhorando a qualidade do carvão. O avanço do grau de carbonificação se dá pela formação em seqüência do carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e finalmente o antracito. Com o avanço do grau de carbonificação, o conteúdo de carbono fixo aumenta, assim como seu poder calorífico e diminui seu teor de matéria volátil e de umidade (BORBA, 2001).

No âmbito mundial, o carvão mineral é amplamente utilizado na produção de energia, sendo que, aproximadamente 40 % da energia elétrica mundial vêm sendo produzidas a partir da queima deste combustível fóssil (BP STATISTICAL..., 2009). No Brasil, o carvão mineral presente nas reservas nacionais possui um teor de cinza elevado, o que prejudica sua qualidade e também sua aplicação para fins energéticos (BORBA, 2001).

2.3 Carvão vegetal

A vida vegetal abundante do nosso planeta é armazenadora da energia solar em substâncias químicas, sendo um recurso renovável que chamamos de biomassa (HARRISON et al., 1999). Assim, todos os organismos biológicos que podem ser aproveitados como fontes de energia, são biomassas. Exemplos de biomassa são: a cana-de-açúcar, o eucalipto, a beterraba (dos quais se extrai álcool), o biogás (produzido pela biodegradação anaeróbica existente no lixo e dejetos orgânicos), lenha, carvão vegetal, alguns óleos vegetais (amendoim, soja, dendê), resíduos da indústria agrícola (casca de arroz, endocarpo de babaçu, casca de coco, palha de milho) e outros (CRINI, 2006; DEMIRBAS, 2009; EL-HENDAWY et al., 2008). A biomassa é formada pela combinação de dióxido de carbono da atmosfera e água na fotossíntese da clorofila, que produz os carboidratos. A energia solar é armazenada nas ligações químicas dos componentes estruturais da biomassa. Se a biomassa for queimada de modo eficiente, há produção de dióxido de carbono e água (HARRISON et al., 1999). Portanto, o processo é cíclico e dizemos que a biomassa é um recurso renovável. Além de serem recursos renováveis, as biomassas apresentam características como baixo custo, boa disponibilidade, baixo teor de cinzas, maior diversidade e pouco tempo para produção (DIAS et al., 2007; NABAIS et al., 2008).

Os materiais carbonosos de biomassa após serem tratados termicamente sofrem transformações estruturais de forma que passam a apresentar aspectos semelhantes aos carvões minerais passando a serem chamados de carvões vegetais. O carvão vegetal é um produto sólido, frágil e poroso com alto conteúdo de carbono. Produz-se pela carbonização, na ausência de ar, de madeira e outros resíduos vegetais (biomassas). Assim como o carvão mineral, também é utilizado para fins energéticos em diversos segmentos da indústria como a siderurgia, metalurgia, cimento, etc (BP STATISTICAL..., 2009). O Brasil possui características especialmente adequadas para a produção de carvão vegetal ou biomassa para fins energéticos. O clima tropical úmido, terras disponíveis e mão-de-obra rural abundante são fatores que facilitam esta produção (BIOMASSA..., 200-).

2.4 Carvão ativado

O carvão ativado tem sua aplicação datada desde 2000 a.C., quando os egípcios já o usavam para purificar a água. Posteriormente, a maior utilidade do carvão ativado foi na I Guerra Mundial, produzido na forma granular para ser utilizado nas máscaras de gás. Após a década de 50 foi desenvolvida a manufatura de carvão ativado em pó e o seu uso foi amplamente estendido para a purificação de água e no controle na emissão de poluentes (DEMIRBAS, 2009; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2006).

O carvão ativado é um material composto basicamente do elemento químico carbono e que apresenta grande porosidade e alta capacidade de adsorção (MICHAILOF et al., 2008). A matriz carbonosa tem um nível de porosidade que depende do estágio de grafitação do material, e em geral, quanto mais grafítico, melhor a organização dos microcristais e menos poroso deve ser o material (SCHETTINO JUNIOR, 2004). Logo, o termo ativado refere-se a um material que teve um acréscimo em uma de suas características físicas, a porosidade. Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. O carvão ativado é definido por características como a forma, tamanho de partícula, volume do poro, área superficial, estrutura do microporo, distribuição de tamanho de poro e características físicas e químicas da superfície (TSENG, 2007; WU et al., 2005a). Todos esses parâmetros podem ser modificados, obtendo-se diferentes tipos de carvão e de características melhoradas, o que lhes confere maior capacidade de adsorção tanto em fase líquida quanto gasosa.

Vários modelos têm sido propostos para explicar a estrutura dos CAs (FUENTE et al., 2003a). Dessa forma, eles são constituídos por camadas de paredes planas irregulares formadas por átomos de carbono ordenados em hexágonos regulares, próximos aos anéis dos compostos aromáticos (FUENTE et al., 2003b). A porosidade é dada pelo grau de desordem das camadas e espaços ou poros (interstícios) que se abrem no processo de pirólise do material carbonáceo. Portanto a hibridização sp^2 é a que mais interessa, pois trata da formação da estrutura planar do grafite, base dos materiais carbonosos desordenados. Neste estado três elétrons são absorvidos em um sistema de orbitais coplanares híbridos cuja posição dos eixos destes orbitais é de 120° , proporcionando ligações σ , e o elétron restante fica livre no orbital favorecendo uma ligação π (SCHETTINO JUNIOR, 2004).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (*IUPAC*), os CAs podem ser classificados, em função do tamanho dos poros, como macroporosos com diâmetros maiores a 50 nm, mesoporosos com diâmetros entre 2 e 50 nm e microporosos com diâmetros inferiores a 2 nm (ROUQUEROL et al., 1994; SING et al., 1985). Dentro dos microporos,

temos os microporos primários com diâmetros inferiores a 0,8 nm e os microporos secundários com diâmetros entre 0,8 e 2 nm (NABAIS et al., 2008). Todos os CAs contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação.

Os microporos contribuem para a maior parte da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e suportam uma quantidade maior de adsorvato por poro. Os macroporos são de pouca importância devido à grande relação entre o tamanho dos poros e a dimensão das moléculas de adsorvato, a ponto destes serem tomados como dutos de transporte do adsorvato, sendo assim considerada como porosidade de superfície externa (WU et al., 2005a).

2.5 O processo de produção de carvão ativado

O carvão ativado pode ser obtido a partir de carvões minerais (antracito, betuminoso, linhito), resíduos de petróleo, ossos, materiais lignocelulósicos (madeira, sementes, endocarpos, cascas), polímeros sintéticos e outros (MICHAÏLOF et al., 2008). Inicialmente uma escolha cuidadosa do precursor deve ser realizada. Uma vez escolhido o precursor adequado, as etapas de carbonização e ativação devem ser realizadas para obtenção do produto final (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2006).

2.5.1 Etapa de carbonização

A etapa de carbonização é caracterizada pela pirólise entre 400 e 500 °C da matéria carbonácea em atmosfera inerte, visando à eliminação de materiais voláteis e elementos que não constituem diretamente o arranjo carbônico, mantendo-se dessa forma um esqueleto carbonizado (BASTA et al., 2009). Esta etapa é realizada de tal forma que o aquecimento contínuo possibilite a obtenção de uma estrutura porosa primária, parcialmente ordenada, que favorece a ativação posterior. A pirólise resulta na perda de água, dióxido de carbono e moléculas orgânicas de diferentes tamanhos de cadeia (álcoois, cetonas, ácidos e outros.), aumentando a relação C/H e C/O, porém produzindo pouca porosidade. O produto de carbonização é denominado carvão. Os parâmetros importantes que podem determinar a

qualidade e o rendimento do carvão obtido são: a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria prima (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2006).

2.5.2 Etapa de ativação

A ativação corresponde ao processo subsequente à carbonização e que consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. A ativação envolve alguma forma de ataque físico ou químico (FIGUEIREDO et al., 1999).

A ativação física também chamada gaseificação, é o processo pelo qual o precursor previamente carbonizado desenvolve uma estrutura porosa, aumentando sua área superficial, pela ação de um tratamento térmico a uma temperatura que pode variar de 700 a 1100 °C sob o fluxo de um apropriado gás oxidante, vapor de água, CO₂ ou ar atmosférico, usados individualmente ou combinados (EL-HENDAWY et al., 2008; PRAHAS et al., 2008).

Na ativação química, o precursor é impregnado com um agente ativante, por exemplo, ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido nítrico (HNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄), cloreto de zinco (ZnCl₂), hidróxidos (NaOH, KOH), entre outros e em seguida submetidos a temperaturas elevadas sob atmosfera inerte (MACIÁ-AGULLÓ et al., 2004; UBAGO-PÉREZ et al., 2006). O que estes agentes têm em comum é a capacidade desidratante que influencia na decomposição por pirólise, inibindo a formação de alcatrão no interior dos poros (EL-HENDAWY et al., 2008). A ativação química apresenta algumas vantagens em relação à ativação física como: (i) baixas temperaturas de ativação, entre 600 e 800 °C, contra temperaturas de ativação entre 700 e 1100 °C usadas na ativação física (EL-HENDAWY et al., 2008), (ii) tempos de ativação menores (NOWICKI et al., 2008), (iii) maior rendimento, (iv) obtenção de maiores áreas superficiais, (v) possibilita o controle e manutenção de uma melhor distribuição das dimensões dos poros (LOZANO-CASTELLÓ et al., 2007). A literatura também menciona algumas desvantagens da ativação química, como o envolvimento de produtos altamente corrosivos e a necessidade de uma etapa extra de lavagem do produto final para remover as impurezas geradas durante o processo (LOZANO-CASTELLÓ et al., 2007).

El-Hendawy et al. (2008) e Maciá-Agulló et al. (2004), descreveram a preparação de carvão ativado a partir da realização simultânea da etapa de carbonização e ativação, porém, Basta et al. (2009) mostram que a carbonização do material seguida da etapa de ativação

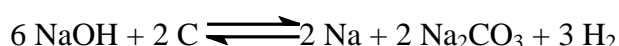
química (assim como na ativação física) é mais eficiente, resultando em maiores áreas superficiais e melhores rendimentos.

Os parâmetros mais estudados no processo de ativação química são: a temperatura de ativação, o tempo de ativação e a razão entre o agente ativante e o carvão. Segundo a literatura, a maioria das ativações é realizada em 700 °C de temperatura e com tempos de uma ou duas horas (EL-HENDAWY et al., 2008; HAMEED et al., 2008, 2009; LILLO-RÓDENAS et al., 2008; LOZANO-CASTELLÓ et al., 2007; MACIÁ-AGULLÓ et al., 2004; NABAIS et al., 2008; NAMASIVAYAM; SANGEETHA, 2008; NOWICKI et al., 2008; SPAHIS et al., 2008).

A combinação de ativação física e química está também relatada na literatura (HU et al., 2003; KHALILI et al., 2000). Um exemplo interessante é o processo de ativação química utilizando ZnCl₂ como agente ativante, e uma subsequente ativação física com CO₂ (HU; SRINIVASAN, 2001).

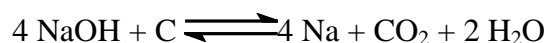
2.6 Mecanismo de reação entre o NaOH e a estrutura carbônica

O mecanismo do processo de ativação química não está completamente elucidado. As pesquisas atuais estão direcionadas ao estudo e conhecimento das reações que acontecem entre o agente ativante e o material a ser ativado. Porém, existem alguns mecanismos propostos na literatura. A reação estequiométrica predominante entre NaOH e o carvão durante a ativação química, pode ser expressa pela equação:

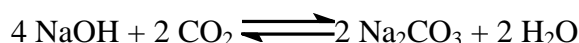


Esta reação é desfavorável a 25 °C ($\Delta G^\circ > 0$), mas torna-se favorável ($\Delta G^\circ < 0$) em temperaturas maiores que a 600 °C, deslocando o equilíbrio para a direita e levando a formação de Na₂CO₃ e sódio metálico, como os principais produtos (LILLO-RÓDENAS et al., 2003; LOZANO-CASTELLÓ et al., 2007; NABAIS et al., 2008; ROBAU-SÁNCHEZ et al., 2005; TSENG, 2007). O sódio metálico produzido pode se intercalar na estrutura carbônica produzida e ajudar no desenvolvimento da porosidade (DÍAZ-TERÁN et al., 2003; LOZANO-CASTELLÓ et al., 2007).

Outro mecanismo proposto por Lillo-Ródenas, Cazorla-Amorós e Linares-Solano (2003) é mostrado a seguir:



Onde o dióxido de carbono produzido nesta reação, a partir da decomposição dos grupos funcionais presentes nos componentes lignocelulósicos, pode reagir com o hidróxido de sódio formando o carbonato de sódio como produto (LILLO-RÓDENAS et al., 2003; ROBAU-SÁNCHEZ et al., 2005):



2.7 Precusores de carvões ativados

Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter importante influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor (WU et al., 2005b). Como visto nas seções precedentes, existem dois tipos básicos de precusores, o precursor proveniente das biomassas e dos carvões minerais. Dentre os carvões minerais existem diversos tipos em relação ao grau de carbonificação atingido. Observando a biomassa, esta diversidade é ainda maior graças à biodiversidade existente na natureza (DEMIRBAS, 2009; SOLEIMANI; KAGHAZCHI, 2008).

Na escolha apropriada da matéria-prima para produção do carvão ativado, devem ser observados diversos fatores, entre eles a alta densidade de massa e suficiente emissão de voláteis. A alta densidade permite maior resistência contra o rompimento da estrutura do carvão ativado durante a sua utilização. Já para favorecer o surgimento de novos poros e unificar a distribuição de suas dimensões é necessária uma evolução de voláteis durante a pirólise (DIAS et al., 2007). Características como facilidade de ativação (geralmente, precusores de origem vegetal são mais fáceis de ativar que precusores de origem mineral), baixo conteúdo de cinza ou teor mineral e baixa degradação depois de estocado, também devem ser levadas em consideração (DĄBROWSKI et al., 2005).

Geralmente busca-se minimizar a relação custo benefício de um processo, então, tenta-se produzir CAs a partir de matéria-prima de baixo custo, na maioria das vezes sendo um constituinte de resíduos agrícolas e/ou rejeitos industriais (PRAHAS et al., 2008). Os carvões vegetais ou biomassas possuem uma ampla aplicação sendo utilizados em muitos casos resíduos de biomassas gerados em diversos processos industriais. A utilização destes resíduos

ajuda a diminuir o impacto ambiental e aproveitar suas características lignocelulósicas para gerar CAs de baixo custo (NABAIS et al., 2008).

Pesquisadores têm utilizado vários tipos de precursores para produção de CAs como, por exemplo, a partir de casca de coco (TAN et al., 2008a, 2008b), bagaço da produção de azeite de oliva ou *olive husk* (MICHAILOF et al., 2008), lodo de esgoto (LILLO-RÓDENAS et al., 2008), coque de petróleo (KAWANO et al., 2008), antracito siberiano (NOWICKI et al., 2008), endocarpo de café (NABAIS et al., 2008), talos de algodão (EL-HENDAWY et al., 2008), antracito espanhol (LOZANO-CASTELLÓ et al., 2007), sementes de ameixas (TSENG, 2007), caroços de azeitona (UBAGO-PÉREZ et al., 2006), madeira de pinho (WU et al., 2005a, 2005b), cascas de pistache (WU et al., 2005b) e resíduo amorfo da destilação de carvões minerais ou *coal tar pitch* (MACIÁ-AGULLÓ et al., 2004).

2.7.1 Materiais lignocelulósicos

Um material lignocelulósico é constituído basicamente de celulose, hemicelulose e lignina, característico de materiais de origem vegetal. A celulose é o composto natural mais abundante e disponível na biosfera e é a fonte de mais de 40 % de todo carbono (SUHAS et al., 2007).

A celulose é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (glicose), classificado como polissacarídeo ou carboidrato (Figura 1). É um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas, em combinação com a lignina, hemicelulose e pectina (ANDRADE; CARVALHO, 1998). A estrutura da celulose se forma pela união de moléculas de β -glicose (uma hexosana) através de ligações β -1,4-glicosídicas. Sua hidrólise completa produz glicose. É um polímero de cadeia longa com peso molecular variável, de fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, com um valor mínimo de $n = 200$, valores típicos entre 300 e 700, podendo passar de 7000 (DEMIRBAS, 2008, 2009).

A celulose tem uma estrutura linear ou fibrosa, na qual se estabelecem múltiplas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das distintas cadeias superpostas de glicose, fazendo-as impenetráveis a água e, portanto, insolúveis, originando fibras compactas que constituem a parede celular dos vegetais.

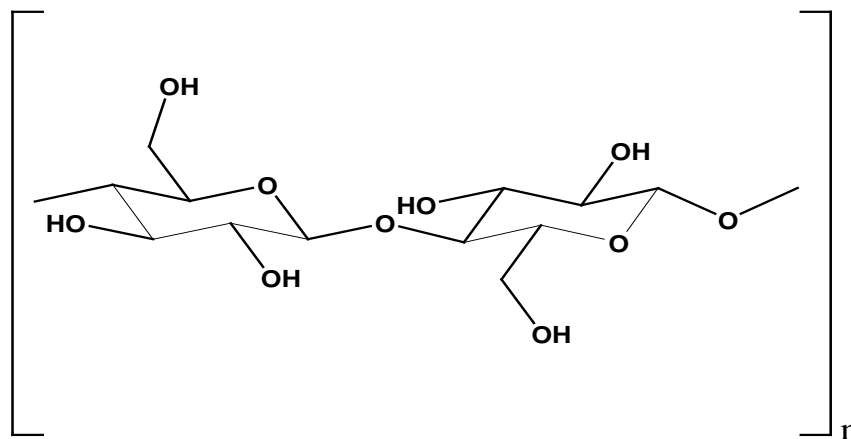


Figura 1. Estrutura genérica da celulose.

As hemiceluloses (literalmente: "meia celulose") são polissacarídeos (Figura 2). As hemiceluloses referem-se a uma mistura de polímeros de hexoses, pentoses e ácidos urônicos, que podem ser lineares ou ramificados (DEMIRBAS, 2008, 2009). As hemiceluloses são divididas em pentosanas e hexosanas. Encontram-se intercaladas às microfibrilas de celulose dando elasticidade e impedindo que elas se toquem. Enquanto a celulose é cristalina, forte e resistente à hidrólise; a hemicelulose tem uma estrutura amorfa e fraca.

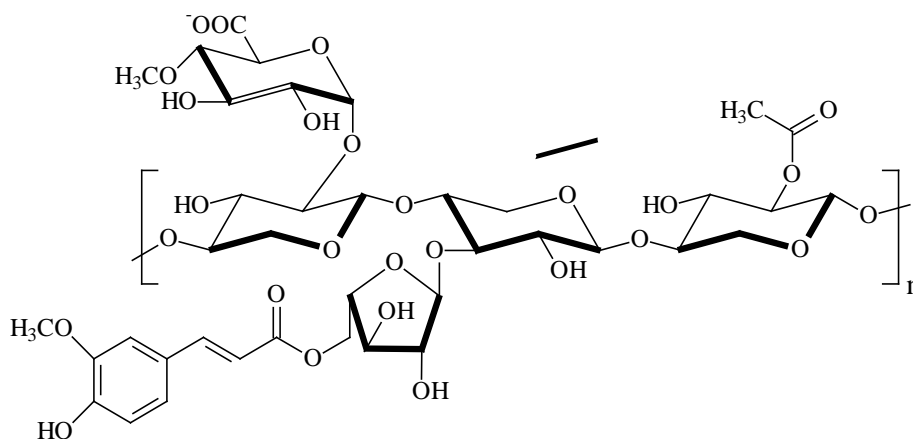


Figura 2. Estrutura genérica das hemiceluloses.

A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. A lignina é um polímero tridimensional amorfo, de natureza aromática e muito complexa, baseada em unidades fenilpropanóides C₆-C₃ ou C₉ (SALIBA et al., 2001; SUHAS et al., 2007). As principais unidades de fenilpropano da lignina são a guaiacila, a siringila e p-hidroxifenila (Figura 3). Estas unidades estão ligadas por um conjunto de ligações para formar uma matriz

muito complexa (DEMIRBAS, 2008). Esta matriz inclui uma variedade de grupos funcionais, tais como hidroxila, metoxila e carbonila; que conferem à lignina, uma elevada polaridade (SUHAS et al., 2007).

