

CÉSAR YUJI NARITA

Carvões ativados a partir de resíduo de coco verde por diferentes
ativadores: obtenção, caracterização e aplicações

São Paulo

2021

CÉSAR YUJI NARITA

Carvões ativados a partir de resíduo de coco verde por diferentes
ativadores: obtenção, caracterização e aplicações

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Ciências

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catologação-na-publicação

NARITA, CESAR YUJI

Carvões ativados a partir de resíduo de coco verde por diferentes ativadores: obtenção, caracterização e aplicações / C. Y. NARITA – versão corr. -- São Paulo, 2021. 147 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Carvão ativado 2.Adsorção 3.Resíduo agrícola 4.Carbono 5.Coco verde
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe, Nair Mayumi Narita
(em memória).

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão pela orientação, incentivo, paciência e, principalmente, por sempre estimular a curiosidade, o que me fez tomar gosto pela pesquisa científica.

Ao Dr. Fabián Suárez-García pela orientação e amizade. Seu acolhimento tornou minha estadia na Espanha divertida e produtiva.

Aos meus irmãos Eiji, Mikio e Yumie pelo apoio e incentivo.

Às minhas tias Emika e Marly pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Cyro Takano pelo exemplo e por ensinar sobre a importância do rigor científico.

Ao meu grande amigo Gustavo Suto pela amizade, exemplo e incentivo em sempre melhorar como profissional e como pessoa.

À minha grande amiga Lina Maria Varón por tornar todos dias no laboratório mais divertidos.

Ao meu grande amigo Vitor Polezi pelos vários momentos de descontração.

À minha grande amiga Leidy Hernández pelas conversas e risadas.

Aos amigos da pós-graduação Ana Cecília, André, Antônio, Cleber, Dani, Dany, David, Giovani, Gisele, Larissa, Rubelmar, Saul e a todos os colegas e amigos da Poli pelos bons momentos compartilhados.

A todos os Professores e Professoras da Escola Politécnica da USP pela minha formação acadêmica.

A todos os colegas e amigos do INCAR por me receberem tão bem.

Aos funcionários do PMT, Danilo, Gilberto, Lívio, Rubão, Suellen e Vera pelo apoio.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica pela oportunidade da realização deste trabalho.

Ao *Instituto Nacional del Carbón* (INCAR), pela oportunidade da realização do doutorado sanduíche.

À Capes pelo apoio financeiro.

Ao programa PDSE pela oportunidade de realizar o doutorado sanduíche

Aos meus pais **Nair Mayumi Narita** e **Shunji Narita**, por tudo.

RESUMO

Este trabalho estuda a obtenção de carvão ativado a partir de resíduos de coco verde por ativação química. E tem como objetivo relacionar variáveis de processos de produção de carvões ativados quimicamente em função de suas propriedades adsorptivas.

Foram estudados dois precursores, a fibra e a casca de coco verde. A fibra foi empregada em ativações químicas por hidróxido de potássio, ácido fosfórico e óxido de ferro. A casca foi empregada em ativações químicas por hidróxido de potássio e óxido de ferro.

A caracterização dos precursores mostrou que a fibra seca compõe 10% do coco verde e a casca seca, 4%, e que os dois resíduos são semelhantes, o que os diferenciam são suas quantidades de hemicelulose, celulose e lignina, em que a casca é mais rica em hemicelulose e celulose, e a fibra em lignina.

As ativações por KOH mostraram que esse ativador tem a capacidade de gerar uma microporosidade com área superficial superior a $2600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, especialmente microporosidade estreita ($< 1\text{nm}$). Os carvões ativados obtidos por ativação por KOH foram testados em adsorção de hidrogênio, e os resultados mostraram que a eficiência no armazenamento de hidrogênio está diretamente relacionada com o desenvolvimento de microporosidade estreita no carvão.

As ativações de fibra por H_3PO_4 mostraram que as reações entre o precursor e o ativador, começam em temperaturas menores que $110 \text{ }^\circ\text{C}$ e vão até $950 \text{ }^\circ\text{C}$, e provocam mudanças composicionais e estruturais, que fazem com que os perfis de decomposição térmica, o desenvolvimento de porosidade e os perfis de carga na superfície mudem. Os carvões ativados produzidos foram testados em adsorção de íons de cobre em solução e os resultados mostraram a cargas superficiais afetam mais a adsorção que a porosidade.

Os carvões produzidos por Fe_2O_3 alcançaram área superficial superiores a $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, e os testes em processo Fenton para degradação de azul de metileno mostraram que a eficiência dos catalisadores foi diretamente proporcional ao tamanho de partícula e da morfologia do ferro produzido.

Palavras-chave: Carvão ativado. Resíduo de coco. Ativação química. Hidróxido de potássio. Ácido fosfórico. Hematita. Microporos. Adsorção de íons de cobre. Armazenamento de hidrogênio. Processo Fenton.

ABSTRACT

The present work investigates the obtaining of activated carbons from residues of green coconuts by chemical activation. And aspire to relate processes variables to adsorptive properties of the activated carbons.

The precursors studied were the fiber and the shell of green coconuts. The fiber was activated by potassium hydroxide, phosphoric acid, and iron oxide. The shell was activated by potassium hydroxide and iron oxide. The activated carbons were tested in specific uses.