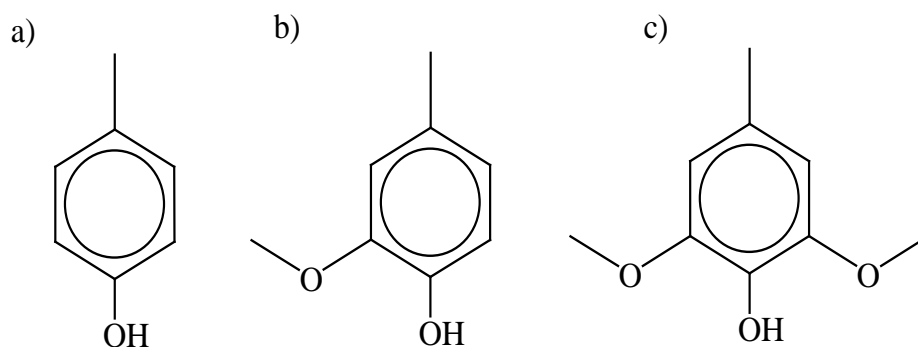


Figura 3. Unidades aromáticas presentes na lignina: p-hidroxifenila (a), guaiacila (b) e siringila (c).

A lignina ou lenhina é encontrada nas plantas terrestres, associada à celulose na parede celular cuja função é de conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais (SUHAS et al., 2007). A lignina desempenha também uma função importante no transporte de água, nutrientes e metabólitos. Vegetais primitivos como fungos, algas e líquens não são lignificados (SALIBA et al., 2001).

Apesar dos diversos estudos realizados sobre lignina, muitos pontos, relativos principalmente à sua estrutura, permanecem em dúvida. Isto devido à grande diversidade das estruturas das ligninas quando se passa de uma espécie vegetal para outra ou, até mesmo, dentro da mesma espécie, quando são analisadas partes diferentes do vegetal (SALIBA et al., 2001). No entanto, uma estrutura bastante aceita para a lignina é mostrada na Figura 4.

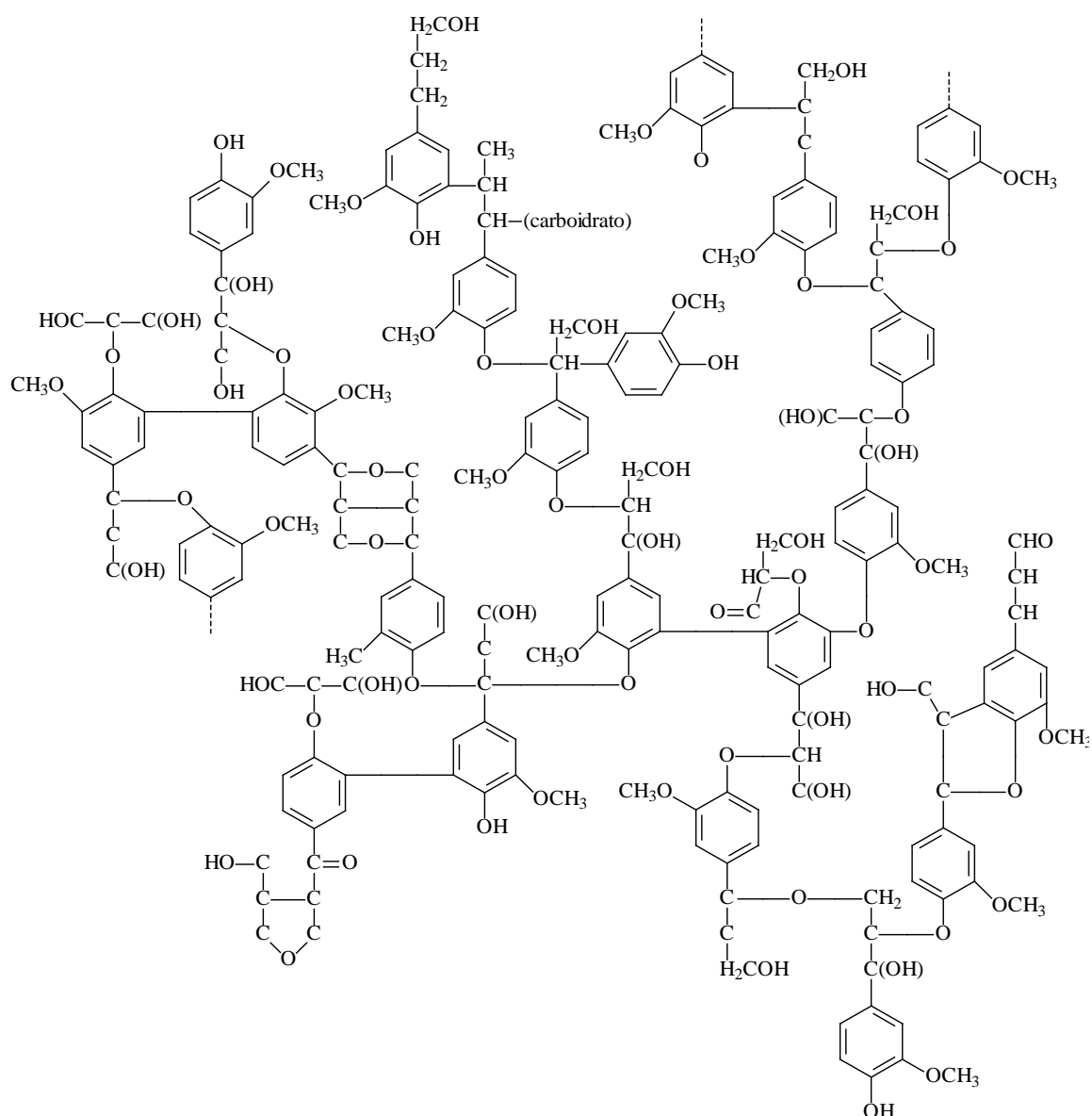


Figura 4. Estrutura química da lignina.

A lignina é mais resistente à decomposição térmica quando comparada à celulose e às hemiceluloses, devido, sobretudo, à sua estrutura extremamente complexa. A lignina possui 65% de carbono elementar em sua composição, contra 45% de carbono que ocorre normalmente nos polissacarídeos mencionados (ANDRADE; CARVALHO, 1998). Pode-se afirmar que a quantidade de carbono fixo fornecida por unidade de madeira é função, principalmente, da percentagem de lignina da madeira. A presença de um elevado teor de substâncias de natureza aromática, como extrativos e lignina, dá como consequência um carvão com maior densidade e maior resistência em termos de propriedades físico-mecânicas (ANDRADE; CARVALHO, 1998).

2.8 Flamboyant (*Delonix regia*)

O nome científico é *Delonix regia*, que vem do grego *délos* (visível) e *onyx* (pequeno grifo), uma referência à forma dos segmentos florais. O nome é estrangeiro. Flamboyant, em francês, significa flamejante, adjetivo justificado pela acentuada coloração vermelha de suas flores. Há variedades com flores em tonalidades mais claras, como alaranjado-claro e salmão amarelado. Ocorre ainda uma variedade de Flamboyant chamada flavida, que possui as flores completamente amarelas. O Flamboyant é considerado uma das árvores mais belas do mundo, devido ao colorido intenso de suas flores. Outros nomes populares desta espécie são: flor do paraíso, pau-rosa, acácia-rubra, árvore-flamejante ou guarda sol em chamas (DELONIX..., 200-).

A árvore é originária da costa leste da África, de Madagascar e das ilhas do Oceano Índico; mas está a tanto tempo no Brasil que pode ser encontrada em qualquer parte do país, tanto no interior como no litoral. Também pode ser encontrada em outras partes do mundo, como no Caribe, Estados Unidos, Hawaii, Porto Rico, Ilhas Virgens, Ilhas Canárias, Índia, Hong Kong, Taiwan, sul da China e Austrália (DELONIX..., 200-). As primeiras mudas foram trazidas para o Brasil no início do século XIX, e se adaptaram bem ao clima e solo brasileiros.

A árvore de Flamboyant (Figura 5) é utilizada na arborização de ruas, estradas, ornamentando a entrada de propriedades rurais, além de servir de sombra. Esta árvore pertence à família Fabaceae (mais conhecida como leguminosas) e subfamília Caesalpinioideae, a mesma do pau-brasil. Dependendo da região onde é plantado, o Flamboyant pode apresentar-se como árvore decídua ou semi-decídua, ou seja, ela perde toda sua folhagem em locais com estações bem marcadas no período seco de outono/inverno. Em regiões de alta umidade ou onde não há muita diferença entre o inverno e o verão ela geralmente é semi-decídua. A árvore caracteriza-se como indiferente às condições de umidade, podendo ser cultivada tanto em terreno seco quanto úmido, mas o ideal é que a terra seja bem porosa e com boa drenagem. Possui um ciclo de vida perene (designação botânica dada às espécies vegetais cujo ciclo de vida é longo). A árvore pode atingir até 15 metros de altura e 90 cm de diâmetro. Seu crescimento é bastante rápido, chegando a 1,5 metros por ano até a idade adulta em regiões de clima quente. O tronco é cilíndrico, espesso na base, ereto e ramificado apenas na parte superior. A copa apresenta numerosos ramos longos e de crescimento irregular, com projeção de 10 metros de diâmetro. A copa é muito ampla, em

forma de guarda-chuva, e pode ser mais larga do que a própria altura da árvore (DELONIX..., 200-).



Figura 5. Árvore de Flamboyant (*Delonix regia*).



Figura 6. Vagens de Flamboyant (*Delonix regia*).

As folhas têm de 30 a 60 cm de comprimento, são pecioladas (têm haste) e revestidas por pêlos finos e curtos. As flores apresentam cinco pétalas de coloração vermelho-escarlate ou alaranjada, chegando até 7 cm de comprimento, e formam grandes cachos. O período de floração acontece nos meses de outubro a dezembro. Os frutos são grandes vagens (Figura 6), de formato alongado, achatado e sinuoso, que variam de 40 a 60 cm de comprimento por 5 a 7 cm de largura e ficam marrons quando maduros. As sementes de aproximadamente 0,4 g são numerosas, de formato ovalado e dispostas transversalmente no fruto (DELONIX..., 200-). As vagens caem gradualmente das árvores após o período de maturidade. Devido a sua abundância e nenhuma utilização, torna-se um precursor interessante para a produção de carvão ativado de baixo custo.

2.9 Aplicação dos carvões ativados

Os CAs têm grande versatilidade industrial associada a um baixo custo de produção, o que os transforma em uma opção importante e mais vantajosa para uma grande classe de aplicações se comparados com outros materiais porosos (DIAS et al., 2007). Eles permitem uma extensa distribuição na dimensão e forma dos poros. Entretanto, para determinadas aplicações isso se torna prejudicial, do ponto de vista da seletividade (UBAGO-PÉREZ et al., 2006; WU et al., 2005b).

Por apresentarem propriedades adsorptivas, os CAs são utilizados para purificar, desintoxicar, desodorizar, filtrar, descolorir ou modificar a concentração de uma infinidade de materiais líquidos e gasosos, sendo essas aplicações de grande interesse em vários setores econômicos, como na área alimentícia, farmacêutica, química, petrolífera, mineração, e principalmente; no tratamento de água potável, industrial e também do ar atmosférico (KAWANO et al., 2008; NOWICKI et al., 2008; WU; TSENG, 2008).

A constante preocupação com o aumento da quantidade de gases poluentes liberados na atmosfera tem levado à busca de materiais capazes de capturar estes gases. Os CAs microporosos constituem um dos materiais porosos mais adequados para remoção de gases (ALCAÑIZ-MONGE et al., 2009). Na atualidade, os CAs microporosos possuem aplicações nas mais diversas áreas como na recuperação de solventes, na purificação do ar, nos sistemas de ar condicionado, nas máscaras de gás, nos filtros de cigarros, na captura de gases poluentes da combustão da gasolina, no tratamento industrial da emissão de gases, como suporte de catalisadores e também no armazenamento de gases como o metano (ALCAÑIZ-MONGE et al., 2009; KAWANO et al., 2008; NABAIS et al., 2008; TSENG, 2007).

De acordo com a literatura, carvões ativados com bases alcalinas (NaOH ou KOH), pode ser utilizados na adsorção de 2,4,6-triclorofenol (HAMEED et al., 2009; TAN et al., 2008a), azul de metileno (HAMEED et al., 2008; TSENG, 2007; WU et al., 2005a, 2005b; WU; TSENG, 2008), ácidos benzóicos (MICHAILOF et al., 2008), corantes ácidos e básicos (TSENG, 2007; WU et al., 2005a, 2005b ; WU; TSENG, 2008), fenóis (WU et al., 2005a) e tolueno (UBAGO-PÉREZ et al., 2006).

2.10 Caracterização de carvões ativados

A aplicação industrial dos materiais carbonosos porosos se baseia principalmente em suas propriedades texturais e em sua natureza química; portanto, a caracterização destes materiais é de grande importância.

2.10.1 Caracterização textural

Devido à importância da natureza e característica dos poros é necessário caracterizar a estrutura porosa do carvão ativado, e para isso existem várias técnicas, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas (SING et al., 1985). A isoterma de adsorção é o método mais utilizado para descrever os estados de equilíbrio de um sistema e ainda fornecer informações úteis sobre este processo (ROUQUEROL et al., 1994). A partir das isotermas de adsorção é possível estimar a área da superfície adsorvente, o volume dos seus poros e sua distribuição estatística. A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é função da pressão (quando gases) ou da concentração (quando soluções líquidas) e da temperatura. Quando em um processo a temperatura constante, a capacidade de adsorção varia com a pressão, é possível a obtenção das isotermas (RAWAT et al., 2009). As isotermas de adsorção (Figura 7) são classificadas pela IUPAC em seis tipos (SING et al., 1985):

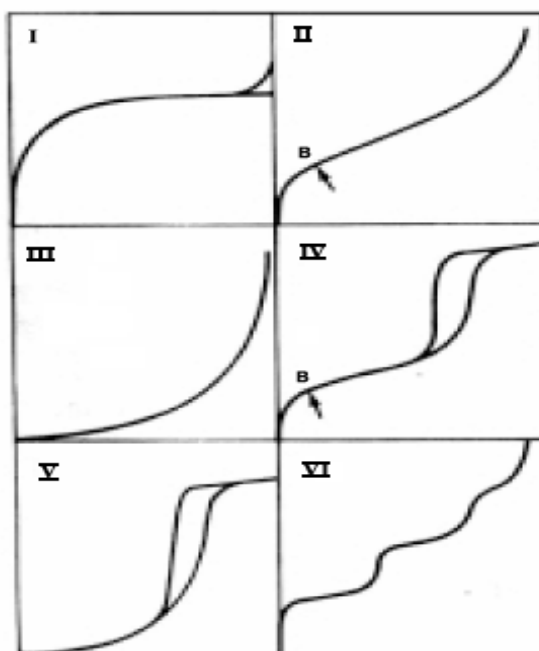


Figura 7. Classificação das isotermas de adsorção.

O tipo I corresponde à isoterma de Langmuir e é característica de adsorventes microporosos com poros extremamente pequenos (inferiores a 2 nm). Baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa. A isoterma do tipo II corresponde à formação de multicamadas, representando um adsorvente não poroso ou de poros relativamente grandes. A isoterma do tipo III é relativamente rara; a adsorção inicial é lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas. Quanto à isoterma do tipo IV, observa-se um salto correspondendo à histerese (retardo ou atraso) que está associado com o fenômeno de condensação capilar, característico de materiais mesoporosos (poros com diâmetros entre 2 nm e 50 nm). A isoterma do tipo V é incomum e está relacionada com a isoterma do tipo III nas quais a interação entre adsorvente e adsorvato é fraca. Finalmente, a isoterma do tipo VI é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase uniforme e bastante rara, onde a adsorção ocorre em etapas (SING et al., 1985).

- Isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A isoterma BET pode ser determinada pela medida da quantidade de adsorção de moléculas de gás de nitrogênio (N₂), ou outros gases, em um material adsorvente. Este método foi desenvolvido com o objetivo de relacionar a área superficial com os valores obtidos a partir das isotermas. As seguintes simplificações são consideradas na equação de BET: i) a adsorção ocorre em multicamadas independentes e imóveis, ii) o equilíbrio é alcançado para cada camada e iii) exceto na primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação (ROUQUEROL et al., 1994). A isoterma é dada pela quantidade adsorvida (n_m) em uma determinada pressão relativa (P/P^0). Para tal, é comum aplicar a equação BET na sua forma linear (KOPAC; TOPRAK, 2007; ROUQUEROL et al., 1994; SING, et al., 1985):

$$(P/P^0) / [n_m (1 - P/P^0)] = 1 / C n_m^a + [(C-1) P/P^0] / C n_m^a$$

Onde n_m^a é a quantidade adsorvida na monocamada completa e C é uma constante que é dependente do tipo de isoterma. A equação de BET requer uma relação linear entre $P / n_m (P^0 - P)$ e P/P^0 . A faixa de linearidade é restrita a uma parte limitada da isoterma, usualmente não ultrapassa a faixa de P/P^0 entre 0,05 e 0,3 (RAWAT et al., 2009). Conhecendo desta

forma o valor de n_m^a , a área superficial BET (S_{BET}) pode então ser calculada (ROUQUEROL et al., 1994):

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m / m$$

Onde N_A é a constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a_m é a área ocupada por uma molécula de N_2 ($0,162 \text{ nm}^2$) e m é a massa (g) de adsorvente utilizada durante a análise.

O procedimento padrão BET exige a medição de pelo menos três, e de preferência cinco ou mais pontos na faixa de pressão adequada sobre a isoterma de adsorção de N_2 no ponto de ebulição normal do líquido nitrogênio (SING, et al., 1985). A área superficial é geralmente expressa em metros quadrados por grama ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$).

- Volume, diâmetro e distribuição dos poros

Dubinin e colaboradores desenvolveram a teoria do enchimento do volume de microporos, que descreve a adsorção em carvões microporosos, baseado no conceito da teoria do potencial de Polanyi (ADAMSON; GAST, 1997; BUTT et al., 2003). O volume de microporos (V_μ) pode ser determinado a partir da equação de Dubinin-Radushkevich (KHALILI et al., 2000; RODRÍGUEZ-REINOSO, 1989):

$$\log W = \log W_0 - B (T/\beta)^2 \log^2 (P^0/P)$$

Nesta equação, W representa o volume adsorvido, W_0 é o volume de microporos (V_μ), B é uma constante estrutural, β é o coeficiente de similaridade, T é a temperatura e P^0/P é o inverso da pressão relativa. Um gráfico de $\log W$ contra $\log^2 (P^0/P)$ permite a determinação do volume de microporos. Embora a medida de volume adsorvido (W) em cada pressão relativa (P/P^0) é utilizada nos cálculos, o intercepto da reta (coeficiente linear) obtida com os dados da isoterma a baixas pressões ($P/P^0 < 0,04$), promove uma estimativa do volume dos microporos (KHALILI et al., 2000).

O volume total do poro (V_T) é obtido a partir da quantidade adsorvida no ponto de saturação, ou seja, em uma pressão relativa de 0,99. Desta forma o volume de mesoporos (V_m) pode ser calculado mediante a diferença entre o volume total do poro e o volume de microporos (KHALILI et al., 2000; ROUQUEROL et al., 1994; SING et al., 1985).

Para caracterizar o tamanho dos poros, o conceito de raio hidráulico do poro deve ser considerado. O raio hidráulico (r_h) é a razão entre o volume total do poro e a área superficial. Para um poro longo e cilíndrico de comprimento l e raio r ($r \ll l$) temos (ADAMSON; GAST, 1997; BUTT et al., 2003; SING et al., 1985):

$$r_h = (\pi r^2 l) / (2 \pi r l) = r / 2$$

$$r_h = V_T / (S_{BET}) = r / 2$$

$$D_p = 4 [V_T / (S_{BET})]$$

Desta forma, mediante o conhecimento do volume total do poro (V_T) e a área superficial BET (S_{BET}), o diâmetro do poro (D_p) pode ser estimado.