The characterization of the precursors showed that the dried fiber composes 10 wt% of the green coconut while the dried shell composes 4 wt%. Both are elementally alike, however they differentiate in their composition of hemicellulose, cellulose, and lignin, where the shell is richer in hemicellulose and cellulose, and the fiber is richer in lignin.

The KOH activations showed that this activator can generate a well-developed microporosity (surface area higher than $2600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), especially narrow microporosity ($<1 \text{ nm}$). These activated carbons were tested in hydrogen adsorption, and the results showed that the hydrogen uptake is related to the development of narrow microporosity.

The H_3PO_4 activations showed that the reactions between the precursor and the activator (that starts at temperatures below $110 \text{ }^\circ\text{C}$ until $950 \text{ }^\circ\text{C}$) cause compositional and structural changes that alter the thermal decomposition, the porosity development, and the surface charges of the carbons. These activated carbons were tested in adsorption of copper (II) ions in solution and the results showed that the effect of the surface charges is more relevant than the porosity.

The surface area of carbons activated by Fe_2O_3 reached values superior to $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, and the Fenton process tests showed that de efficiency of the catalysts was directly proportional to the particle size and the morphology of the metallic iron.

Keywords: Activated carbon. Coconut residue. Chemical Activation. Potassium hydroxide. Phosphoric acid. Hematite. Micropores. Copper ion adsorption. Hydrogen storage. Fenton process.

Lista de figuras

Figura 1. Os dez países com as maiores produções de coco no mundo no ano de 2014.	24
Figura 2. Seção longitudinal de um coco.	25
Figura 3. Os oito países com as maiores produções de fibra de coco no mundo no ano de 2014.	27
Figura 4. Cultivares de Coqueiro Anão Verde de Jequi.	40
Figura 5. Coco verde colhido dos cultivares de Coqueiro Anão Verde de Jequi.	41
Figura 6. Forno utilizado na carbonização, ativação por KOH e ativação por Fe ₂ O ₃	43
Figura 7. Soxhlet utilizado para a lavagem dos carvões ativados por KOH e H ₃ PO ₄	44
Figura 8. Forno utilizado na ativação por H ₃ PO ₄	45
Figura 9. Distribuição granulométrica do minério de ferro grosso e fino.	46
Figura 10. Classificação das isotermas de fisissorção.	55
Figura 11. Classificação de histerese de adsorção.	57
Figura 12. Espectrofotômetro utilizado para medição de absorbância.	63
Figura 13. Espectro da solução de azul de metileno.	64
Figura 14. Curva de concentração de azul de metileno versus absorbância, comprimento de onda de 664 nm.	64
Figura 15. Frascos contendo diferentes concentrações de azul de metileno.	65
Figura 16. Espectro da solução de CuEDTA.	65
Figura 17. Frascos contendo diferentes concentrações de CuEDTA.	66
Figura 18. Curva de concentração de CuEDTA versus absorbância, comprimento de onda de 730 nm.	66
Figura 19. Molécula do EDTA.	67
Figura 20. Diagrama da fração composicional do EDTA em função do pH.	68
Figura 21. Diagrama das diferentes regiões onde o gás armazenado pode residir: (α) adsorvido no excesso superficial, (β) fase comprimida na camada adsorvida, (γ) fase comprimida no espaço vazio.	71
Figura 22. Equipamento para ensaios de adsorção de H ₂ . Quantachrome, modelo iSorb HP.	72
Figura 23. Montagem do ensaio de adsorção de íons de cobre II.	73

Figura 24. Ensaio de adsorção de íons de cobre II em solução com pH igual a 2. a) após agitação com carvão ativado; b) após filtragem e remoção do carvão ativado; c) após complexação com EDTA.....	74
Figura 25. Equipamento utilizado para os ensaios de degradação de azul de metileno por processo Fenton.	75
Figura 26. Composição mássica média das partes do coco do coqueiro verde anão de Jequi.....	77
Figura 27. Termogravimetria da fibra e da casca de coco verde. a) TG; b) DTG.....	80
Figura 28. Isotermas de N ₂ a 77 K das amostras de fibra e casca ativadas por KOH. Símbolos completos = adsorção; símbolos abertos = dessorção.	83
Figura 29. Isotermas de CO ₂ a 273 K das amostras de fibra e casca ativadas por KOH. Símbolos completos = adsorção; símbolos abertos = dessorção.	84
Figura 30. Distribuição de tamanho de poros pelo modelo DFT a partir de isotermas de N ₂ a 77 K. a) amostras de fibra ativadas; b) amostras de casca ativadas.	87
Figura 31. Distribuição de tamanho de poros pelo modelo DFT a partir das isotermas de CO ₂ a 273 K. a) amostras de fibra ativadas; b) amostras de casca ativadas.	88
Figura 32. Termogravimetria da fibra de coco verde ativadas por diferentes quantidades de H ₃ PO ₄ . a) TG; b) DTG.....	90
Figura 33. Ponto de carga zero dos carvões ativados por H ₃ PO ₄ e do carvão ativado comercial (S1030).....	94
Figura 34. Isotermas de N ₂ a 77 K das amostras de fibra ativadas por H ₃ PO ₄ e isoterma de Ar. a 87 K da amostra de carvão ativado comercial (S1030). Símbolos completos = adsorção; símbolos abertos = dessorção.	97
Figura 35. Distribuição de tamanho de poros pelo modelo DFT a partir das isotermas de N ₂ a 77 K.....	101
Figura 36. Termogravimetria da fibra de coco verde ativadas por Fe ₂ O ₃ . a) TG; b) DTG das amostras de fibra ativadas com Fe ₂ O ₃ grosso, c) DTG das amostras de fibra ativadas com Fe ₂ O ₃ fino.	104
Figura 37. Termogravimetria da casca de coco verde ativadas por Fe ₂ O ₃ . a) TG; b) DTG das amostras de casca ativadas com Fe ₂ O ₃ grosso, c) DTG das amostras de casca ativadas com Fe ₂ O ₃ fino.....	105