A distribuição do tamanho de poros é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido (SING et al., 1985). A distribuição dos tamanhos ou de volume de poros em função do diâmetro do poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, à evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado (KHALILI et al., 2000).

É importante conhecer neste ponto, o fenômeno de condensação capilar, que pode ser definido como sendo a condensação de um líquido nos poros de um sólido a uma pressão relativa P/P^0 menor que a unidade (BUTT et al., 2003). O fenômeno de condensação capilar pode ser utilizado na determinação da distribuição do tamanho de poros na faixa mesoporosa desde que alguma função matemática correlacione o tamanho do poro com a pressão de condensação. Na adsorção, para que o vapor condense em uma pressão abaixo de sua pressão de saturação é necessária a presença de uma superfície sólida que sirva como ponto de nucleação. Em um poro, o filme de adsorvente formado nas paredes serve como tal. Portanto, a condensação do vapor é dependente da formação desse filme (ADAMSON; GAST, 1997). Já no processo inverso de evaporação, a passagem do líquido para a fase vapor ocorre espontaneamente a partir do menisco, sendo função apenas da diminuição da pressão do sistema. Este fato faz com que a curva de dessorção seja preferida para o cálculo do tamanho de poro (ADAMSON; GAST, 1997).

O método matemático denominado BJH é utilizado no cálculo da distribuição do tamanho dos poros na região mesoporosa (KHALILI et al., 2000). O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão (BUTT et al., 2003; KHALILI et al., 2000):

$$RT \ln (P/P^0) = - 2 \lambda V_m / r_k$$

Nesta equação, λ é a tensão superficial do N_2 , R é a constante dos gases, V_m é o volume molar do N_2 e r_k é o raio de Kelvin. A equação pode ser aplicada tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para $P/P^0 = 0,99$ ou uma pressão igual a 99 % da pressão de saturação (SING et al., 1985).

Quando a região microporosa esta sendo estudada, o método BJH é limitado devido a sua aplicação somente na região dos mesoporos. O método Horvath - Kawazoe (HK) de distribuição de microporos é adequado para a região microporosa (DOMBROWSKI et al., 2001). Este método se fundamenta num complexo e amplo número de equações teóricas, as quais relacionam parâmetros como o potencial de adsorção, a energia de adsorção e o diâmetro dos poros. Desta forma ambos os métodos fornecem informações úteis sobre a distribuição dos poros no material adsorvente.

2.10.2 Caracterização superficial e estrutural

Os grupos químicos presentes na superfície dos CAs são consequência do método de ativação sofrido pelo mesmo (MICHAILOF et al., 2008). Na maioria dos casos, existem grandes quantidades de heteroátomos na superfície dos CAs, como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, fósforo e enxofre. Estes heteroátomos são derivados do material que compõe o carvão e são quimicamente ligados à superfície do mesmo durante o processo de ativação formando estruturas carvão-heteroátomos, sendo que as mais comuns são as estruturas de carvão-oxigênio (CHIANG et al., 2002). O oxigênio reage com o carbono para formar grupos C_xO_y de composição variável. Os grupos de oxigênio são os mais importantes no estudo das características superficiais dos CAs (FUENTE et al., 2003a).

Diversos autores têm associado o método de ativação químico com grupos funcionais presentes nos CAs decorrentes do tipo de tratamento efetuado. Quando tratado com ácidos, o carvão pode apresentar grupos ácidos carboxílicos, grupos anidridos, lactonas e lactol (MONTES-MORÁN et al., 2004; YIN et al., 2007). A ativação a partir de bases pode levar à formação de grupos fenólicos (YIN et al., 2007), cromenos, dicetonas, quinonas e grupos pironas (FUENTE et al., 2003a; MONTES-MORÁN et al., 2004).

Para caracterizar estes grupos, ácidos ou básicos, a espectroscopia no infravermelho pode ser utilizada (BACCAR et al., 2009; EL-HENDAWY et al., 2008; NABAIS et al.,

2008). Por outro lado, a termogravimetria e ressonância magnética nuclear são utilizadas para verificar as estruturas dos precursores e CAs obtidos (CAGNON et al., 2009; LINK et al., 2008). Finalmente, a morfologia dos CAs pode ser analisada mediante a microscopia eletrônica de varredura (EL-HENDAWY et al., 2008; UĞURLU et al., 2008).

2.11 Conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas de otimização

Otimizar significa melhorar o desempenho de um sistema, um processo ou um produto para obter o máximo de benefício a partir dele. O termo otimização é geralmente utilizado em química analítica como uma forma de descobrir as melhores condições em que se deve aplicar um procedimento que produza a melhor resposta possível (BARROS NETO et al., 2001).

Tradicionalmente, as otimizações são realizadas monitorando a influência de um parâmetro num momento sobre uma resposta experimental. Fixa-se um dos fatores num certo nível, variando o outro fator até descobrir qual o valor que produz a melhor resposta. As desvantagens deste procedimento são: (i) a ausência de estudos dos efeitos interativos entre os fatores estudados e (ii) o grande número de experiências necessárias para realizar as pesquisas, que conseqüentemente gera um aumento no tempo, despesa, consumo de reagentes, etc. Os fatores podem se influenciar mutuamente, e o valor ideal para cada um deles pode depender do valor do outro, visto que raramente dois fatores atuam de forma independente (BEZERRA et al., 2008). Para superar tais problemas, as técnicas estatísticas multivariadas surgem como uma ferramenta importante para a otimização de procedimentos analíticos (BARROS NETO et al., 2001; MONTGOMERY, 2001). Uma das mais relevantes técnicas multivariadas utilizadas na análise de otimização é a metodologia de superfície de resposta (MSR).

- Metodologia de superfície de resposta (MSR)

Inicialmente, alguns termos serão definidos nesta metodologia (BEZERRA et al., 2008):

- Domínio experimental: é o campo experimental a ser investigado. Contendo os limites mínimos e máximos das variáveis experimentais estudadas;

- Planejamento experimental: é um conjunto específico de experiências definido por uma matriz composta pelas diferentes combinações das variáveis estudadas;
- Respostas ou variáveis dependentes: são as propriedades de interesse;
- Fatores ou variáveis independentes: são variáveis que em princípio influenciam a resposta e que podem ser alteradas independentemente umas das outras;
- Superfície de resposta: é a função que descreve a influência entre os fatores;
- Níveis: são os valores de cada um dos fatores em que serão realizados os ensaios;
- Resíduos do modelo: é a diferença entre o resultado calculado e o experimental para um conjunto determinado de condições.

A MSR é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas baseadas no ajuste de uma equação polinomial e modelos simétricos aos dados experimentais, descrevendo desta forma, o comportamento das variáveis independentes com o objetivo de otimizar simultaneamente os níveis dessas variáveis para atingir o melhor desempenho (BEZERRA et al., 2008). Ela pode ser bem aplicada quando uma resposta ou um conjunto de respostas de interesse são influenciados por várias variáveis (MONTGOMERY, 2001).

Antes de aplicar esta metodologia, é necessário primeiro escolher um planejamento experimental que definirá que experiências devem ser efetuadas na região experimental que esta sendo estudada. Existem algumas matrizes experimentais para esse propósito. Desenhos experimentais para modelos de primeira ordem (por exemplo, os planejamentos fatoriais) podem ser usados quando o conjunto de dados não apresentar curvatura. No entanto, para aproximar uma função de resposta para os dados experimentais que não podem ser descritos por funções lineares, desenhos experimentais para superfícies de resposta quadráticas devem ser utilizados (MYERS; MONTGOMERY, 1995)

Estes planejamentos baseiam-se no ajuste de modelos empíricos para os dados experimentais obtidos. Para alcançar este objetivo, funções lineares ou quadráticas polinomiais são utilizadas para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, para explorar condições experimentais como modelagem e deslocamento até sua otimização.

Algumas etapas de aplicação desta metodologia são essenciais (BARROS NETO et al., 2001):

- Selecionar as variáveis independentes ou triagem de variáveis, segundo o objetivo do estudo;
- Escolher o modelo experimental efetuando os ensaios de acordo com a matriz experimental escolhida;
- Tratamento matemático - estatístico dos dados experimentais obtidos através do ajuste de uma função polinomial;
- Avaliação do ajuste do modelo e verificação da necessidade e possibilidade de executar um deslocamento em direção à região ideal para obter os melhores valores para cada variável estudada.

Muitas variáveis podem afetar a resposta do sistema estudado, e é praticamente impossível identificar e controlar as pequenas contribuições de cada uma. Conseqüentemente, é necessário selecionar as variáveis com os efeitos maiores. Análises de desenhos ou modelos devem ser efetuadas com a finalidade de determinar qual das várias variáveis experimentais e suas interações apresentam efeitos mais significativos (BARROS NETO et al., 2001).

O modelo mais simples que pode ser usado na MSR baseia-se numa função linear. Para a sua aplicação, é necessário que as respostas obtidas estejam bem ajustadas na equação seguinte (BEZERRA et al., 2008; MYERS; MONTGOMERY, 1995):

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon$$

Onde k é o número de variáveis, β_0 é uma constante, β_i representa os coeficientes dos parâmetros lineares, x_i representa as variáveis e ε é o resíduo associado aos ensaios. Por conseguinte, a superfície de resposta não deve apresentar qualquer curvatura. Para avaliar a curvatura, deve ser usado um modelo de segunda ordem. O modelo polinomial deve conter termos adicionais, que descrevem a interação entre as diferentes variáveis experimentais.

Desta forma, um modelo para uma interação de segunda ordem apresenta os seguintes termos (BEZERRA et al., 2008; MYERS; MONTGOMERY, 1995):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Onde β_{ij} representa os coeficientes de interação. Para determinar os pontos críticos (máximo ou mínimo), é necessária uma função polinomial que contenha termos quadráticos (BEZERRA et al., 2008; MYERS; MONTGOMERY, 1995):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Onde β_{ii} representa os coeficientes quadráticos. Entre os modelos simétricos de segunda ordem mais conhecidos temos: (i) planejamento fatorial em três níveis, (ii) planejamento Box–Behnken, (iii) planejamento composto central e (iv) planejamento de Doehlert. Esses planejamentos simétricos diferem uns dos outros na seleção dos pontos experimentais, número de níveis das variáveis, número de execuções, etc. (BEZERRA et al., 2008; MYERS; MONTGOMERY, 1995).

- Planejamento composto central rodável (PCCR)

O planejamento composto central rodável (PCCR) é o modelo simétrico de segunda ordem mais utilizado em procedimentos analíticos. O planejamento composto central é formado de três partes (BARROS NETO et al., 2001):

- Uma parte chamada de fatorial ou cúbica;
- Uma parte axial ou em estrela, contendo pontos que estão a certa distância do centro;
- Uma parte central, contendo ensaios repetidos nesse ponto.

Neste planejamento é comum codificar os níveis das variáveis, onde geralmente assumem-se três níveis igualmente espaçados, de forma que assumam os valores de -1, 0 e +1

para o valor inferior, intermediário e superior, respectivamente (BEZERRA et al., 2008). Essa codificação dos níveis consiste em transformar cada valor real em coordenadas dentro de uma escala com valores dimensionais, que sejam proporcionais a sua localização no espaço experimental ou distância do centro. O termo “ α ” representa a rotabilidade do planejamento e depende do número de fatores utilizados, como por exemplo, 1,41, 1,68 e 2 para dois, três e quatro fatores, respectivamente (BARROS NETO et al., 2001; BEZERRA et al., 2008; MYERS; MONTGOMERY, 1995).

Nos últimos anos, alguns autores têm aplicado este método de otimização na produção de CAs. Hameed, Tan e Ahmad (2008, 2009) utilizaram um planejamento composto central de três fatores para estudo de preparação de CAs obtidos a partir de fibra de palma e sua aplicação na adsorção de azul de metileno e 2,4,6-triclorofenol. Tan, Ahmad e Hameed (2008a, 2008b) utilizaram o mesmo planejamento experimental na preparação de CAs a partir de casca de coco.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Preparação e caracterização de carvões ativados obtidos a partir da vagem de Flamboyant.

3.2 Objetivos específicos

- Preparação de carvões ativados mediante a ativação química com hidróxido de sódio em condições (temperatura, tempo e razão NaOH/carvão) selecionadas a partir de levantamento bibliográfico.
- Caracterização dos carvões ativados obtidos mediante: isotermas de adsorção e dessorção de N₂, área superficial BET, volume total do poro, volume de microporos, volume de mesoporos, diâmetro do poro, métodos de distribuição de poros, análises termogravimétricas (TG), espectros de infravermelho com transformada de Fourier (IR), ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C no estado sólido e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Otimização dos fatores: temperatura de ativação, tempo de ativação e razão NaOH/carvão utilizando a metodologia de superfície de resposta (MSR) e um planejamento composto central rodável (PCCR). A área superficial BET e o rendimento serão as respostas do planejamento.

4 JUSTIFICATIVAS

Muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de se encontrar matérias-primas de baixo custo para produção de carvão ativado e sua aplicação como adsorventes de diversos poluentes. A vagem da árvore de Flamboyant (*Delonix regia*) apresenta-se como mais uma alternativa de matéria-prima de grande potencial para produção de carvão ativado. Além do que, na literatura não se encontra estudos referentes a este tipo de material o que representa uma alternativa legítima.

Caracterizações texturais e superficiais dos carvões ativados precisam ser definidas para conhecer sua utilização e aplicação. Por outro lado, a otimização dos processos mediante métodos de otimização multivariados, é importante devido à possibilidade de conhecer a influencia dos fatores envolvidos na produção de carvões ativados.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Coleta e preparo das vagens de Flamboyant

As vagens de Flamboyant (entre 40 e 50 cm de comprimento) foram coletadas no campus da Universidade Estadual de Maringá e levadas para o laboratório, as quais foram lavadas com água de torneira, em abundância, e em seguida com água destilada. Após a lavagem as amostras foram secas em estufa (*Fanem Modelo 315-SE*) a 105 °C durante 24 horas. As amostras secas foram moídas em um moinho, da marca *Marconi*, e submetidas a uma separação granulométrica utilizando um agitador de peneiras (marca *Bertel*). Peneiras (marca *Solotest*) com diâmetros iguais a 850, 710, 425, 250 e 150 µm foram utilizadas. Devido a que partículas grandes não são pirolisadas completamente e, por outro lado, a utilização de partículas pequenas pode levar a perdas durante a pirólise do material; um tamanho de partícula intermediário entre 250 e 425 µm foi escolhido para todos os experimentos.

5.2 Análise centesimal (umidade, cinza, materiais voláteis e carbono fixo)

Os valores de umidade, cinza e materiais voláteis de amostra de Flamboyant com granulometria entre 250 a 425 µm foram determinados gravimetricamente, a partir do uso de cadinhos de porcelanas (previamente calcinados em mufla) e uma balança analítica da marca *Logen Scientific*.

O valor de umidade do material foi determinado a partir da massa de $3,0000 \pm 0,0001$ g de amostra, a qual foi pesada em cadinhos de porcelana e submetida a aquecimento em uma estufa a temperatura de 105 °C, por 4 horas. Os valores da massa antes e após o aquecimento foram usados para o cálculo da umidade (CUNNIFF, 1998).

As cinzas foram determinadas a partir das amostras utilizadas na determinação de umidade, as quais foram colocadas em uma mufla (*EDG Equipamentos EDG3P-S 7000*) e submetidas a um aquecimento de três etapas: 200 °C por 1 hora, 400 °C por 1 hora e 600 °C por 6 horas. Os valores da massa antes e após o aquecimento foram usados para o cálculo de cinzas (CUNNIFF, 1998).

A determinação do teor de materiais voláteis foi realizada a partir da pesagem de $6,0000 \pm 0,0001$ g, em cadinhos de porcelana, de amostra previamente seca. Os cadinhos contendo as amostras foram colocados na mufla (*EDG Equipamentos EDG3P-S 7000*) e submetidos a aquecimento de 550 °C por 2 horas. Os valores da massa antes e após o aquecimento foram usados para o cálculo do teor de materiais voláteis (CUNNIFF, 1998).

O conteúdo de carbono fixo foi determinado por diferença do somatório da umidade, cinza e materiais voláteis (CUNNIFF, 1998).

5.3 Desenvolvimento dos reatores de aço inoxidável

Dois reatores de aço inoxidável (tipo 304), um horizontal e um vertical, foram desenvolvidos para a produção dos carvões ativados.

O reator horizontal (23 cm de comprimento e 4,5 cm de diâmetro) foi utilizado para o processo de carbonização (Figura 8a). Este reator possui duas tampas rosqueáveis, em cada extremo, com orifícios para permitir a entrada e saída do gás inerte (N_2) durante o processo.

O reator vertical (8cm de altura e 4,5 cm de diâmetro) foi utilizado para os processos de impregnação e ativação (Figura 8b). Este reator possui uma única tampa com orifícios para permitir também a entrada e saída do N_2 .

Tubos de aço inoxidável de 1/8 de polegada (Figura 8c) foram utilizados para as conexões entre o cilindro de gás N_2 e os reatores.

A medida do fluxo de gás foi feita a partir de um bolhômetro. Este dispositivo possui marcações externas e a determinação do fluxo foi realizada medindo-se (várias vezes) o tempo que uma bolha de sabão leva para percorrer tais marcações.

Uma mufla programável (*EDG Equipamentos EDG3P-S 7000*) foi utilizada em todos os processos de preparação dos carvões ativados.

(a)



(b)



(c)



Figura 8. Reatores de aço inoxidável horizontal (a), vertical (b) e tubos de conexão (c) utilizados durante o processo de produção de carvões ativados.

5.4 Preparação dos carvões ativados quimicamente com NaOH

As vagens de Flamboyant foram secas a 110 °C durante 24 h. O material ($6 \pm 0,0001$ g) com tamanho de partícula entre 250 e 425 μm , foi introduzido em um reator horizontal de aço inoxidável (Figura 8a) e aquecido em uma mufla, com taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} , a 500 °C e mantida nesta temperatura durante 1,5 h. O carvão obtido foi misturado com várias quantidades de hidróxido de sódio (diferentes razões NaOH/carvão) e uma pequena quantidade de água (10 mL) para diluição, em um reator vertical de aço inoxidável (Figura 8b) sob agitação magnética durante 2 h. Posteriormente, a mistura foi colocada na estufa a 130 °C durante 4 h. O reator contendo a mistura seca foi introduzida dentro da mufla e aquecida até a temperatura desejada, com taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} , mantendo-se nessa temperatura durante um determinado tempo. As duas etapas foram realizadas sob um fluxo de N_2 de 100 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Após a etapa de ativação, a mistura resultante foi lavada com uma solução de HCl (0,1 mol L^{-1}), seguido de uma lavagem com água destilada a quente até alcançar um pH de $\sim 6,5$, com o objetivo de eliminar resíduos do agente ativante e outras espécies inorgânicas (Na_2CO_3 e outros) formadas durante o processo. Nas etapas de lavagem, os CAs foram filtrados a vácuo usando membranas de 0,45 μm (Millipore, 0,45 μm , 100/CX). O carvão ativado obtido foi colocado na estufa a 110 °C durante 24 h e armazenado em frascos fechados em um dessecador para posterior análise.

O rendimento do processo foi determinado a partir da relação: $(m_c / m_o) \times 100$, onde m_c e m_o são a massa do carvão ativado seco e limpo (g) e a massa do precursor seco (g), respectivamente.

5.5 Caracterização textural e superficial

As propriedades texturais foram deduzidas a partir da adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K usando um analisador de área superficial (Nova 1200 da marca QuantaChrome) e uma massa de amostra de $\sim 0,04$ g. A área superficial (S_{BET}) foi determinada usando as isotermas e a equação de BET. O volume total do poro (V_T) foi obtido a partir da quantidade adsorvida em $P/P^0 = 0,99$. O volume de microporos (V_μ) foi determinado usando a equação D-R e o volume de mesoporo (V_m) foi calculado pela diferença entre o volume total do poro (V_T) e volume de microporos (V_μ). O diâmetro do poro (D_p) foi calculado usando a relação $4 V_T / S_{BET}$ e a distribuição dos poros mediante os métodos Barrett-Joiner-Halenda (BJH) e Horvath-Kawazoe (HK).