Figura 38. Isotermas de N ₂ a 77 K e isotermas de Ar a 87 K das amostras de fibra ativadas com Fe ₂ O ₃ . a) isotermas de Ar a 87 K das amostras de fibra ativadas com Fe ₂ O ₃ , sem ferro; b) isotermas de N ₂ a 77 K das amostras de fibra ativadas com Fe ₂ O ₃ , com ferro. Símbolos completos = adsorção; símbolos abertos = dessorção.	108
Figura 39. Isotermas de N ₂ a 77 K e isotermas de Ar a 87 K das amostras de casca ativadas com Fe ₂ O ₃ . a) isotermas de Ar a 87 K das amostras de casca ativadas com Fe ₂ O ₃ , sem ferro; b) isotermas de N ₂ a 77 K das amostras de casca ativadas com Fe ₂ O ₃ , com ferro. Símbolos completos = adsorção; símbolos abertos = dessorção.	109
Figura 40. Distribuição de tamanho de poros pelo modelo DFT a partir das isotermas de Ar a 87 K (amostras de fibra e casca sem Fe) das isotermas de N ₂ a 77 K (amostras de fibra e casca com Fe). a) fibra sem Fe; b) fibra com Fe; c) casca sem Fe; d) casca com Fe.	113
Figura 41. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de fibra ativadas com 22,4% de Fe ₂ O ₃ . a) elétrons retroespalhados, Fe ₂ O ₃ grosso; b) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ grosso; c) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ grosso; d) elétrons retroespalhados, Fe ₂ O ₃ fino, e) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ fino; f) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ fino.	114
Figura 42. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de fibra ativadas com 36,6% de Fe ₂ O ₃ . a) elétrons retroespalhados, Fe ₂ O ₃ grosso; b) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ grosso; c) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ grosso; d) elétrons retroespalhados, Fe ₂ O ₃ fino, e) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ fino; f) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ fino.	115
Figura 43. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de casca ativadas com 18,5% de Fe ₂ O ₃ . a) elétrons retroespalhados, Fe ₂ O ₃ grosso; b) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ grosso; c) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ grosso; d) elétrons retroespalhados, Fe ₂ O ₃ fino, e) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ fino; f) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ fino.	116
Figura 44. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de casca ativadas com 31,3% de Fe ₂ O ₃ . a) elétrons retroespalhados, Fe ₂ O ₃ grosso; b) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ grosso; c) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ grosso; d) elétrons retroespalhados, Fe ₂ O ₃ fino, e) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ fino; f) elétrons secundários, Fe ₂ O ₃ fino.	117
Figura 45. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de fibra ativadas com 46,4% de Fe ₂ O ₃ fino e casca ativadas com 40,6% de Fe ₂ O ₃ fino. a) elétrons retroespalhados, fibra; b) elétrons secundários, fibra; c) elétrons secundários, fibra; d)	

elétrons retroespalhados, casca, e) elétrons secundários, casca; f) elétrons secundários, casca..... 118

Figura 46. Isotermas de adsorção de H₂ a 298 K. a) carvão de fibra ativado com KOH; b) carvão de casca ativado com KOH. Símbolos completos = adsorção; símbolos abertos = dessorção..... 120

Figura 47. Hidrogênio adsorvido no excesso superficial (298 K) a diferentes pressões em função dos volumes de microporos calculados pelo método DFT a partir de isotermas de N₂ a 77 K dos carvões ativados por KOH: a) H₂ a 50 bar, volume de microporos menores que 1 nm; b) H₂ a 100 bar, volume de microporos menores que 1 nm; c) H₂ a 150 bar, volume de microporos menores que 1 nm; d) H₂ a 50 bar, volume de microporos menores que 2 nm; e) H₂ a 100 bar, volume de microporos menores que 2 nm; f) H₂ a 150 bar, volume de microporos menores que 2 nm. 122

Figura 48. Hidrogênio adsorvido no excesso superficial (298 K) a diferentes pressões em função da área superficial (pelo método BET) e em função do volume de microporos (método DR), obtidos a partir de isotermas de N₂ a 77 K, dos carvões ativados por KOH: a) H₂ a 50 bar, área superficial; b) H₂ a 100 bar, área superficial; c) H₂ a 150 bar, área superficial; d) H₂ a 50 bar, volume de microporos (método DR); e) H₂ a 100 bar, volume de microporos (método DR); f) H₂ a 150 bar, volume de microporos (método DR). ... 123

Figura 49. Hidrogênio adsorvido no excesso superficial (298 K) a diferentes pressões em função do volume de mesoporos (calculado pela diferença entre o volume total de poros e o volume de microporos do método DR) e em função do volume total de poros, obtidos a partir de isotermas de N₂ a 77 K, dos carvões ativados por KOH: a) H₂ a 50 bar, volume de mesoporos; b) H₂ a 100 bar, volume de mesoporos; c) H₂ a 150 bar, volume de mesoporos; d) H₂ a 50 bar, volume total de poros; e) H₂ a 100 bar, volume total de poros; f) H₂ a 150 bar, volume total de poros..... 124

Figura 50. Hidrogênio adsorvido no excesso superficial (298 K) a diferentes pressões em função do volume de ultramicroporos calculado pelo método DR, obtido a partir de isotermas de CO₂ a 273 K, dos carvões ativados por KOH: a) H₂ a 50 bar; b) H₂ a 100 bar; c) H₂ a 150 bar..... 125

Figura 51. Adsorção de íons Cu²⁺ em solução (**pH = 2**) em função das características texturais dos carvões ativados com H₃PO₄ e do carvão comercial: a) área superficial; b)

volume total de poros; c) volume de mesoporos; d) volume de microporos (pelo método DR); e) volume de microporos menores que 1 nm (pelo método DFT); f) volume de microporos menores que 2 nm (pelo método DFT)..... 129

Figura 52. Adsorção de íons Cu^{2+} em solução (**pH = 4**) em função das características texturais dos carvões ativados com H_3PO_4 e do carvão comercial: a) área superficial; b) volume total de poros; c) volume de mesoporos; d) volume de microporos (pelo método DR); e) volume de microporos menores que 1 nm (pelo método DFT); f) volume de microporos menores que 2 nm (pelo método DFT)..... 130

Figura 53. Adsorção de de íons Cu^{2+} em solução em função do ponto de carga zero (pH) dos carvões ativados com H_3PO_4 . a) solução com pH igual a 2; b) solução com pH igual a 4. 131

Figura 54. Degradação do azul de metileno pelo processo Fenton. a) fibra; b) casca. 133

Lista de tabelas

Tabela 1. Exemplos de resíduos lignocelulósicos usados em pesquisas sobre fabricação de carvão ativado.	23
Tabela 2. Proporções mássicas do fruto do coqueiro anão verde de 255 dias de idade.	26
Tabela 3. Pesquisas realizadas com resíduos de coco.....	28
Tabela 4. Composição de resíduos de coco encontradas na literatura. Valores em porcentagem em peso de material seco.	30
Tabela 5. Rendimento em resíduo sólido na carbonização de resíduos de coco.	31
Tabela 6. Condições experimentais para ativação física de precursores lignocelulósicos por CO ₂	33
Tabela 7. Condições experimentais para ativação física de precursores lignocelulósicos por H ₂ O	33
Tabela 8. Vantagens de desvantagens da ativação física.	33
Tabela 9. Vantagens de desvantagens da ativação química.	34
Tabela 10. Nomenclatura dos carvões ativados e suas condições de ativação.....	49
Tabela 11. Modelos mais usados em isotermas de adsorção.....	59
Tabela 12. Condições do ensaio de adsorção de íons de cobre II.....	74
Tabela 13. Condições do ensaio do processo Fenton.	76
Tabela 14. Composição mássica média das partes do coco verde do coqueiro verde anão de Jequi.....	78
Tabela 15. Análises imediata e elementar dos precursores.....	79
Tabela 16. Condições de ativação das amostras ativadas por KOH.	82
Tabela 17. Caracterização textural dos carvões ativados por KOH.....	85
Tabela 18. Condições de ativação das amostras ativadas por H ₃ PO ₄	92
Tabela 19. Ponto de carga zero das amostras ativadas por H ₃ PO ₄ e do carvão ativado comercial (S1030).	95
Tabela 20. Caracterização textural dos carvões ativados por H ₃ PO ₄ e do carvão comercial S1030.	99
Tabela 21. Condições de ativação das amostras de fibra e casca ativadas por Fe ₂ O ₃	103

Tabela 22. Caracterização textural dos carvões ativados com Fe_2O_3	111
Tabela 23. Adsorção de íons de Cu^{2+} em carvões de fibra ativados com H_3PO_4 e em carvão comercial. Adsorção em mg de íons Cu^{2+} por grama de carvão ativado.....	128