O comportamento térmico do precursor e dos CAs foi avaliado usando um analisador termogravimétrico (*Netzsch Germany – STA 409 PG/2/G Luxx*) sob fluxo de N₂ (30 cm³ min⁻¹) numa taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, de 30 a 1000 °C. A massa das amostras utilizada foi de ~ 60 mg.

As estruturas orgânicas presentes na superfície dos CAs e do precursor foram estudadas mediante espectros de infravermelho (IR) com transformada de Fourier (resolução de 4 cm⁻¹ e 20 scans min⁻¹) na faixa entre 4000 e 400 cm⁻¹ usando um espectrômetro *Bomem MB-100 Spectrometer*. Discos foram preparados misturando 1 mg da amostra com 500 mg de KBr (Merck para espectroscopia) em um moinho de ágata pressionando a mistura resultante a 5 t cm⁻² durante 5 min.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C no estado sólido foram obtidos usando as técnicas de *cross-polarization magic-angle spinning (CP/MAS)* ou polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico e *magic-angle spinning (MAS)* ou rotação segundo o ângulo mágico para o precursor e CA-3, respectivamente. Um espectrômetro *Mercury Plus 300 (Varian)* operando com uma frequência de ressonância de 75,5 MHz a 20 °C foi utilizado. O tempo *CP/MAS* de contato foi de 1 ms, o tempo de permanência de 4 s e o pulso (90°) do próton foi de 5 μs. O ciclo *MAS* de permanência foi de 5 s, largura do pulso (π/2) de 4,4 μs, rotação em frequência de 5 kHz e linha de ampliação de 80 Hz. Os deslocamentos químicos, dados em ppm, foram relativos à ressonância do grupo metila (-CH₃) do hexametilbenzeno sólido (17,3 ppm).

As morfologias do precursor, do carvão e dos CAs foram examinados mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento *Shimadzu, model SS 550*.

5.6 Planejamento e análise estatística no processo de otimização

A MSR e o PCCR foram aplicados para determinar a melhor combinação, no processo de ativação, dos fatores: (i) temperatura de ativação (°C), (ii) tempo de ativação (h) e (iii) razão NaOH/carvão. As respostas do planejamento experimental foram, a área superficial BET (S_{BET}) e rendimento. Os valores codificados para os níveis de cada fator foram obtidos pela equação:

$$x_i = (X_i - X_0) / \Delta X_i$$

Onde x_i é o valor codificado de cada fator, X_i é o valor real de cada fator, X_0 é o valor real de cada fator no ponto central e ΔX_i é a diferença entre os níveis de cada fator. Os dados experimentais foram ajustados a um modelo de regressão polinomial de segunda ordem, expresso pela equação:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=j=1}^3 \sum_{z=i+1}^3 \beta_{ij} x_i x_j$$

Onde β_0 , β_i , β_{ii} , e β_{ij} são os coeficientes de regressão (β_0 é o termo constante, β_i é o termo do efeito linear, β_{ii} é o termo do efeito quadrático, e β_{ij} é o termo do efeito de interação) e Y representa o valor da resposta prevista pelo modelo.

As análises estatísticas dos coeficientes (lineares, quadráticos e de interação), fatores (temperatura, tempo e razão NaOH/carvão) e modelos foram realizadas mediante a análise de variância (*ANOVA*). Parâmetros como somas e médias quadráticas de regressão, resíduos, falta de ajuste, erro puro e outros; foram analisados com o objetivo de decidir qual modelo matemático se ajusta melhor às respostas. O melhor modelo matemático foi utilizado para fazer previsões e otimizações.

A razão-F (ou valor-F) no nível de confiança de 95 % e o valor de probabilidade ou valor-p foram utilizados para avaliar a significância dos parâmetros estudados. Para avaliar os modelos mediante a razão-F, a razão entre a média quadrática devida à regressão e a média quadrática residual foi utilizada (BARROS NETO et al., 2001; BEZERRA et al., 2008; MONTGOMERY, 2001; MYERS; MONTGOMERY, 1995):

$$MQ_R / MQ_r = F_{v_{reg}, v_{res}}$$

Onde v_{reg} e v_{res} são os graus de liberdade associados à regressão e aos resíduos, respectivamente. O modelo é considerado significativo quando o valor da Eq. (16) é superior ao valor-F tabelado, e caso contrário, ele não terá significância e o modelo deverá ser descartado (BARROS NETO et al., 2001; BEZERRA et al., 2008). Da mesma forma para a falta de ajuste temos:

$$MQ_{faj} / MQ_{ep} = F_{v_{faj}, v_{ep}}$$

Onde v_{faj} e v_{ep} são os graus de liberdade associados à falta de ajuste e ao erro puro, respectivamente. A falta de ajuste é considerada insignificante quando o valor da Eq. (17) é inferior ao valor-F tabelado, e caso contrário, a falta de ajuste é significativa e o modelo precisará ser melhorado (BARROS NETO et al., 2001; BEZERRA et al., 2008).

Quando o valor-p for menor que 0,05, o termo é significativo em um nível de 95 % de confiança e, desta forma, não deve ser descartado. A qualidade de ajuste dos modelos foi avaliada mediante o coeficiente de determinação (R^2).

Os valores ótimos das respostas e os valores reais dos fatores que fornecem essas respostas foram obtidos utilizando a técnica de otimização simultânea proposta por Derringer e Suich (BARROS NETO et al., 2001; BEZERRA et al., 2008; MYERS; MONTGOMERY, 1995). Este método se baseia na definição de uma função de desejabilidade para cada resposta, com valores restritos ao intervalo [0,1]. Zero significa um valor indesejável, e um valor mais desejável. A natureza da função depende dos objetivos do experimento (BARROS NETO et al., 2001). Todas as análises e parâmetros estatísticos mencionados foram obtidos utilizando o programa *STATISTICA 7.0 (StatSoft)*.

Os valores reais e codificados dos três fatores em cada experimento realizado no planejamento experimental são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Níveis codificados e reais dos fatores independentes usados no planejamento experimental.

Fatores	Valores codificados				
	$-\alpha$ (-1,68)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1,68)
	Valores reais				
Temperatura de ativação (°C), X_1	531,82	600	700	800	868,18
Tempo de ativação (h), X_2	0,66	1	1,5	2	2,34
Razões NaOH/carvão, X_3	0,32	1	2	3	3,68

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise centesimal do precursor

O conhecimento da análise centesimal é muito importante, devido a ser um indicador do possível comportamento do precursor diante de um tratamento térmico ou de ativação, durante o processo de produção de CAs.

As vagens de Flamboyant apresentaram valores de $6,0 \pm 0,1$ (n = 3), $2,2 \pm 0,1$ (n = 3), $61,2 \pm 0,1$ (n = 3) e $30,7 \pm 0,2$ % (n = 3) para a umidade, cinza, materiais voláteis e carbono fixo, respectivamente.

O teor de lignina presente em árvores de diversas espécies está relacionado com o rendimento gravimétrico e com o teor de carbono fixo presente. Altos teores de cinza reduzem significativamente as qualidades físicas e químicas do carvão vegetal. Conseqüentemente, baixos teores de umidade e cinza são desejáveis em materiais precursores no processo de obtenção de carvão ativado. As quantidades de umidade, cinza, materiais voláteis e carbono fixo para diversos materiais precursores; encontrados na literatura, utilizados no processo de produção de CAs mediante ativação química, são mostradas na Tabela 2. Nesta tabela, o baixo teor de umidade da vagem de Flamboyant é comparável aos precursores: bagaço de cana de açúcar, *Oak*, *Birck* e casca de arroz.

Com relação à quantidade de cinza, o valor encontrado para a vagem de Flamboyant foi inferior à maioria dos materiais apresentados, o que sugere uma quantidade desejável. O teor de cinza esta próximo ao observado para o bambu, sendo somente inferior ao dos precursores: *Oak*, *Birch*, e antracito siberiano.

Os precursores *Oak* e *Birck* são classificados como madeiras duras, sendo portanto, mais resistentes, com uma quantidade de carbono e lignina superior às demais madeiras, e conseqüentemente, possuem teores de cinza baixos. Por outro lado o baixo teor de cinza encontrado para o antracito siberiano é justificado pela sua característica de ser um carvão mineral com alto grau de carbonificação. Os valores para o conteúdo de materiais voláteis e carbono fixo da vagem de Flamboyant são comparáveis aos demais precursores.

Tabela 2. Análise centesimal (umidade, cinza, materiais voláteis e carbono fixo) de vários precursores.

Precursor	Umidade (%)	Cinza (%)	Materiais voláteis (%)	Carbono fixo ^(a) (%)	Referência
Antracito siberiano	0,4	1,6	6,1	91,9	NOWICKI et al., 2008
Antracito espanhol	-	11,0	-	-	LOZANO-CASTELLÓ et al., 2007
Bagaço da cana de açúcar	6,1	3,3	65,9	24,7	KALDERIS et al., 2008
Bambu (madeira dura)	-	1,95	-	-	IP et al., 2008
<i>Birch</i> (madeira dura)	8,3	0,3	-	-	KLIJANIENKO et al., 2008
Casca de arroz	4,2	16,1	62,0	17,7	KALDERIS et al., 2008
Casca de jaca	10,0	4,0	50,0	36,0	PRAHAS et al., 2008
Casca de romã	36,11	3,36	-	-	EL-ASHTOUKHY et al., 2008
<i>Coconut coir pith</i> (resíduo da indústria de coco)	11,9	8,7	-	-	NAMASIVAYAM; SANGEETHA, 2008
<i>Oak</i> (madeira dura)	7,5	0,2	-	-	KLIJANIENKO et al., 2008
<i>Prosopis ruscifolia</i> (madeira)	-	2,4	75,4	22,2	CELIS et al., 2009
<i>Sunflower oil cake</i> (resíduo da indústria de girassol)	9,84	5,18	67,36	17,62	KARAGÖZ et al., 2008
Vagens de Flamboyant	6,0	2,2	61,2	30,7	presente trabalho

^(a) obtido por diferença

6.2 Preparação e caracterização dos carvões ativados

No estudo da preparação e caracterização de carvões ativados obtidos a partir de vagens de Flamboyant, as condições de preparo foram selecionadas mediante um amplo levantamento bibliográfico, os quais se citam: temperatura de ativação de 700 °C, tempo de ativação de 1,5 h e razões NaOH/carvão de 1:1 (CA-1), 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3).

6.2.1 Rendimento dos carvões ativados

O rendimento da etapa de carbonização foi de $27,8 \pm 0,5$ % ($n = 20$) e a da etapa de ativação igual a $21,5 \pm 0,4$ ($n = 3$), $15,8 \pm 0,4$ ($n = 3$) e $14,9 \pm 0,4$ % ($n = 3$) para o CA-1, CA-2 e CA-3, respectivamente.

Os rendimentos obtidos para os CAs são similares a outros materiais encontrados na literatura. Nabais et al. (2008) obtiveram rendimentos entre 13 e 24 % usando endocarpo de café, e Wu, Tseng e Juang (2005b) obtiveram rendimentos entre 14,9 e 22,7 % usando madeira de pinho e cascas de pistache.

De acordo com os resultados, o aumento na razão NaOH/carvão provocou um decréscimo no rendimento. Este decréscimo pode ser atribuído a um aumento no consumo do carvão em reações com o NaOH. As reações de desidratação e eliminação rompem as ligações C—O—C e C—C, facilitando a decomposição do material precursor (BASTA et al., 2009).

6.2.2 Análises BET e distribuição de poros

A Figura 9a mostra as isotermas de adsorção (símbolos escuros) e dessorção (símbolos claros) de N₂ para o CA-1, CA-2 e CA-3. As curvas apresentam tendências similares e não exibem características que denotam histerese. O volume inicial adsorvido pelo CA-3 é maior do que o adsorvido pelo CA-2 e CA-1, o qual aumenta significativamente com a pressão relativa até 0,3.

De acordo com a IUPAC (SING et al., 1985), as curvas de adsorção de N₂ são do tipo I (reversíveis), indicando que os CAs são microporosos. Adicionalmente, o *plateau* (planalto) mostra-se praticamente paralelo ao eixo P/P^0 , sugerindo a presença de microporos com poucos mesoporos. Os dados a partir das isotermas foram plotados nesta faixa obtendo as respectivas retas BET (Figura 9b). Valores de $R^2 = 0,997$ foram obtidos para os três CAs.

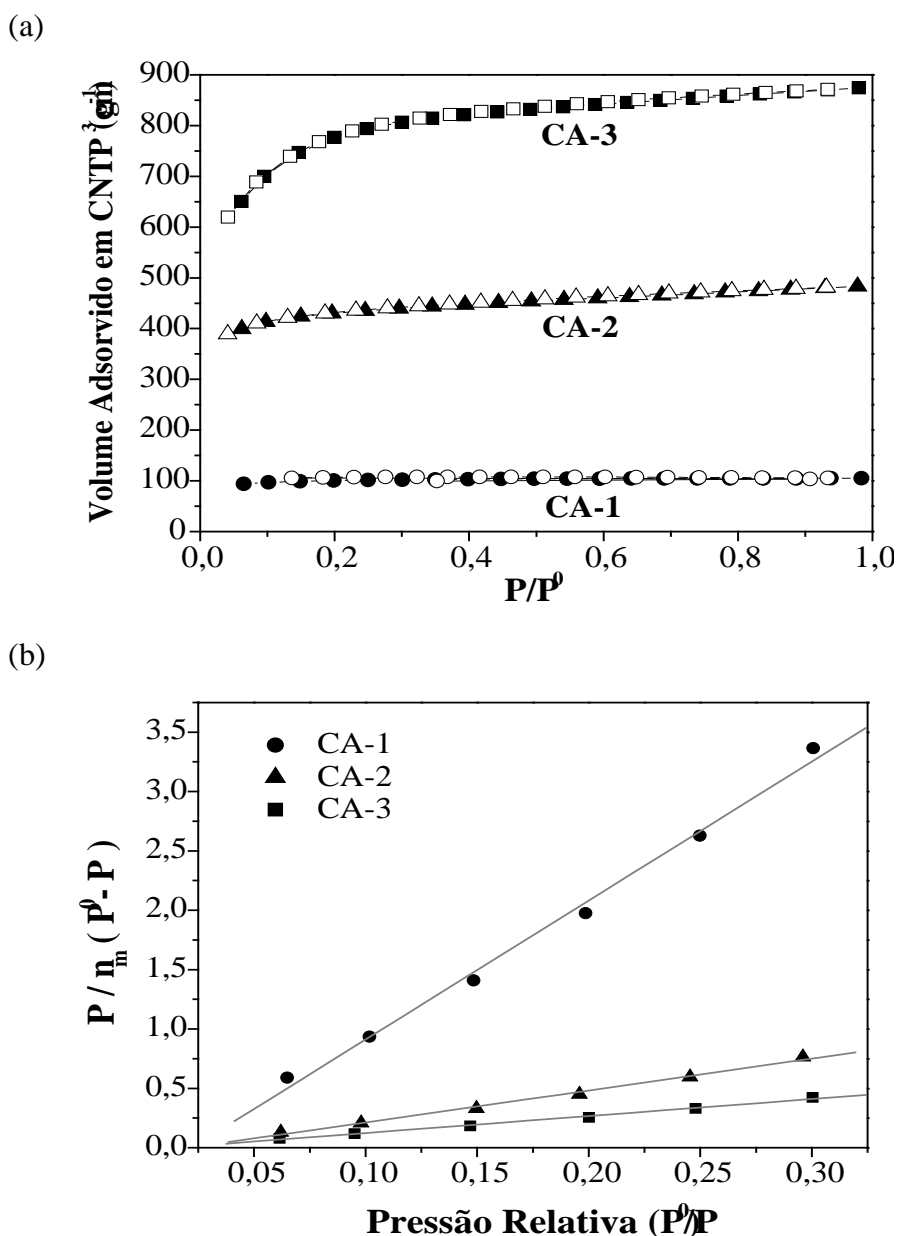


Figura 9. Isotermas de adsorção (símbolos pretos) e dessorção (símbolos brancos) de N₂ (a) e retas BET (b) para os carvões ativados nas razões NaOH/carvão: 1:1 (CA-1), 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3).

A distribuição dos poros dos CAs calculado pelo método BJH é mostrado na Figura 10a. Como pode ser observado pelo método BJH, o CA-1 mostra pouca distribuição dos poros com relação ao CA-2 e CA-3. Para os três materiais, a maioria dos poros possui um diâmetro inferior a 2 nm (20 Å).

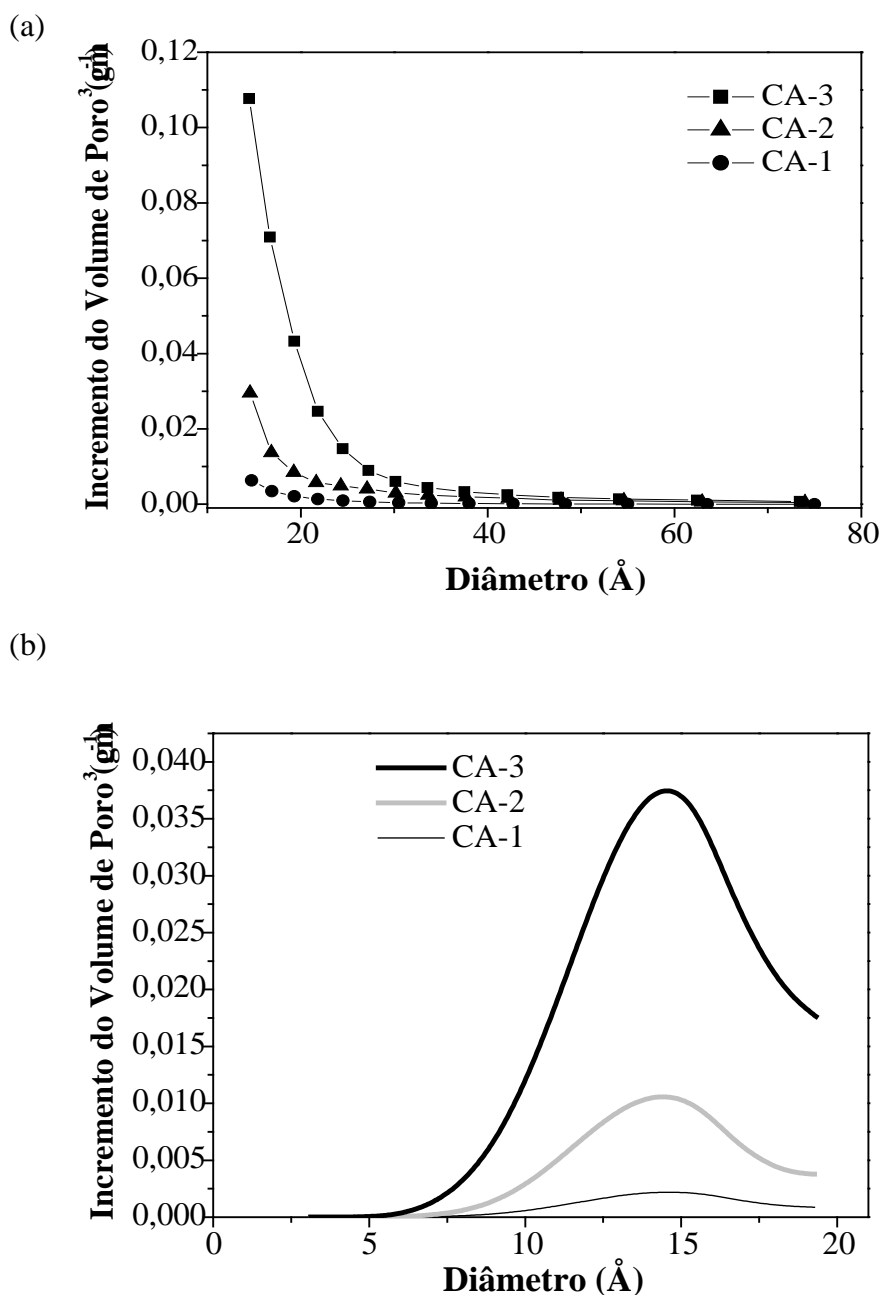


Figura 10. Distribuição de tamanho dos poros mediante o método Barret-Joyner-Halenda (a) e Horvath-Kawazoe (b) dos carvões ativados nas razões NaOH/carvão: 1:1 (CA-1), 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3).