Sumário

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. Carvão ativado.....	19
3.2. Precursor.....	20
3.3. Biomassa e resíduos lignocelulósicos.....	21
3.4. Resíduos de coco	23
3.5. Estruturas do coco verde	25
3.6. Utilização da casca do coco na indústria e pesquisas relacionadas	26
3.7. Carbonização	28
3.8. Ativação	32
3.8.1. Ativação física	32
3.8.2. Ativação química	34
3.8.3. Ácido fosfórico	35
3.8.4. Hidróxido de potássio	36
3.8.5. Ativação por redução carbotérmica de óxido de ferro (III)	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1. MATERIAIS.....	40
4.1.1. Precursores - resíduos de coco verde.....	40
4.1.2. Agentes ativadores.....	41
4.1.3. Outros materiais	41
4.2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS.....	42
4.2.1. Preparação prévia dos resíduos de coco verde	42
4.2.2. Ativação por hidróxido de potássio (KOH).....	42
4.2.3. Ativação por ácido fosfórico (H ₃ PO ₄).....	44
4.2.4. Ativação por hematita (Fe ₂ O ₃).....	46
4.2.5. Nomenclatura dos carvões ativados.....	49

4.3.	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	51
4.3.1.	Análise imediata	51
4.3.2.	Análise elementar	52
4.3.3.	Termogravimetria	53
4.3.4.	Adsorção física de gases.....	53
4.3.5.	Ponto de carga zero	61
4.3.6.	Espectrofotometria no ultravioleta-visível	62
4.3.7.	Titulação complexométrica com EDTA.....	67
4.3.8.	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia.....	69
4.4.	MÉTODOS DE APLICAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	70
4.4.1.	Ensaio de armazenamento de H ₂	70
4.4.2.	Ensaio de eliminação de contaminantes (Cu ²⁺).....	72
4.4.3.	Ensaio do processo Fenton	75
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE COCO VERDE.....	77
5.2.	ATIVAÇÃO QUÍMICA DOS RESÍDUOS DE COCO VERDE	82
5.2.1.	KOH.....	82
5.2.2.	H ₃ PO ₄	90
5.2.3.	Fe ₂ O ₃	103
5.3.	APLICAÇÕES	120
5.3.1.	Armazenamento de H ₂	120
5.3.2.	Eliminação de contaminantes (Cu ²⁺)	128
5.3.3.	Processo Fenton	133
6.	CONCLUSÕES.....	135
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	139

1. INTRODUÇÃO

Carvões ativados são materiais compostos majoritariamente por átomos de carbono que têm por característica principal elevada porosidade. Porosidade tal que pode ser utilizada para as mais variadas aplicações, desde armazenamento de energia (hidrogênio, até supercapacitores) à descontaminação de efluentes. E a grande vantagem de se produzir esse tipo de material é a variedade de fontes de carbono disponíveis.

O Brasil, como um dos maiores produtores de *commodities* agrícolas do mundo, é, por consequência, um dos maiores geradores de resíduos agroindustriais. Dentre esses resíduos estão potenciais precursores para a produção de carvões ativados. As principais características necessárias para um resíduo ser apropriado para a fabricação de carvões ativados são alto teor de carbono e baixo teor de componentes inorgânicos [1]. Resíduos de coco, especificamente a casca do coco, possuem as características apropriadas e, por isso, assim como madeiras, são os principais precursores de carvões ativados[1], em um mercado estimado no período de 2018 a 2019 de 3,9 a 4,7 bilhões de dólares [2][3], com tendência de crescimento especialmente pela demanda para utilização em filtração de água e purificação de ar, suportada por exigências governamentais.

A produção brasileira de coco é a quarta maior do mundo [4], portanto, o resíduo do coco pode ser um potencial precursor para a produção de carvão ativado no país, além de diminuir a quantidade de resíduos descartados no ambiente.

Este trabalho teve como foco a verificação da versatilidade dos resíduos de coco verde (fibra e casca) como precursores de carvões ativados para usos em diferentes aplicações. Além disso, foi testado um método alternativo de geração de porosidade por meio de redução carbotérmica de óxido de ferro. Para isso, analisou-se o desenvolvimento de propriedades adsorptivas de carvões ativados de resíduos de coco verde em função de variáveis de processo. Os carvões produzidos foram testados em aplicações de adsorção de íons de cobre em solução, em armazenamento de hidrogênio gasoso e como catalisador para processo Fenton na decomposição de azul de metileno.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi produzir e caracterizar carvões ativados a partir de resíduos de coco verde por meio de ativação química por diferentes reagentes (hidróxido de potássio, ácido fosfórico e óxido de ferro (III)), relacionando variáveis de processo (temperatura, quantidade de reagentes, condições das matérias primas) nas propriedades dos carvões produzidos.

O objetivo específico na produção dos carvões ativados por hidróxido de potássio (KOH) foi entender o efeito de variáveis de processos (tipo de precursor, temperatura de ativação, proporção entre precursor e agente ativador) no desenvolvimento de porosidade nos resíduos de coco verde e como as características dos carvões produzidos influenciam na adsorção de hidrogênio a temperatura ambiente.

O objetivo específico na produção dos carvões ativados por ácido fosfórico (H_3PO_4) foi elucidar o desenvolvimento da porosidade em fibras de coco verde pela análise do efeito da temperatura de ativação e da quantidade de agente ativador nas características texturais e nas propriedades eletrostáticas dos carvões produzidos em adsorção de íons de cobre em solução a diferentes pH.

O objetivo específico na produção de carvões ativados por óxido de ferro (hematita, Fe_2O_3) foi demonstrar a viabilidade técnica da geração de microporosidade pela redução carbotérmica de óxido de ferro e a produção de um catalisador sólido composto de uma matriz de carvão ativado com partículas de ferro metálico para a utilização em processo Fenton, de degradação de moléculas orgânicas em solução líquida.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Carvão ativado

O carvão ativado pode ser definido de diversas formas, uma delas foi feita por Marsh et.al. [5] que diz que o carvão ativado é uma porosidade (vazio) rodeada de átomos de carbono. Essa definição, apesar de resumir o que é o carvão ativado, não explicita a principal propriedade que o torna tão útil, a sua capacidade adsortiva. Peláez-Cid e Teutli-León, na compilação editada por Montoya e Petriciolet [6], o definem de forma mais intuitiva a partir de suas propriedades e características, dizendo que o carvão ativado é um excelente adsorvente que é produzido de modo a apresentar alta área superficial específica e alta porosidade. A área específica de carvões ativados pode variar de 500 até valores acima de 2000 m²g⁻¹ [5] e os poros presentes são definidos, de acordo com a IUPAC, microporos < 2 nm, 2 nm < mesoporos < 50 nm e macroporos > 50 nm [7]. Essa capacidade adsortiva pode ser aplicada a diversos processos, sejam eles nos estados vapor/gás ou líquido, desde tratamento de efluentes gasosos ou líquidos a processos catalíticos. As condições de ativação e o material utilizado como precursor são as variáveis que definirão as propriedades do carvão ativado e, conseqüentemente, terão diferentes aplicações.

De acordo com Marsh et.al. [5], com exceção do diamante, todas as estruturas de carbono conhecidas são graus decrescentes de ordenação de um monocristal hexagonal de grafite até o mais desordenado das estruturas de carbono. Dentro da estrutura hexagonal do grafite, as camadas de arranjos hexagonais de carbono são descritas como folhas de grafeno.

O uso de carvão ativado remete a tempos de 1550 a.C., onde tipos de carbono para uso medicinal foram mencionados em um papiro egípcio [8]. Nos tempos de Hipócrates e Plínio, carvões vegetais eram empregados para tratamento de diversas doenças.

Na história recente, o carvão ativado surge a partir de invenções de Ostrejko em 1900 e 1901 [8]. Em uma patente, Ostrejko descreve um processo onde cloretos metálicos eram incorporados em substâncias vegetais e então carbonizadas a certa temperatura. Em outra patente, carvão vegetal era aquecido até enrubescer sob ação de dióxido de carbono. Usando as patentes de Ostrejko, foi produzido na Europa em 1909, usando

madeira como matéria prima, o primeiro carbono em pó comercial, chamado Eponite. Então dois anos depois, a empresa Norit começou a fabricar carvão ativado na Holanda, atendendo a indústria açucareira.

O carvão ativado pode ser produzido a partir de diversas fontes (precursores), tais como resíduos da agricultura (resíduos de arroz, trigo, chá, café, coco etc) [9][10], resíduos de tratamento de esgoto [11], resíduos de polímeros (PET [12], resina fenólica [13]), carvões fósseis [14][15] e seus derivados [16], até misturas de resíduos de polímeros e biomassa [17][18] entre outros. Materiais de carbono podem ser obtidos a partir de precursores sólidos, líquidos ou gasosos [5], em que a sua carbonização (pirólise) gera um produto sólido. O processo de fabricação de carvões ativados segue uma estrutura básica que envolve a escolha do precursor, o processo de carbonização e ativação. O processo é o tratamento térmico em atmosfera inerte de um material orgânico até certa temperatura onde o material aumenta seu teor de carbono e diminui seu teor de heteroátomos (átomos que não são carbono ou hidrogênio). A ativação pode ser definida como ativação física ou química ou a combinação das duas. A função da ativação é aumentar a porosidade do carvão removendo parte do carbono da estrutura por oxidação.

Em tese, qualquer material com alto teor de carbono e baixo teor de inorgânicos pode ser utilizado como matéria prima para carvões ativados, porém, a restrição para sua utilização são o custo e a disponibilidade. Atualmente, os precursores mais promissores para a fabricação de carvão ativado são resíduos da agricultura, devido ao seu baixo custo e disponibilidade [9] [10], além de contribuir para a destinação desses resíduos. Desses, destacam-se os de alto teor de lignina, que por sua vez tem alto teor de carbono, tornando-os precursores ideais para a fabricação de carvões ativados [6]

3.2. Precursor

Praticamente qualquer material carbonáceo pode ser transformado em carvão ativado, desde carvões fósseis, passando por madeira, resíduos da agricultura e de polímeros até resíduos de tratamento de esgoto. A restrição técnica para a escolha de um precursor é o uso final do carvão ativado produzido a partir dele. Alguns precursores são inerentemente mais apropriados para certas aplicações [8], por exemplo, a casca de

coco produz um carvão resistente e denso, adequado para adsorção de vapor. Entretanto, mesmo com as características inerentes de cada precursor, o carvão ativado produzido pode ser moldado por um processamento adequado de ativação.

As restrições econômicas da escolha de um precursor são, basicamente: disponibilidade, custo de obtenção, custo de preparação (secagem, cominuição, aglomeração).