A distribuição dos poros está de acordo com os resultados obtidos na Tabela 3, confirmando que os CAs obtidos possuem um bom desenvolvimento de microporosidade. Desta forma, sabendo que os CAs são microporosos, o método HK de distribuição de poros

foi aplicado. Este gráfico (Figura 10b) mostra que na região de microporos, os poros apresentam um diâmetro em média igual a 1,45 nm (14,5 Å), correspondendo aos microporos secundários (NABAIS et al., 2008).

A Tabela 3 apresenta as propriedades físicas texturais para os materiais: CA-1, CA-2 e CA-3.

Tabela 3. Propriedades físicas dos carvões ativados nas razões NaOH/carvão: 1:1 (CA-1), 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3).

Amostra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_T ($cm^3 g^{-1}$)	V_u ($cm^3 g^{-1}$)	V_m ($cm^3 g^{-1}$)	$(V_u/V_T) \times 100$ (%)	D_p (nm)	Rendimento (%)
CA-1	304,30	0,163	0,161	0,002	98,80	2,14	21,5
CA-2	1321,64	0,747	0,692	0,055	92,60	2,26	15,8
CA-3	2463,12	1,352	1,312	0,040	97,00	2,20	14,9

S_{BET} = área superficial BET, V_T = volume total de poro, V_u = volume de microporos, V_m = volume de mesoporos, $(V_u/V_T) \times 100$ = percentagem de microporos, D_p = diâmetro do poro, * O erro associado à metodologia, para todas as medidas, está entre 5 e 10%

De acordo com os resultados, os parâmetros experimentais apresentam CAs com uma grande área superficial, e assim como os valores de S_{BET} , o volume total de poro (V_T) e volume de microporos (V_u) aumentou com a razão NaOH/carvão. Os valores de S_{BET} e V_T aumentaram de 304 a 2463 $m^2 g^{-1}$ e de 0,163 a 1,352 $cm^3 g^{-1}$, respectivamente. Este comportamento foi similar a outros trabalhos. Wu e Tseng (2008) usaram madeira de pinho como precursor e obtiveram CAs com S_{BET} de 380 a 2406 $m^2 g^{-1}$ e V_T de 0,28 a 1,32 $cm^3 g^{-1}$ quando a razão de NaOH/carvão aumentou de 2:1 a 4:1. Nowicki, Pietrzak e Wachowska (2008) mostraram que o aumento na razão NaOH/carvão de 1:1 a 6:1 ocasionou um aumento da S_{BET} de 625 a 2185 $m^2 g^{-1}$ e V_T de 0,30 a 1,12 $cm^3 g^{-1}$ no antracito siberiano. Tseng (2007) obteve CAs com S_{BET} de 1478 a 1887 $m^2 g^{-1}$ e V_T de 0,185 a 1,049 $cm^3 g^{-1}$ para razões NaOH/carvão de 2:1 a 4:1.

O carvão ativado CA-1 apresentou um baixo desenvolvimento de microporosidade em comparação ao CA-2 e CA-3. Provavelmente, a quantidade de NaOH não foi suficiente para reagir com todo o carvão; enquanto que para as razões NaOH/carvão de 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3), um significativo número de microporos foi produzido. O V_u dos CAs obtidos aumentou de 0,161 a 1,312 $cm^3 g^{-1}$ com o aumento da razão NaOH/carvão, resultando em uma

percentagem de microporos ($V_{\mu}/V_T \times 100$) de 98,8 (CA-1), 92,6 (CA-2) e 97,0 % (CA-3). A alta percentagem de microporos para o CA-1 é devido ao baixo V_m , quando comparado com o CA-2 e CA-3. Isto pode ser justificado pela destruição de microporos quando grandes quantidades de NaOH são usadas (MICHAILOF et al., 2008). Porém, devido aos erros associados à metodologia (entre 5 e 10 %), a variação do V_m pode ser considerada insignificante.

Os diâmetros do poro (D_p) estimados para o CA-1, CA-2 e CA-3 foram de 2,14, 2,26 e 2,20 nm, respectivamente. O presente valor de D_p é comparável a outros CAs estudados (NOWICKI et al., 2008; TSENG, 2007; WU; TSENG, 2008). Assim como em outros trabalhos, não se observou uma clara relação entre a razão NaOH/carvão e o D_p (TSENG, 2007; WU; TSENG, 2008;). Além disso, cabe ressaltar que os parâmetros de porosidade estão fortemente relacionados com o material precursor.

De acordo com a Tabela 3, os valores de D_p e ($V_{\mu}/V_T \times 100$) do CA-1, CA-2 e CA-3 não variaram significativamente. Porém, o aumento de V_u do CA-2 e CA-3 foi o principal responsável pelo aumento de V_T , que conseqüentemente promoveu um aumento na S_{BET} . Assim como o V_T , as áreas superficiais do CA-1, CA-2 e CA-3 aumentaram proporcionalmente. As diferenças dos valores de S_{BET} entre o CA-1 e CA-2 e entre o CA-2 e CA-3 foram de 1017,34 e 1141,48 $m^2 g^{-1}$, respectivamente. A tendência dos valores mostra que grandes S_{BET} podem ser obtidas. Adicionalmente, os rendimentos decrescem tendendo a um mínimo.

A vantagem da ativação química em duas etapas está relacionada principalmente ao fato que o NaOH reage diretamente com o carvão e não com o precursor, levando à produção de uma alta porosidade obtida devido à redução de impurezas como: pigmentos, compostos de baixo peso molecular e voláteis (eliminados no processo de carbonização). Além disso, pequenas quantidades de NaOH são necessárias, resultando em um processo menos corrosivo e facilitando a etapa final de lavagem (BASTA et al., 2009).

As condições de temperatura de ativação, razão NaOH/carvão e fluxo de N_2 usadas no presente trabalho são brandas quando comparadas com outros trabalhos. As condições ótimas para uma máxima S_{BET} em diversos precursores são mostradas na Tabela 4. A grande área superficial desenvolvida para o CA-3 é superior à maioria desses estudos, exceto para o antracito espanhol (LOZANO-CASTELLÓ et al., 2007) e o *coal tar pitch* (MACIÁ-AGULLÓ et al., 2004). O fluxo de N_2 de 800 $cm^3 min^{-1}$ (para o antracito espanhol), a razão NaOH/carvão de 8:1 (para o *coal tar pitch*) e a sua origem mineral, podem ser responsáveis pelos valores elevados de áreas superficiais obtidos nestes dois trabalhos.

Com relação ao antracito siberiano, observamos que, mesmo possuindo um teor de carbono fixo igual a 91,9 % (Tabela 2), ativado em razão NaOH/carvão de 6:1 em um fluxo de gás N₂ igual a 330 cm³ min⁻¹; apresentou uma área superficial BET inferior ao carvão ativado obtido a partir da vagem de Flamboyant.

Por outro lado, em comparação com seus análogos de origem vegetal, como por exemplo o endocarpo de café, a madeira de pinho, as sementes de ameixa e os talos de algodão; a vagem de Flamboyant mostrou ser um precursor mais eficiente na produção de CAs de elevada área superficial.

É importante destacar que o carvão ativado obtido a partir da madeira de pinho, apresentou uma área superficial bastante próxima da obtida para o CA-3. No entanto, a madeira de pinho foi ativada em razão NaOH/carvão de 4:1 em um fluxo de gás N₂ igual a 3000 cm³ min⁻¹. Esta comparação reforça novamente o potencial da vagem de Flamboyant e também a importância da natureza do precursor na produção de CAs.

Tabela 4. Condições ótimas de área superficial BET máxima de vários precursores.

Precursor	Agente Ativante / Razão NaOH/carvão	Pirólise (°C)-Tempo (h) / Ativação (°C)-Tempo (h)	Fluxo de N ₂ (cm ³ min ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Referência
Antracito espanhol	KOH / 3:1	^a / 800-1	800	3510	LOZANO-CASTELLÓ et al., 2007
Antracito siberiano	KOH / 6:1	^a / 800-0,75	330	2260	NOWICKI et al., 2008
Antracito siberiano	NaOH / 6:1	^a / 700-0,75	330	2185	NOWICKI et al., 2008
<i>Coal tar pitch</i>	KOH / 8:1	^a / 750-1	-	2420	MACIÁ-AGULLÓ et al., 2004
<i>Coal tar pitch</i>	NaOH / 8:1	^a / 750-1	-	3033	MACIÁ-AGULLÓ et al., 2004
Coque de petróleo	KOH / 2:1	^a / 800-1	300	990	KAWANO et al., 2008
Endocarpo de café	KOH / 0,5:1	^a / 750-2	85	893	NABAIS et al., 2008
Lodo de esgoto	KOH / 1:1	700-0,5 / 700-1	500	1882	LILLO-RÓDENAS et al., 2008
Madeira de Pinho	NaOH / 4:1	450-1,5 / ^b	3000	2406	WU; TSENG, 2008
<i>Olive husk</i>	KOH / 4:1	800-1 / 900-3	50	1880	MICHAILOF et al., 2008
Sementes de ameixa	NaOH / 4:1	450-2 / 780-1	-	1887	TSENG, 2007
Talos de algodão	KOH / 3:1	^a / 700-1	50	997	EL-HENDAWY et al., 2008
Vagens de Flamboyant	NaOH / 3:1	500-1,5 / 700-1,5	100	2463	presente trabalho

S_{BET} = área superficial BET, ^a ativação em uma etapa, ^b não fornecido

6.2.3 Análises termogravimétricas (TG-DTG)

A termogravimetria permite medir a variação da massa dos materiais quando submetidos a uma mudança de temperatura em uma atmosfera controlada (HAINES, 1995). A Figura 11a apresenta as curvas de TG do material precursor e dos CAs. A curva de TG para o precursor indica uma perda de massa de 9 % à temperatura de aproximadamente 130 °C e de 55 % entre 260 e 390 °C. A primeira perda corresponde à umidade do material e a segunda à eliminação de materiais voláteis.

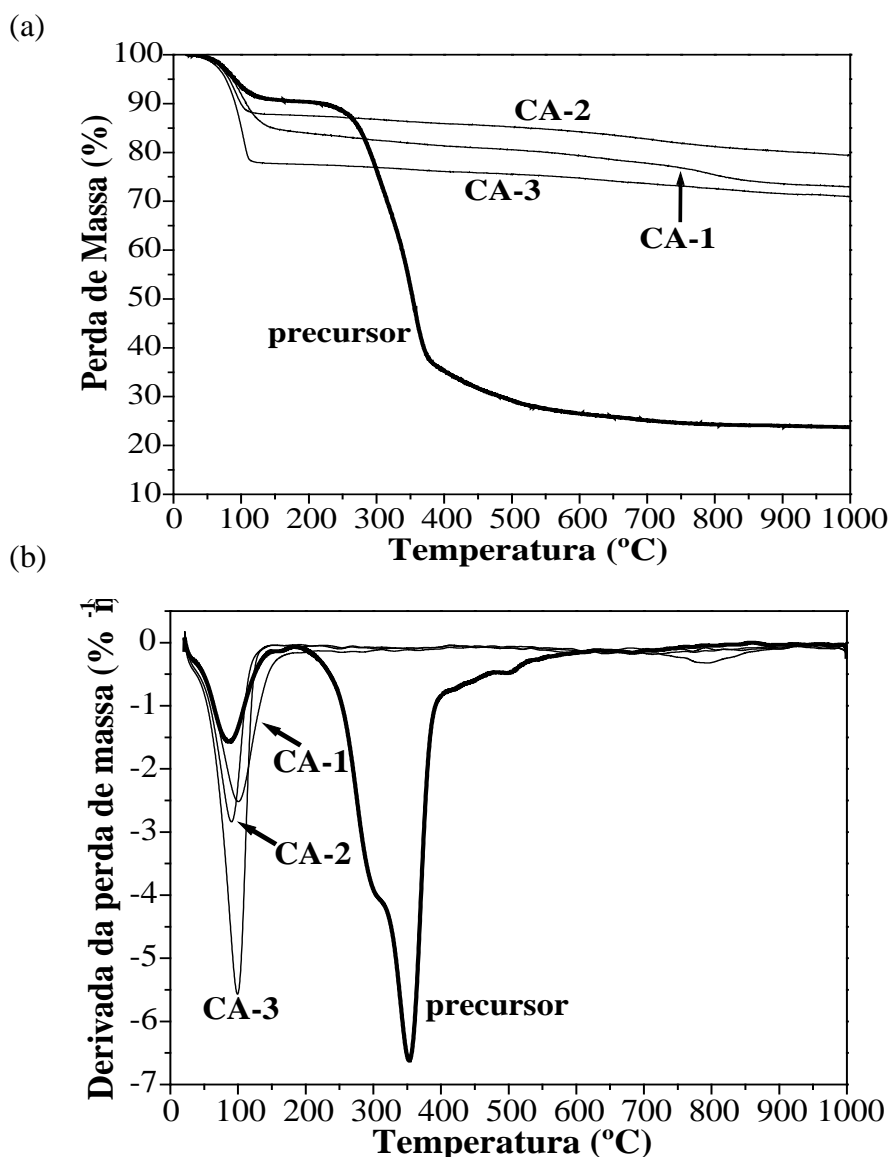


Figura 11. Termogramas (a) e derivadas dos termogramas (b) da vagem de Flamboyant e dos carvões ativados nas razões NaOH/carvão: 1:1 (CA-1), 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3).

À temperatura de 500 °C, a percentagem de material restante corresponde a 29 % do inicial. Este valor está de acordo com os resultados obtidos pela análise centesimal (item 6.1.) e o qual foi selecionado para etapa de carbonização, haja vista, que entre as temperaturas de 500 a 1000 °C, a perda percentual do material foi de apenas 5 %. Os termogramas evidenciam uma perda de massa média de 74 % para os CAs, quando aquecidos até 1000 °C, o que indica uma alta resistência térmica destes materiais.

A Figura 11b, mostra os picos derivados (DTG) obtidos a partir dos termogramas. O pico observado entre 30 e 150 °C para o precursor e os CAs é devido à perda da umidade destes materiais. Adicionalmente, dois picos sobrepostos apareceram no material precursor entre o intervalo de temperatura de 260 e 390 °C. Esses picos em aproximadamente 305 e 352 °C são atribuídos a pirólise da hemicelulose, e da celulose e lignina, respectivamente (CAGNON et al., 2009; ELIZALDE-GONZÁLEZ; HERNÁNDEZ-MONTOYA, 2007).

Embora a lignina comece a degradar-se sob o efeito de temperaturas relativamente baixas (por volta de 150 °C), observa-se, ao contrário da celulose e das hemiceluloses, que a sua decomposição é mais lenta. A lignina continua a perder peso mesmo em temperaturas superiores a 500 °C, resultando, portanto, em uma maior massa carbonosa. Completado o período normal de carbonização, com temperatura média ao redor de 500 °C, a perda de peso apresentada pela lignina é significativamente menor que aquelas experimentadas pela celulose e pelas hemiceluloses, restando, ainda, cerca de 40% da sua massa original (ANDRADE; CARVALHO, 1998). A degradação da celulose acontece rapidamente, chegando a perder cerca de 80 % da sua massa original, de 300 a 350 °C. As hemiceluloses, por sua vez, começam a perder peso em temperaturas próximas a 225 °C, sendo o componente menos estável, considerando-se que, por volta dos 500 °C a sua degradação térmica é completa (ANDRADE; CARVALHO, 1998). Portanto, a resistência térmica dos constituintes químicos da madeira está intimamente relacionada às suas estruturas.

6.2.4 Espectros de infravermelho (IR)

O espectro de IR do precursor é mostrado na Figura 12. A banda ampla em 3423 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial de grupos hidroxila O—H incluindo ligações hidrogênio (FLETT, 1963; SILVERSTEIN et al., 2006). Em 2924 cm^{-1} , aparece a deformação axial C—H. A pequena banda observada em 1839 cm^{-1} e as duas bandas em 1751 cm^{-1} e 1639 cm^{-1} foram atribuídas à deformação axial C=O (SILVERSTEIN et al., 2006).

A banda em 1515 cm^{-1} foi atribuída a vibrações de compostos aromáticos e em 1465 cm^{-1} , à deformação angular simétrica no plano de grupos metileno. A deformação angular O—H e deformação axial C—O, foram observadas em 1376 e 1330 cm^{-1} , respectivamente (Silverstein et al., 2006). A banda presente em 1252 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial assimétrica C—O—C de éteres ou à deformação axial e angular de cetonas C—C(=O)—C, cujas absorções aparecem entre 1300 e 1100 cm^{-1} . A banda ampla em 1040 cm^{-1} foi atribuída à deformação simétrica angular de éteres (FLETT, 1963; SILVERSTEIN et al., 2006).

As bandas na região entre 850 e 440 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de alcenos (deformação angular comumente aparece entre 1000 - 650 cm^{-1}), compostos aromáticos (comumente aparecem entre 900 - 675 cm^{-1}), e deformação angular fora do plano de derivados de benzeno (comumente aparecem entre 600 - 420 cm^{-1}).

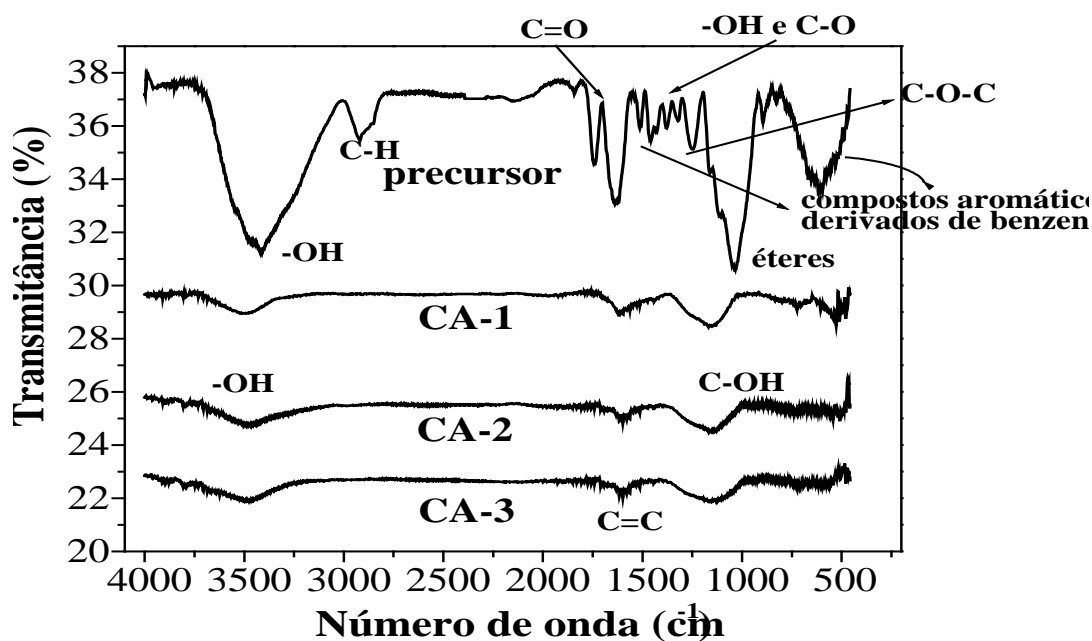


Figura 12. Espectros de infravermelho da vagem de Flamboyant e dos carvões ativados nas razões NaOH/carvão: 1:1 (CA-1), 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3).

A presença de grupos hidroxilas, grupos carbonilas, éteres e compostos aromáticos são uma evidência da estrutura lignocelulósica das vagens de Flamboyant. Este espectro é similar a outros materiais lignocelulósicos, como por exemplo, *olive cakes* da Tunísia (BACCAR et al., 2009), casca de jaca (PRAHAS et al., 2008) e talos de algodão (EL-HENDAWY et al., 2008).

Mudanças significativas foram observadas nos espectros dos CAs (Figura 12). Várias bandas desaparecem, indicando que as ligações fracas dos compostos iniciais são quebradas durante o processo térmico de ativação, conseqüentemente, novas bandas são observadas. O tratamento alcalino aumenta a quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, especialmente, grupos fenólicos (CHIANG et al., 2002; YIN et al., 2007). As bandas em 3429 e 1080 cm^{-1} foram atribuídas a ligações O—H e estiramentos C—OH de grupos fenólicos, respectivamente (FIGUEIREDO et al., 1999). Montes-Morán et al. (2004) concordam em que o processo de ativação usando bases (NaOH ou KOH) promove a formação de grupos pironas policíclicas, cromenos, grupos dicetonas ou quinonas.

As bandas observadas na região entre 1620 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} foram atribuídas a estiramentos simétricos C=C de grupos pironas (FUENTE et al., 2003b). Pironas aparecem pela combinação de átomos de oxigênio de éteres e grupos carbonila. O aumento na quantidade de NaOH cria um ambiente favorável para a produção desses grupos de característica básica (NABAIS et al., 2008).

Adicionalmente, como característico em CAs, vibrações do esqueleto carbônico foram observadas. As bandas nas regiões entre 1600-1585 cm^{-1} e 1500-1400 cm^{-1} mostram a deformação axial C—C de anéis aromáticos (FLETT, 1963; SILVERSTEIN et al., 2006). A Tabela 5 mostra todos os sinais observados no IR para as vagens de Flamboyant e os CAs.

Tabela 5. Características do espectro de infravermelho da vagem de Flamboyant e dos carvões ativados.

Sinais de IR	(cm ⁻¹)	Atribuições
Vagens de Flamboyant	3423	deformação axial de grupos hidroxila O—H
	2924	deformação axial C—H
	1839, 1751, 1639	deformação axial C=O
	1515	vibrações de compostos aromáticos
	1465	deformação angular simétrica no plano de grupos metileno
	1376	deformação angular O—H
	1330	deformação axial C—O
	1252	deformação axial assimétrica de éteres C—O—C ou deformação axial e angular de cetonas C—C(=O)—C
	1040	deformação angular simétrica de éteres
	850-440	vibrações de alcenos, compostos aromáticos e deformação angular fora do plano de derivados de benzeno
Carvões ativados	3429	ligação de grupos fenólicos O—H
	1080	estiramento C—OH de grupos fenólicos
	1620-1590	estiramento simétrico C=C de grupos pironas
	1600-1585 , 1500-1400	deformação axial de anéis aromáticos C—C

6.2.5 Ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C no estado sólido

O espectro de RMN da vagem de Flamboyant é mostrado na Figura 13a. O material precursor apresenta um pico em 20,8 ppm, que foi atribuído ao grupo metila presente nos radicais acetil da hemicelulose. Grupos metoxílicos da lignina aparecem em 56 ppm. O pico em 64,1 ppm foi atribuído ao C-6 alifático da região cristalina da celulose. Na região entre 70,3 e 75,5 ppm, os carbonos C-2, C-3 e C-5 da celulose foram observados. Adicionalmente, os picos em 82,7 e 88,8 ppm foram atribuídos ao C-4 da região amorfa e cristalina, respectivamente, da celulose. O pico em 105,1 ppm foi atribuído ao carbono anomérico de açúcares (FREITAS et al., 2001).

Para os substituintes presentes na lignina, Link et al. (2008) observou sinais de carbonos C-2 e C-5 da guaiacila na região entre 112 e 115 ppm, sinais do C-1 e C-5 da siringila e sinais do C-2 da guaiacila nas regiões entre 134 e 137 ppm. Em 153 ppm observou sinais do C-3 e C-5 da siringila. Esses picos também foram observados no espectro da vagem de Flamboyant (116,1, 133,7 e 153,8 ppm). Finalmente, grupos carbonilas do radical acetil da hemicelulose foram observados em 173,7 ppm.

O espectro do CA-3 mostra que as estruturas lignocelulósicas foram completamente transformadas em um material policíclico com preponderância de estruturas heteroaromáticas, como indicado pelo sinal observado na região entre 105 e 150 ppm (Figura 13b). Grupos aromáticos da lignina presente no precursor favorecem um reordenamento dos carbonos elementares diante de um eventual tratamento térmico. Além disso, o sinal em 170 ppm indica a presença de grupos carbonila associados a estes planos basais. O tratamento alcalino no processo de ativação leva a formação de pironas policíclicas (FUENTE et al., 2003a; MONTES-MORÁN et al., 2004), o que está de acordo com os sinais observados no espectro (Figura 13b).

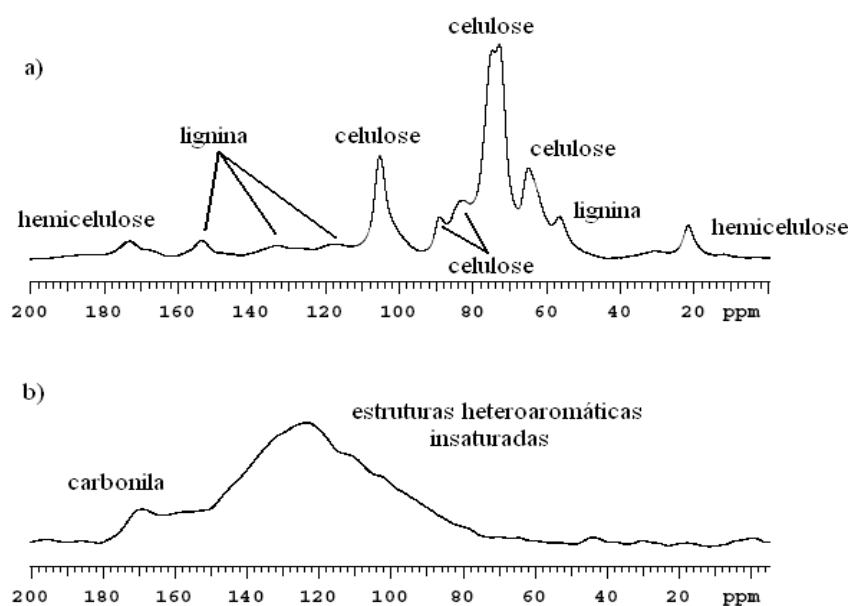


Figura 13. Espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³C no estado sólido da vagem de Flamboyant (a) e do carvão ativado na razão NaOH/carvão: 3:1 (CA-3) (b)

A Tabela 6 mostra todos os sinais observados de RMN de ^{13}C para as vagens de Flamboyant e o CA-3.

Tabela 6. Características do espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C da vagem de Flamboyant e do carvão ativado na razão (NaOH/carvão): 3:1 (CA-3).

Sinais de RMN de ^{13}C	(ppm)	Atribuições
Vagens de Flamboyant	20,8	grupos metilas do radical acetil (HC)
	56	grupos metoxílicos (L)
	64,1	C-6 alifático da região cristalina (C)
	70,3-75,5	C-2, C-3 e C-5 (C)
	82,7	C-4 da região amorfa (C)
	88,8	C-4 da região cristalina (C)
	105,1	carbono anomérico de açúcares
	116,1	C-2 e C-5 da guaiacila (L)
	133,7	C-1 e C-5 da siringila (L) e C-2 da guaiacila (L)
	153,8	C-3 e C-5 da siringila (L)
	173,7	grupos carbonilas do radical acetil (HC)
CA-3	105-150	estruturas cíclicas heteroaromáticas
	170	grupos carbonila

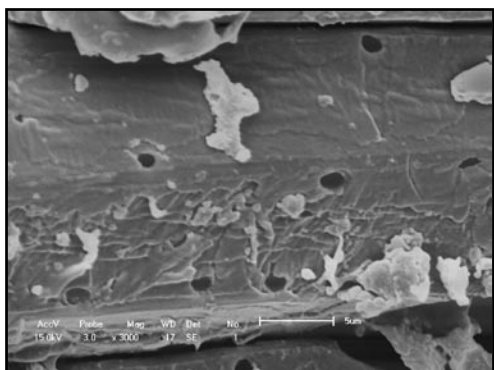
C = celulose, HC = hemicelulose, L = lignina

6.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

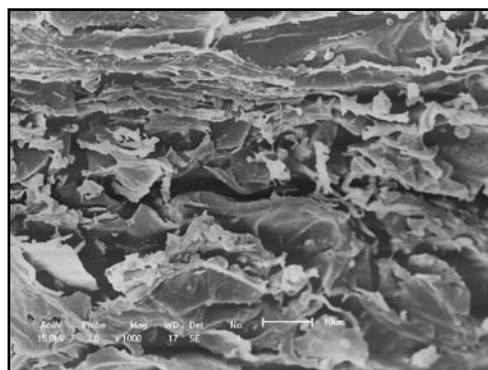
As imagens MEV do precursor, do carvão, CA-1, CA-2 e CA-3 são mostradas na Figura 14. Mudanças progressivas na superfície podem ser observadas. A superfície do precursor é homogênea sem nenhuma estrutura porosa (Figura 14a). Por outro lado, uma superfície desordenada surgiu após a etapa de carbonização do material devido à perda de compostos voláteis (Figura 14b).

As Figuras 14c, 14d e 14e apresentam as imagens de MEV do CA-1, CA-2 e CA-3 respectivamente. A superfície destes CAs mostra várias cavidades e poros irregulares, indicando a porosidade desenvolvida no carvão devido ao ataque agressivo do agente ativante durante a ativação.

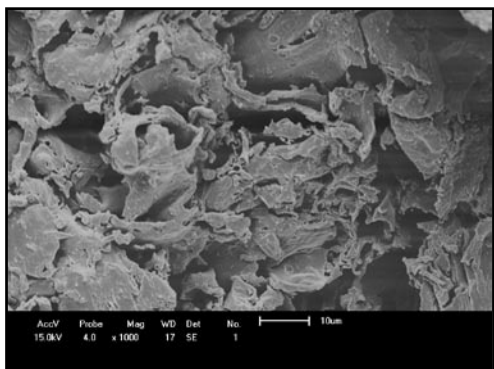
(a)



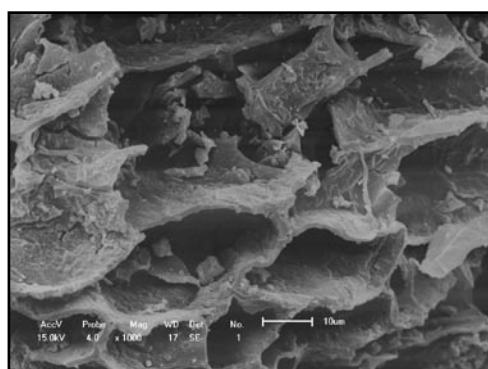
(b)



(c)



(d)



(e)

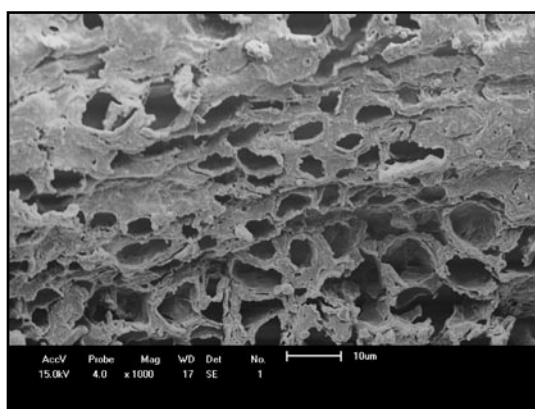


Figura 14. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da vagem de Flamboyant (a), carvão (b) e dos carvões ativados nas razões NaOH/carvão: 1:1 (c), 2:1 (d) e 3:1 (e).

A presença de pequenas partículas na superfície dos CAs pode ser atribuída aos resíduos de sais produzidos durante a ativação química, como descrita por outros autores (EL-HENDAWY et al., 2008; UĞURLU et al., 2008). A ausência destes resíduos indica a eficiência do processo de lavagem alcançada neste trabalho.

A escala mostrada em todas as figuras corresponde aos macroporos (diâmetro > 50 nm) e não deve ser confundido com os microporos discutidos nos itens anteriores. Dentro destes macroporos, encontram-se os mesoporos e microporos. O aparelho utilizado não permite maiores resoluções, as quais permitiriam visualizar poros na escala nanométrica; sendo necessário neste caso, a utilização de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução.

6.3 Otimização das condições de preparação dos carvões ativados

6.3.1 Experimentos do planejamento composto central rodável

O desenvolvimento dos experimentos, assim como, os valores experimentais das respostas da S_{BET} e do rendimento são mostrados na Tabela 7. O planejamento composto central rodável (PCCR) consistiu em 8 pontos fatoriais ou pontos cúbicos, 6 pontos axiais ou pontos estrela (dois pontos axiais, em cada eixo das variáveis, distantes 1,68 do centro do planejamento) e 4 replicatas no ponto central, totalizando 18 experimentos (Tabela 7). As quatro replicatas no ponto central foram usadas para determinar o erro puro e a variância. Por razões estatísticas, os experimentos foram realizados em uma ordem aleatória, evitando assim erros sistemáticos.

Os sinais de -1, +1 e 0 na Tabela 7, correspondem ao valor inferior dos pontos fatoriais, superior dos pontos fatoriais e pontos centrais, respectivamente, para cada variável estudada. Os sinais de -1,68 e +1,68, correspondem aos três eixos cartesianos (x, y e z) dos pontos estrela para cada variável estudada.

Observa-se claramente que a mudança nas condições de ativação provoca uma variação na área superficial BET e no rendimento para todos os CAs obtidos. Para a resposta correspondente à área superficial BET, foi observada uma faixa de valores entre 305,60 e 3124 m² g⁻¹ dentro das condições estudadas. Por outro lado, para o rendimento foram observados valores entre 9,66 e 20,59 %.

Tabela 7. Planejamento composto central rodável experimental de três fatores e cinco níveis.

Ordem	$X_1^{(a)} (x_1)^{(b)}$	$X_2^{(a)} (x_2)^{(b)}$	$X_3^{(a)} (x_3)^{(b)}$	$S_{BET}^{(c)} (m^2 g^{-1})$	Rendimento (%)
1	600 (-1)	1 (-1)	1 (-1)	360,90	20,59
5	800 (+1)	1 (-1)	1 (-1)	711,70	14,64
7	600 (-1)	2 (+1)	1 (-1)	305,60	18,98
3	800 (+1)	2 (+1)	1 (-1)	794,20	13,92
4	600 (-1)	1 (-1)	3 (+1)	1664	13,58
8	800 (+1)	1 (-1)	3 (+1)	2372	10,75
16	600 (-1)	2 (+1)	3 (+1)	2146	11,59
6	800 (+1)	2 (+1)	3 (+1)	2351	11,25
10	531,82 (-1,68)	1,5 (0)	2 (0)	1076	16,79
11	868,18 (+1,68)	1,5 (0)	2 (0)	1850	9,78
15	700 (0)	0,66 (-1,68)	2 (0)	1388	15,44
17	700 (0)	2,34 (+1,68)	2 (0)	1400	13,73
12	700 (0)	1,5 (0)	0,32 (-1,68)	409,10	15,80
9	700 (0)	1,5 (0)	3,68 (+1,68)	3124	9,66
2	700 (0)	1,5 (0)	2 (0)	1650	13,91
18	700 (0)	1,5 (0)	2 (0)	1549	15,05
13	700 (0)	1,5 (0)	2 (0)	1702	14,63
14	700 (0)	1,5 (0)	2 (0)	1732	13,34

^(a) valores reais para X_1 =temperatura de ativação, X_2 =tempo de ativação e X_3 =razão NaOH/carvão, ^(b) valores codificados, ^(c) área superficial BET com erro entre 5 e 10%, associado à metodologia, para todas as medidas

6.3.2 Efeitos lineares, quadráticos e de interação em relação à S_{BET}

A Tabela 8 apresenta a análise de variância para todos os efeitos lineares, quadráticos e de interação dos três fatores do planejamento em relação à S_{BET} . Os efeitos x_1 , x_3 , $(x_1)^2$ e $(x_2)^2$ são significativos para a resposta e, por outro lado, os efeitos x_2 , $(x_3)^2$, x_1x_2 , x_1x_3 e x_2x_3 não são significativos.

Um modelo de regressão quadrático foi obtido para a S_{BET} . Os valores codificados da equação quadrática foram:

$$S_{BET} = 1667,73 + 223,63x_1 + 37,23x_2 + 800,07x_3 - 111,45(x_1)^2 - 135,84(x_2)^2 - 4,13(x_3)^2 - 45,65x_1x_2 + 9,20x_1x_3 + 54,23x_2x_3$$

Mediante a equação de regressão quadrática podemos observar que os termos significantes apresentam características diferentes. Os elevados valores dos termos x_1 , x_3 , $(x_1)^2$ e $(x_2)^2$, em relação aos demais, indicam que eles possuem uma maior importância ou influência. Valores positivos indicam que os termos aumentam a resposta e valores negativos diminuem a resposta.

Os efeitos lineares da razão NaOH/carvão (x_3) e da temperatura (x_1) apresentam valores altos e positivos, indicando que, o aumento destes termos, aumenta a área superficial. Porém, o termo x_3 é muito maior que o termo x_1 , indicando que a razão NaOH/carvão é a mais importante entre todos os fatores na resposta.

Os efeitos quadráticos da temperatura (x_1)² e do tempo (x_2)² apresentam valores significantes e negativos mostrando que ambos os efeitos tendem a diminuir a área superficial. Desta forma, o aumento da temperatura e do tempo fora da região experimental estudada, tende a diminuir esta resposta. Em relação aos efeitos de interação observa-se que estes não são significantes.

Tabela 8. Análises de variância para os três fatores (x_1 , x_2 , x_3) das respostas S_{BET} e rendimento.

Parâmetro	Soma Quadrática		Nº de g.l. ^(b)		Média Quadrática		Razão-F		Valor-p	
	$S_{BET}^{(a)}$	Rendimento	$S_{BET}^{(a)}$	Rendimento	$S_{BET}^{(a)}$	Rendimento	$S_{BET}^{(a)}$	Rendimento	$S_{BET}^{(a)}$	Rendimento
x_1	$6,830 \times 10^5$	49,38	1	1	$6,830 \times 10^5$	49,38	26,66	55,07	0,0009	< 0,0001
x_2	18924,69	3,28	1	1	18924,69	3,28	0,74	3,66	0,4151	0,0920
x_3	$8,742 \times 10^6$	71,67	1	1	$8,742 \times 10^6$	71,67	341,21	79,93	< 0,0001	< 0,0001
$(x_1)^2$	$1,571 \times 10^5$	0,23	1	1	$1,571 \times 10^5$	0,23	6,13	0,26	0,0383	0,6247
$(x_2)^2$	$2,334 \times 10^5$	1,33	1	1	$2,334 \times 10^5$	1,33	9,11	1,48	0,0166	0,2581
$(x_3)^2$	215,54	1,39	1	1	215,54	1,39	$8,413 \times 10^{-3}$	1,55	0,9292	0,2481
x_1x_2	16671,38	1,43	1	1	16671,38	1,43	0,65	1,59	0,4432	0,2425
x_1x_3	677,12	7,68	1	1	677,12	7,68	0,026	8,57	0,8749	0,0191
x_2x_3	23522,80	0,088	1	1	23522,80	0,088	0,92	0,098	0,3660	0,7618

^(a) área superficial BET, ^(b) número de graus de liberdade

6.3.3 Efeitos lineares, quadráticos e de interação em relação ao rendimento

A análise de variância para todos os efeitos (lineares, quadráticos e de interação) dos três fatores estudados em relação ao rendimento é mostrada na Tabela 8.

Os efeitos x_1 , x_3 e x_1x_3 são significativos e os efeitos x_2 , $(x_1)^2$, $(x_2)^2$, $(x_3)^2$, x_1x_2 , x_2x_3 não são significativos. Um modelo de regressão quadrático foi obtido para o rendimento. Os valores codificados da equação quadrática foram:

$$\begin{aligned} \text{Rendimento} = & 14,19 - 1,90x_1 - 0,49x_2 - 2,29x_3 - 0,14(x_1)^2 + 0,32(x_2)^2 - 0,33(x_3)^2 \\ & - 0,42x_1x_2 + 0,98x_1x_3 + 0,10x_2x_3 \end{aligned}$$

Os termos lineares da temperatura (x_1) e da razão NaOH/carvão (x_3) exercem uma influência negativa na resposta. O aumento da temperatura e da razão NaOH/carvão provoca uma redução no rendimento. O termo de interação x_1x_3 é significativo e tem um sinal positivo, porém, possui influência pequena. Portanto, a razão de impregnação possui a maior influência no rendimento.