3.3. Biomassa e resíduos lignocelulósicos

Biomassa pode ser definida como uma fonte alternativa de energia proveniente de todo material biológico derivado de organismos vivos ou recentemente vivos [19]. Por ser uma fonte renovável e abundante, é a fonte de carbono mais promissora que existe. Porém, o uso de biomassa não se restringe à produção de energia, mas também pode ser usada como precursora para produção de produtos de carbono, como o carvão ativado.

A biomassa tem origem de diversas fontes, que podem ser divididas em quatro categorias [20]:

- Vegetais não lenhosos: sacarídeos, celulósicos, amiláceos, aquáticos;
- Vegetais lenhosos: madeiras;
- Resíduos orgânicos: agrícolas, urbanos, industriais, florestais, animais;
- Biofluidos: óleos vegetais.

Desses, destacam-se os resíduos orgânicos, pois ao considerá-los como uma fonte de biomassa, dá a esses resíduos uma destinação mais nobre, diminuindo a taxa de ocupação de aterros ou lixões. Além disso, o Brasil é um grande produtor agropecuário, com uma população urbana e uma indústria em crescimento, fazendo com que os resíduos orgânicos gerados aumentem e, portanto, tornando a destinação deles um tópico importante e estratégico.

Os resíduos agrícolas têm origem no campo, das atividades de colheita dos produtos agrícolas. Por exemplo, da colheita da cana de açúcar, arroz, mandioca (rama), milho (palha, sabugo) etc [20].

Os resíduos sólidos urbanos são os provenientes de domicílios e comércios. Segundo inventário da CETESB [21], o município de São Paulo sozinho gerou em 2015,

aproximadamente, 4 milhões de toneladas de lixo sólido. E o teor de matéria orgânica (C, H, O, N) presente nesses resíduos é de aproximadamente 60% [20].

Resíduos industriais vem dos processos de beneficiamento de produtos agrícolas e florestais, inclusive de siderúrgicas a carvão vegetal. Por exemplo, a indústria de móveis ao beneficiar toras, a indústria de alimentos na produção de sucos, água de coco etc. [20].

Os resíduos orgânicos podem ser uma importante fonte de precursores para a produção de carvão ativado e, de fato, como citado anteriormente, vão desde resíduos de tratamento de esgoto até resíduos da agroindústria. Os resíduos gerados pela agroindústria levam vantagem por serem abundantes. Além disso, eles são bons precursores de carvão ativado, pois, em geral, são materiais lignocelulósicos, ou seja, materiais ricos em lignina e celulose.

Hemicelulose, celulose e lignina são as três principais macromoléculas que compõe a matéria vegetal e, para os materiais lignocelulósicos, a composição varia, respectivamente, entre 20-40, 40-60 e 10-25% em peso [22]. Conforme demonstrado por Yang et.al. [22] em ensaios termogravimétricos, a pirólise de celulose, hemicelulose e lignina a 900 °C gera resíduos sólidos da ordem de 8, 25 e 46 % em peso, respectivamente. Portanto, quanto mais lignina o material tiver, maior será o rendimento na carbonização.

Conforme pesquisa bibliográfica realizada por Peláez-Cid e Teutli-León, na compilação editada por Montoya e Petriciolet [6], entre 1992 e 2011, os precursores de resíduos lignocelulósicos estudados foram os seguintes, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Exemplos de resíduos lignocelulósicos usados em pesquisas sobre fabricação de carvão ativado.

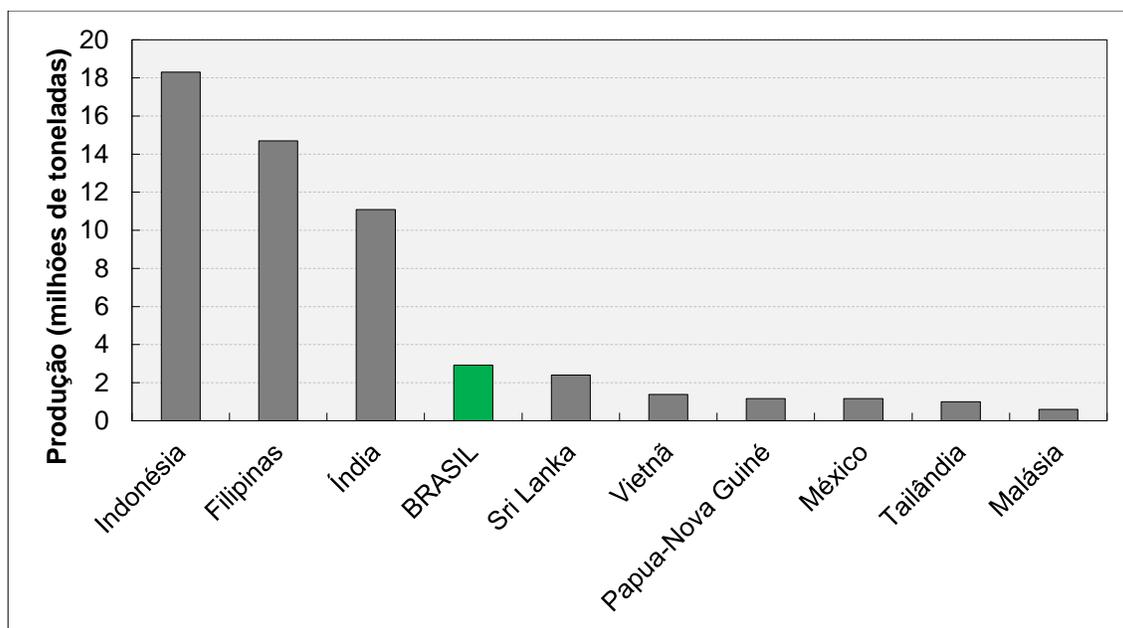
Tipo	Fonte	Tipo	Fonte	Tipo	Fonte
Madeira	Eucalipto	Casca de nozes	Pecã	Fibra	Palmeira
	<i>Quercus agrifolia</i>		Amêndoa	Endocarpo	
	Pinheiro		Macadâmia	Casca	
	Acácia		Cedro	Haste	
	Abeto chinês		Avelã	Sementes	
	Oliveira		Pistache	Caroço	
	Casca de árvores		Noz	Fibra	Coco
	Serragens			Casca	
Sementes	Abacate	Caroço	Cereja	Palha	Arroz
	Uva		Damasco		Trigo
	Laranja		Pêssego	Casca	Abacate
	Goiaba		Ameixa		Mandioca
Cascas	Arroz		Oliva		Romã
	Café		Manga	Pó	Café
	Manga		Abacate	Resíduo	
	Moringa	Bagaço	Cana-de-açúcar	Talo	Algodão
	Amendoim	Espiga	Milho	Pó	Bambú
		Raiz	Vinha	Resíduo	Cortiça