6.3.4 Análises de variância (ANOVA) dos modelos

A Tabela 9 mostra a análise de variância (ANOVA) dos modelos quadráticos ajustados à S_{BET} e ao rendimento. Com relação à S_{BET} , o modelo de regressão apresenta uma razão-F igual a 42,63. Este valor é superior ao valor tabelado $F_{(9,8)} = 3,39$, mostrando a alta significância do modelo. O valor-p de regressão menor que 0,0001, também mostra que o modelo de regressão é significativo porque é inferior a 0,05. Por outro lado, a falta de ajuste do modelo possui uma razão-F igual a 5,75, que é inferior ao valor tabelado $F_{(5,3)} = 9,01$, indicando que o modelo não apresenta falta de ajuste. O valor-p para a falta de ajuste igual a 0,0903 (superior a 0,05) está em concordância com o mencionado anteriormente. O valor do coeficiente de determinação (R^2) para este modelo foi de 0,9800, ou seja, o modelo de regressão explica 98,00 % das variações em torno da média restando 2,0 % para os resíduos.

Com relação ao rendimento, o modelo de regressão apresenta valores de razão-F e valor-p iguais a 17,00 e 0,0003, respectivamente. A falta de ajuste apresenta uma razão-F de 1,89 e um valor-p igual a 0,3180.

Comparando-se com os valores de referência tabelados, para o modelo de regressão ($F_{(9,8)} = 3,39$) e para a falta de ajuste ($F_{(5,3)} = 9,01$), conclui-se que o modelo é significativo e

que a falta de ajuste não possui significância. Da mesma forma, o valor-p para o modelo e para a falta de ajuste, confirma o mencionado anteriormente.

O valor do coeficiente de determinação (R^2) para este modelo foi de 0,9503, ou seja, o modelo de regressão explica 95,03% das variações em torno da média. Para os resíduos restam somente 4,97 %.

As Figuras 15a e 15b mostram os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais para as respostas S_{BET} e rendimento do PCCR. Uma boa concordância é observada em toda a faixa de valores estudados.

Tabela 9. Análises de variância dos modelos quadráticos ajustados às respostas S_{BET} e rendimento.

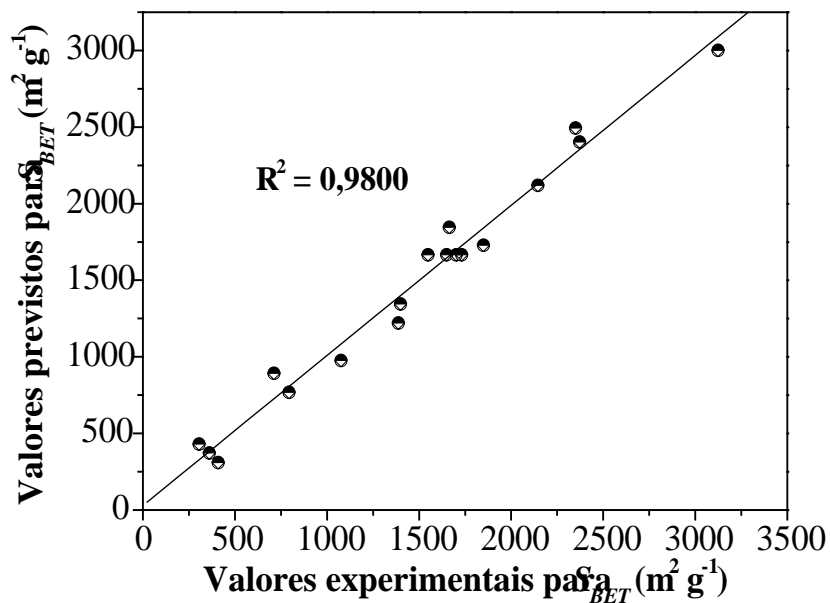
Parâmetro	Soma Quadrática	Nº de g.l. ^(b)	Média Quadrática	Razão-F	Valor-p	R^2 ^(c)
<u>S_{BET}^(a)</u>						
Modelo	9,830 x 10 ⁶	9	1,092 x 10 ⁶	42,63	< 0,0001	0,9800
Resíduos	2,050 x 10 ⁵	8	25620,86			
Falta de Ajuste	1,856 x 10 ⁵	5	37122,03	5,75	0,0903	
Erro Puro	19356,75	3	6452,25			
Total	1,003 x 10 ⁷	17				
<u>Rendimento</u>						
Modelo	137,22	9	15,25	17,00	0,0003	0,9503
Resíduos	7,17	8	0,90			
Falta de Ajuste	5,45	5	1,09	1,89	0,3180	
Erro Puro	1,73	3	0,58			
Total	144,40	17				

^(a) área superficial BET

^(b) número de graus de liberdade

^(c) coeficiente de determinação

(a)



(b)

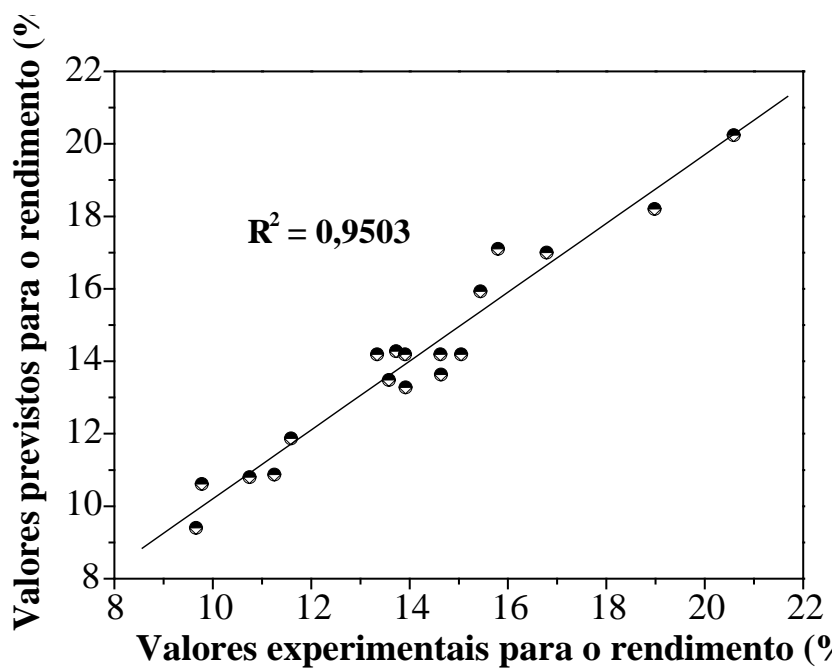


Figura 15. Comparação entre os valores previstos pelo modelo e observados experimentalmente para a área superficial BET (a) e o rendimento (b).

6.3.5 Efeito dos fatores sobre a S_{BET}

O desenvolvimento adequado de poros durante o processo de ativação proporciona áreas superficiais elevadas nos CAs. A Fig. 16 mostra os gráficos de superfície de resposta em três dimensões para a S_{BET} como função de dois fatores mantendo um terceiro no seu nível central. As Figuras 16a e 16b descrevem o efeito da temperatura sobre a S_{BET} . De acordo com as figuras, para a faixa de valores estudados, pode ser observado um aumento da área superficial com relação à temperatura. O aumento da temperatura promove um aumento das taxas de reações entre o carvão e o NaOH, proporcionando um desenvolvimento da estrutura porosa devido a abertura e formação de poros. Kawano et al. (2008) e Nabais et al. (2008), descreveram um aumento significativo nos valores da S_{BET} dos carvões obtidos na faixa de temperatura de 500 a 850 °C. Temperaturas superiores a 800 °C podem destruir os poros já formados e diminuir consequentemente a área superficial. Neste contexto, Michailof, Stavropoulos e Panayiotou (2008) utilizando *olive husk* como precursor, verificaram uma diminuição na área superficial, quando aumentaram a temperatura de ativação de 800 a 900 °C; enquanto os valores da razão NaOH/carvão e tempos de ativação mantiveram-se constantes.

O efeito do tempo de ativação sobre a S_{BET} é descrito pelas Figuras 16a e 16c. De acordo com os gráficos, para as condições estudadas o tempo não influencia significativamente no desenvolvimento de porosidade dos CAs. Temperaturas e tempos de ativação fora da região experimental preestabelecida podem levar a uma diminuição da área superficial. Michailof, Stavropoulos e Panayiotou (2008) constataram uma diminuição significativa da área superficial quando a temperatura de ativação (900 °C) e razão NaOH/carvão foram mantidas constantes, e o tempo variou de 3 para 4 h. Portanto, a utilização de temperaturas e tempos elevados, não são adequadas quando a economia e rapidez do processo são condições desejáveis para a produção de CAs.

A razão NaOH/carvão está diretamente relacionada com o aumento da área superficial (Figuras 16b e 16c). A maior quantidade de NaOH no meio favorece a reação com o carvão e contribui para o aumento da área superficial. De acordo com a Eq. (1), a relação estequiométrica do reagente ativante e o carvão é de 3:1, o que indica a necessidade do uso de maior quantidade de NaOH para consequentemente formar os produtos. Desta forma, altas áreas superficiais podem ser obtidas quando razões de NaOH/carvão elevadas são utilizadas. No presente trabalho, uma S_{BET} igual a 3124 m² g⁻¹ foi obtida a uma razão NaOH/carvão igual a 3,68 (Tabela 7). Comportamento similar foi verificado por El-Hendawy et al. (2008).

Nowicki, Pietrzak e Wachowska (2008) usando antracito siberiano como precursor e sob condições de temperatura e o tempo constantes, observaram que a área superficial aumentou de 625 a 2185 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ quando a razão NaOH/carvão variou de 1 para 6. Da mesma forma, um aumento da área superficial de 113 a 1887 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ foi observado por Tseng (2007) quando a razão NaOH/carvão aumentou de 1 para 4.

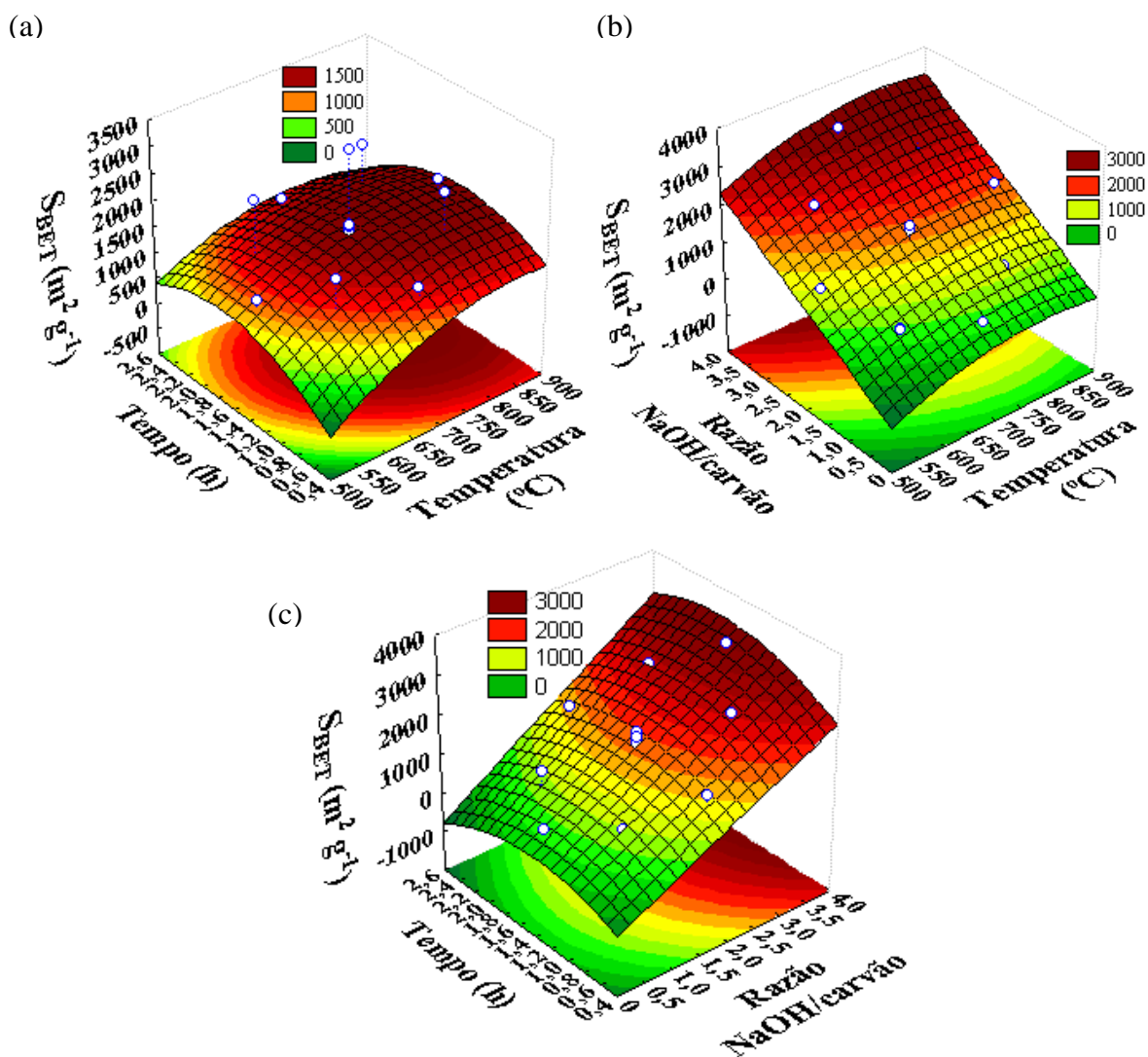


Figura 16. Gráficos de superfície de resposta em três dimensões para a área superficial BET: temperatura e tempo (a), temperatura e razão NaOH/carvão (b), razão NaOH/carvão e tempo (c).

6.3.6 Efeito dos fatores sobre o rendimento

A Fig. 17 mostra os gráficos de superfície de resposta em três dimensões para o rendimento como função de dois fatores mantendo um terceiro no seu nível central. De acordo com a figura, os efeitos da temperatura e da razão NaOH/carvão influenciaram significativamente na resposta do rendimento.

O aumento da temperatura (Figuras 17a e b) favorece a reação direta descrita pela Eq. (1), o que gera um maior consumo do carvão e uma conseqüente diminuição do rendimento. O efeito da razão NaOH/carvão sobre o rendimento foi similar, porém mais significativo do que da temperatura de ativação (Figuras 17a e c). O ataque agressivo da base sobre o carvão provoca a sua degradação mediante reações de oxidação e eliminação, levando a quebra de ligações, o que desintegra sua estrutura (BASTA et al., 2009).

Os resultados estão de acordo com o trabalho realizado por Nowicki, Pietrzak e Wachowska (2008), que constataram que o aumento da razão NaOH/carvão diminuiu o rendimento significativamente a temperaturas de 700 e 800 °C.

Respostas semelhantes foram obtidas por Wu e Tseng (2008) e Maciá-Agulló et al. (2004), os quais utilizaram madeira de pinho e *coal tar pitch*, respectivamente, como materiais precursores.

As Figuras 17b e c, relacionam o possível efeito do fator tempo sobre o rendimento dos CAs. De acordo com os gráficos, o tempo de ativação é o fator que não influenciou nos valores dos rendimentos.

Portanto, os altos valores de rendimentos foram obtidos quando os três fatores foram mantidos no nível mínimo do intervalo de valores estudados.

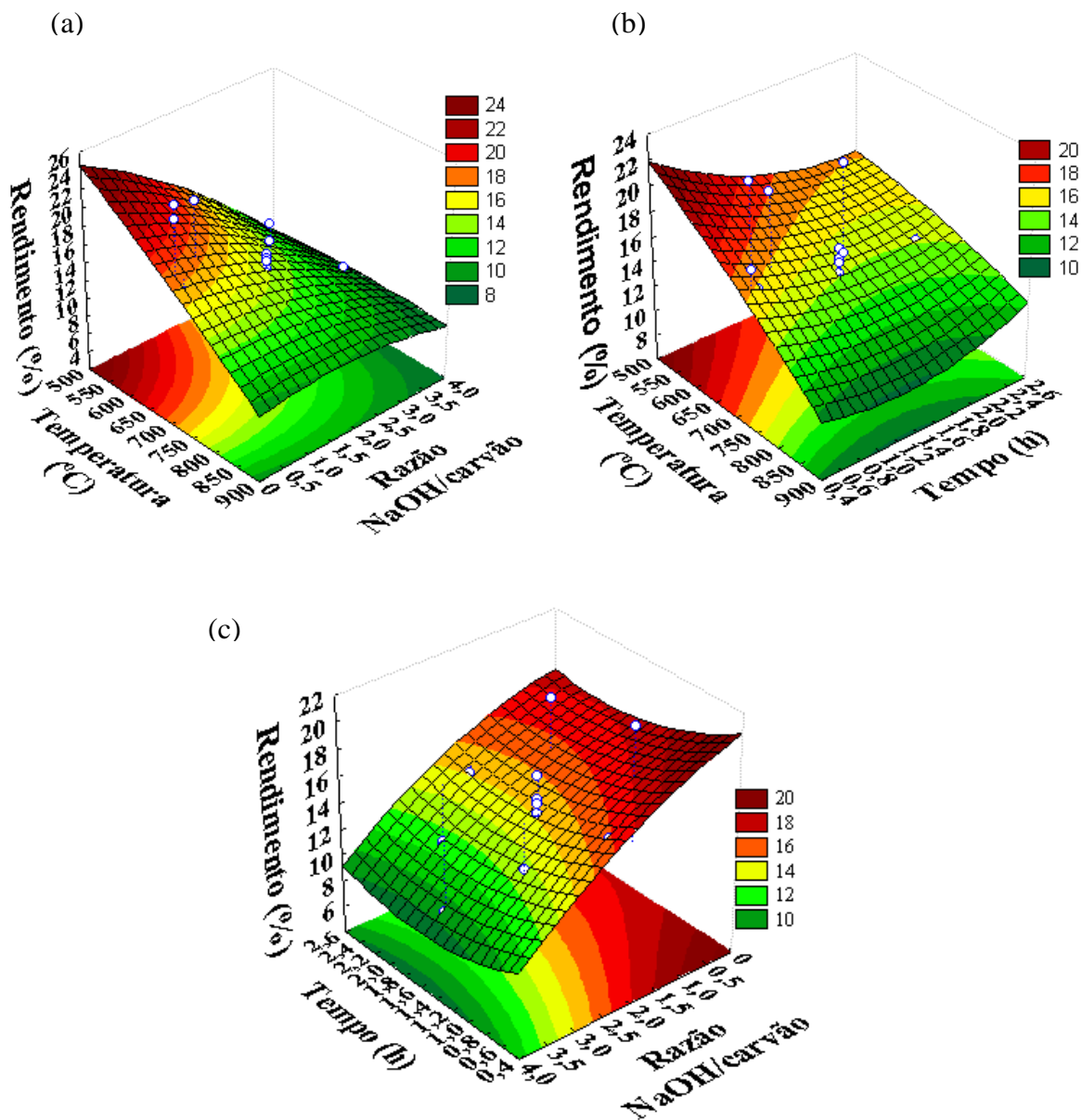


Figura 17. Gráficos de superfície de resposta em três dimensões para o rendimento: razão NaOH/carvão e temperatura (a), tempo e temperatura (b), razão NaOH/carvão e tempo (c).

6.3.7 Processo de otimização

A otimização do processo de preparação dos CAs tem como objetivo encontrar os valores dos fatores que forneçam as maiores respostas do rendimento e da S_{BET} .

No entanto, a otimização destas respostas é difícil, pois a região de interesse dos fatores é diferente, ou seja, quando a S_{BET} aumenta o rendimento diminui e vice versa. Assim sendo, a S_{BET} foi maximizada nos valores do domínio experimental e o rendimento mantido na faixa de valores entre 9 e 15%. Os CAs ótimos (CA_{op}) foram obtidos sob condições de preparação como: temperatura de ativação de 761,70 °C, tempo de ativação de 0,86 h e razão (NaOH/carvão) de 3,46. Nestas condições, uma área superficial BET de 2854 m² g⁻¹ e rendimento igual a 10,8 % foram obtidos.

Nas condições ótimas, um valor de desejabilidade igual a 0,89 foi obtido. A Tabela 10 mostra os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais obtidos nas condições anteriormente mencionadas. A diferença entre os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais foram de 6,88 e 2,46 % para a área superficial e o rendimento, respectivamente.

A diferença dos valores com relação à área superficial ocorreu possivelmente devido aos erros associados ao desenvolvimento de porosidade, os quais são maiores que os erros associados ao rendimento. Entre os fatores que podem influenciar estes erros cita-se: (i) processo de lavagem; o material pode apresentar íons (Na⁺) nos poros que conseqüentemente promove uma diminuição nos valores das áreas superficiais; (ii) o método de isoterma de adsorção de N₂; materiais com elevada área superficial apresentam erros menores do que materiais com pequena área superficial.

No entanto, os erros podem ser aceitáveis visto que, os resultados experimentais foram maiores do que os previstos pelo modelo, fornecendo CAs de boa qualidade.

Tabela 10. Condições ótimas encontradas pelo modelo e verificação do modelo.

Temperatura de ativação (°C), X ₁	761,70
Tempo de ativação (h), X ₂	0,86
Razão NaOH/carvão, X ₃	3,46
<hr/>	
Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	
Valor previsto	2589
Valor experimental (n=3)	2854 ± 182
<hr/>	
Rendimento (%)	
Valor previsto	10,44
Valor experimental (n=3)	10,8 ± 0,4

6.3.8 Parâmetros texturais do carvão obtido nas condições ótimas (CA_{op})

A Figura 18a mostra a isoterma de adsorção e dessorção de N₂ para o CA_{op}. O volume inicial aumenta significativamente até uma pressão relativa de 0,6. De acordo com a IUPAC (SING et al., 1985), a isoterma de adsorção corresponde ao tipo I, indicando que o CA_{op} é essencialmente microporoso. A Figura 18b mostra a reta obtida mediante a equação BET para o CA_{op} ($R^2 = 0,999$).

As outras propriedades do CA_{op} foram: 1,60 cm³ g⁻¹, 1,44 cm³ g⁻¹, 0,16 cm³ g⁻¹, 0,90 e 2,24 nm, para o volume total do poro, volume de microporos, volume de mesoporos, razão entre volume de microporo e volume total do poro e diâmetro do poro, respectivamente. A predominância de microporos é evidente, correspondendo a 90% do total, restando 10 % para os mesoporos.

A distribuição de poros do CA_{op} obtido pelo método HK é mostrado na Figura 19. Observa-se que a maioria dos poros possui um diâmetro de 1,51 nm, correspondendo à região de microporos secundários (NABAIS et al., 2008). O volume de microporos e o diâmetro do poro do CA_{op}, indicam que este material pode ser utilizado para a adsorção e armazenamento de gases (ALCAÑIZ-MONGE et al., 2009).

Observamos que após a etapa de otimização, os CAs aumentaram sua área superficial em 391 m² g⁻¹, quando comparados ao CA-3 obtido inicialmente em condições a partir do levantamento bibliográfico.

O aumento da área superficial do CA_{op} em relação ao CA-3 (de 2463 m² g⁻¹ para 2854 m² g⁻¹), corresponde a aproximadamente 14 %. As condições ótimas permitiram reduzir o tempo de ativação a 0,86 h. Esta redução foi possível, pois como observado pelas análises estatísticas; o tempo não apresenta influencia significativa em ambas as respostas estudadas. Por outro lado, o aumento dos valores na razão NaOH/carvão e na temperatura para a obtenção do CA_{op}, quando comparado às condições utilizadas para a obtenção do CA-3, é responsável pelo aumento da área superficial BET e da consequente diminuição no rendimento.

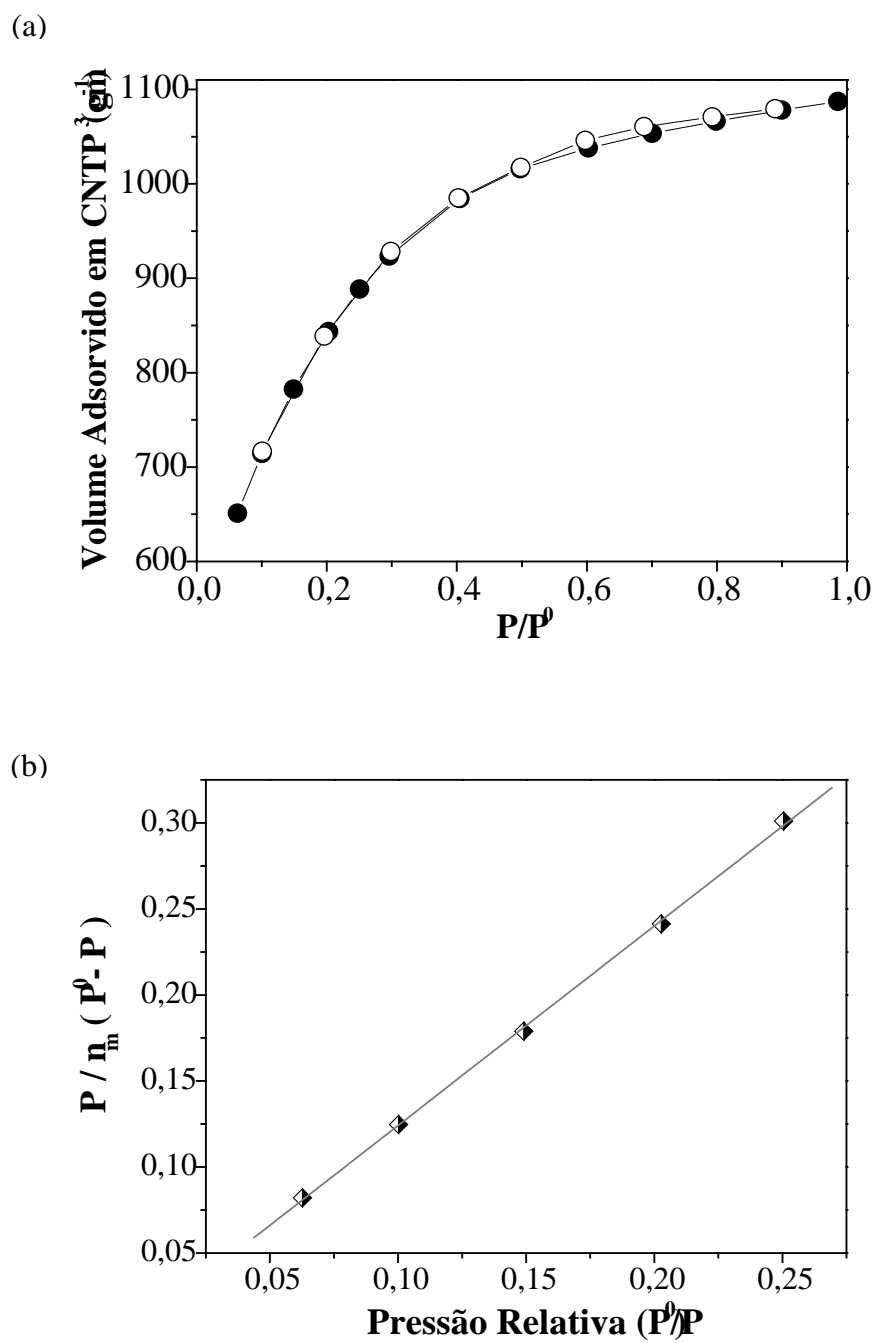


Figura 18. Isotermas de adsorção (●) e dessorção (○) de N₂ (a) e reta BET (b) para o carvão ativado nas condições ótimas.

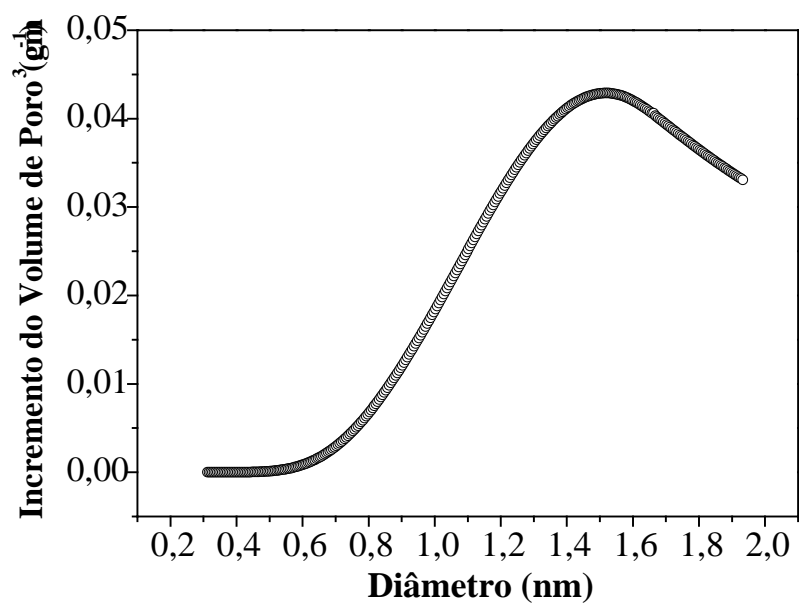


Figura 19. Distribuição de microporos pelo método Horvath - Kawazoe para o carvão ativado nas condições ótimas.

7 CONCLUSÕES

O desenvolvimento de porosidade nos CAs está diretamente relacionado com a razão NaOH/carvão usada durante a ativação química. Estruturas como hemicelulose, celulose e lignina estão presentes no precursor. Grupos fenólicos e pironas formaram-se na superfície dos CAs durante o processo de ativação. De acordo com o modelo estatístico, os dados se ajustaram eficientemente aos modelos de superfície de resposta, sendo possível avaliar a verdadeira relação entre as respostas e os fatores estudados. A razão-F e o valor-p indicaram que, a temperatura de ativação e a razão NaOH/carvão, são os fatores mais importantes no processo de ativação. O aumento destes fatores favorece o aumento da área superficial BET e, ao mesmo tempo, diminui o rendimento dos CAs. Os carvões preparados nas condições ótimas, apresentaram uma área superficial BET de $2854 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e um rendimento de 10,8 %, quando ativados a $761,70 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura durante 0,86 h e numa razão NaOH/carvão de 3,46:1. Desta forma, a vagem de Flamboyant é uma matéria-prima com um alto potencial para a produção de carvões ativados de elevada área superficial e baixo custo.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th ed. New York: J. Wiley, c1997. 784 p.
- ALCAÑIZ-MONGE, J.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Fundamentals of methane adsorption in microporous carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 124, p. 110-116, 2009.
- ANDRADE, A. M.; CARVALHO, L. M. Potencialidades energéticas de oito espécies florestais do estado do Rio de Janeiro. *Floresta e Ambiente*, v. 5, p. 24-42, 1998.
- BACCAR, R.; BOUZID, J.; FEKI, M.; MONTIEL, A., 2009. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 1522-1529, 2009.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.. *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2. ed. São Paulo: Unicamp, c2001. 401 p.
- BASTA, A. H.; FIERRO, V.; EL-SAIED, H.; CELZARD, A. 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 3941-3947, 2009.
- BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical. *Talanta*, v. 76, p. 965-977, 2008.
- BIOMASSA Florestal. [200-]. Disponível em:
<<http://www.biodieselbr.com/energia/biomassa/biomassa.htm>>. Acesso em: 7 jul. 2009.
- BORBA, Roberto Ferrari. *Carvão mineral*. 2001. Disponível em:
<<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/carvao.pdf>>. Acesso em: 15 ago. 2009.
- BP STATISTICAL Review of World Energy. *World Coal Institute*. 2009. Disponível em:
<<http://www.worldcoal.org/resources/wci-publications/>>. Acesso em: 22 jun. 2009.
- BUTT, H-J; GRAF, K.; KAPPL, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, c2003. 361 p.
- CAGNON, B.; PY, X.; GUILLOT, A.; STOECKLI, F.; CHAMBAT, G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 292-298, 2009.
- CELIS, J.; AMADEO, N. E.; CUKIERMAN, A. L., 2009. *In situ* modification of activated carbons developed from a native invasive wood on removal of trace toxic metals from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 217-223, 2009.

CHIANG, H. L.; HUANG, C. P.; CHIANG, P. C. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. *Chemosphere*, v. 47, p. 257-265, 2002.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

CUNNIF, P. A. *Official Methods of Analysis of AOAC Internacional*. 16th ed. Arlington: Association of Official Analytical Chemists, 1998.

DAŃBROWSKI, A.; PODKOŚCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. *Chemosphere*, v. 58, p. 1049-1070, 2005.

DELONIX regia. *Wikipédia*. [200-]. Disponível em:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Delonix_regia> . Acesso em: 10 out. 2008.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 220-229, 2008.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 1-9, 2009.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 85, p. 833-846, 2007.

DÍAZ-TERÁN, J.; NEVSKAIA, D. M.; FIERRO, J. L. G.; LÓPEZ-PEINADO, A. J.; JEREZ, A. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 60, p. 173-181, 2003.

DOMBROWSKI, R. J.; LASTOSKIE, C. M.; HYDUKE, D. R. The Horvath-Kawazoe method revisited. *Colloids and Surfaces A*, v. 187-188, p. 23-39, 2001.

EL CARBÓN como Recurso: Una Visión General del Carbón. *World Coal Institute*. 2005. Disponível em: < <http://www.worldcoal.org/resources/wci-publications/>>. Acesso em 20 jun. 2009.

EL-ASHTOUKHY, E. -S. Z.; AMIN, N. K.; ABDELWAHAB, O. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, v. 223, p. 162-173, 2008.

EL-HENDAWY, A. A.; ALEXANDER, A. J.; ANDREWS, R. J.; FORREST, G. Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, p. 272-278, 2008.

ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*, v. 36, p. 230-238, 2007.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, v. 37, p. 1379-1389, 1999.

FLETT, M. S_{T.} C. *Characteristic Frequencies of Chemical Groups in the Infra-Red*. Amsterdam: Elsevier, 1963. 98 p.

FREITAS, J. C. C.; BONAGAMBA, T. J.; EMMERICH, F. G. Investigation of biomass- and polymer-based carbon materials using ¹³C high-resolution solid-state NMR. *Carbon*, v. 39, p. 535-545, 2001.

FUENTE, E.; MENÉNDEZ, J. A.; SUÁREZ, D.; MONTES-MORÁN, M. A. Basic Surface Oxides on Carbon Materials: A Global View. *Langmuir*, v. 19, p. 3505-3511, 2003a.

FUENTE, E.; MENÉNDEZ, J. A.; DÍEZ, M. A.; SUÁREZ, D.; MONTES-MORÁN, M. A. Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 6350-6359, 2003b.

GOMES, A. J. P.; CRUZ, P. R.; BORGES, L. P. *Recursos Minerais Energéticos: Carvão e Urânio*. 2003. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/capXI_a.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2009.

HAINES, P. J. *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*. 1st ed. London: B. Academic, c1995. 286 p.

HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 324-332, 2008.

HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. Preparation of oil palm empty fruit bunch-based activated carbon for removal of 2,4,6-trichlorophenol: Optimization using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1316-1324, 2009.

HARRISON, R. M. 1999. *Understanding Our Environment: An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution*. 3rd ed. Cambridge: RSC, c1999. 463 p.

HU, Z.; GUO, H.; SRINIVASAN, M. P.; YAMING, N. A simple method for developing mesoporosity in activated carbon. *Separation and Purification Technology*, v. 31, p. 47-52, 2003.

HU, Z.; SRINIVASAN, M. P. Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 43, p. 267-275, 2001.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1966-2005, 2006.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. Production and comparison of high surface area bamboo derived active carbons. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 8909-8916, 2008.

KALDERIS, D.; BETHANIS, S.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6809-6816, 2008.

KARAGÖZ, S.; TAY, T.; UCAR, S.; ERDEM, M., 2008. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6214-6222, 2008.

KAWANO, T.; KUBOTA, M.; ONYANGO, M. S.; WATANABE, F.; MATSUDA, H. Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. *Applied Thermal Engineering*, v. 28, p. 865-871, 2008.

KHALILI, N. R.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAS, J. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon*, v. 38, p. 1905-1915, 2000.

KLIJANIENKO, A.; LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICZ, G. Development of mesoporosity during phosphoric acid activation of wood in steam atmosphere. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 7208-7214, 2008.

KOPAC, T.; TOPRAK, A. Preparation of activated carbons from Zonguldak region coals by physical and chemical activations for hydrogen sorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 5005-5014, 2007.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH - An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, v. 41, p. 267-275, 2003.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; ROS, A.; FUENTE, E.; MONTES-MORÁN, M. A.; MARTIN, M. J.; LINARES-SOLANO, A. Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, v. 142, p. 168-174, 2008.

LINK, S.; ARVELAKIS, S.; SPLIETHOFF, H.; WAARD, P.; SAMOSON, A. Investigation of Biomasses and Chars Obtained from Pyrolysis of Different Biomasses with Solid-State ¹³C and ²³Na Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 3523-3530, 2008.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; CALO, J. M.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. *Carbon*, v. 45, p. 2529-2536, 2007.

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

MICHAILOF, C.; STAVROPOULOS, G. G.; PANAYIOTOU, C. Enhanced adsorption of phenolic compounds, commonly encountered in olive mill wastewaters, on olive husk derived activated carbons. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6400-6408, 2008.

MONTES-MORÁN, M. A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZ, J. A.; FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon*, v. 41, p. 1219-1225, 2004.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. 5th ed. New York: J. Wiley, c2001. 684 p.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. New York: J. Wiley, c1995. 700 p.

NABAIS, J. V.; CARROTT, P.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; LUZ, V.; ORTIZ, A. L. Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 7224-7231, 2008.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water. *Desalination*, v. 219, p. 1-13, 2008.

NOWICKI, P.; PIETRZAK, R.; WACHOWSKA, H. Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons. *Fuel*, v. 87, p. 2037-2040, 2008.

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

RAWAT, D. S.; MIGONE, A. D.; RICCARDO, J. L.; RAMIREZ-PASTOR, A. J.; ROMÁ, F. J. Surface Area Measurements with Linear Adsorbates: An Experimental Comparison of Different Theoretical Approaches. *Langmuir*, v. 25, p. 9227-9231, 2009.

ROBAU-SÁNCHEZ, A.; AGUILAR-ELGUÉZABAL, A.; AGUILAR-PLIEGO, J. Chemical activation of *Quercus agrifolia* char using KOH: Evidence of cyanide presence. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 85, p. 331-339, 2005.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. An overview of methods for the characterization of activated carbons. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, v. 61, p. 1859-1866, 1989.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, v. 66, p. 1739-1758, 1994.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas - Métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência Rural*, v. 31, p. 917-928, 2001.

SCHETTINO JUNIOR, M. Â. *Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz utilizando NaOH*. 2004. Dissertação (Mestrado em Física)-Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 490 p.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 603-619, 1985.

SOLEIMANI, M.; KAGHAZCHI, T. Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones - An agricultural waste. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5374-5383, 2008.

SPAHIS, N.; ADDOUN, A.; MAHMOUDI, H.; GHAFFOUR, N. Purification of water by activated carbon prepared from olive stones. *Desalination*, v. 222, p. 519-527, 2008.

SUHAS; CARROTT, P. J. M.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2301-2312, 2007.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Preparation of activated carbon from coconut husk: Optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 709-717, 2008a.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, v. 137, p. 462-470, 2008b.

TSENG, R. L. Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 1020-1027, 2007.

UBAGO-PÉREZ, R.; CARRASCO-MARÍN, F.; FAIRÉN-JIMÉNEZ, D.; MORENO-CASTILLA, C. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 92, p. 64-70, 2006.

UĞURLU, M.; GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M. Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, p. 228-235, 2008.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. *Separation and Purification Technology*, v. 47, p. 10-19, 2005a.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 283, p. 49-56, 2005b.

WU, F. C.; TSENG, R. L. High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 1256-1267, 2008.

YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 403-415, 2007.