Fonte: referência [6].

3.4. Resíduos de coco

De acordo com a agência da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura [4], FAO, o Brasil é o quarto maior produtor de coco do mundo, que teve uma produção de 2,9 milhões de toneladas no ano de 2014, enquanto no mundo foram produzidos 60,5 milhões de toneladas. A Figura 1 mostra os principais produtores de coco no mundo.

Figura 1. Os dez países com as maiores produções de coco no mundo no ano de 2014.



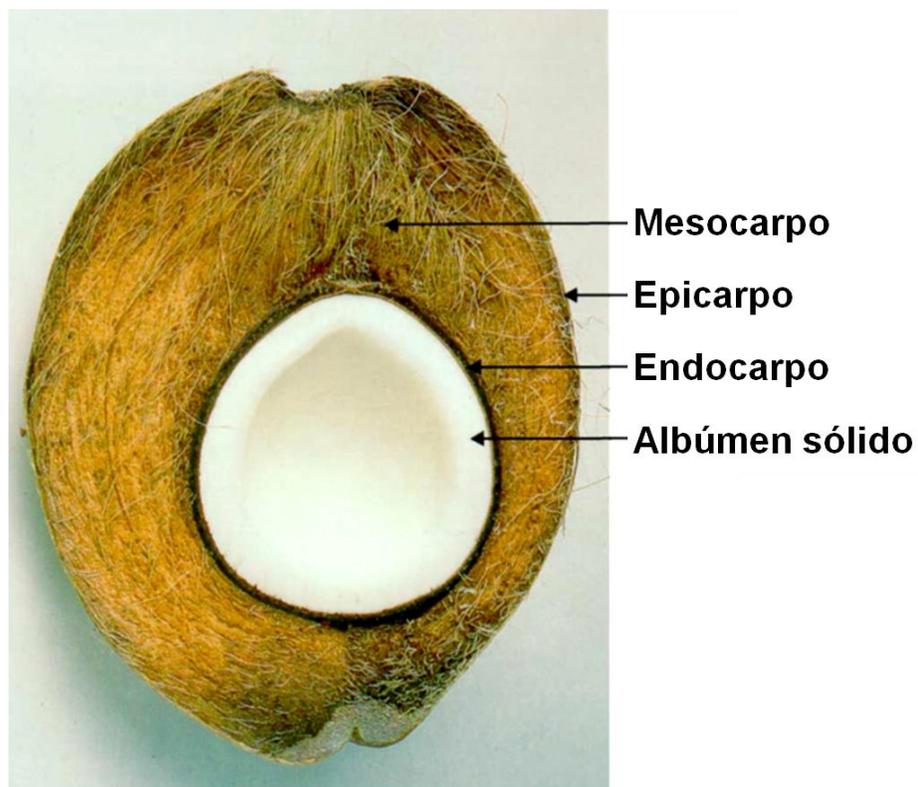
Fonte: FAOSTAT [4].

No Brasil, o cultivo de coco é destinado principalmente para a produção de coco ralado e leite de coco [23]. Outro produto do coco que vem crescendo nos últimos anos é a água de coco, especialmente para consumo interno, que aliado a boa adaptação desse tipo de planta ao solo e clima brasileiros fez do Brasil um dos maiores produtores de coco do mundo. A água de coco é extraída do coco verde e, no Brasil, o coqueiro mais comum que produz esse fruto é o coqueiro anão verde [24]. Todo esse consumo gera uma grande quantidade de resíduos, as cascas dos cocos consumidos, que geralmente são descartadas. De acordo com a Embrapa, cerca de 70% do lixo descartado nas praias do Nordeste do Brasil corresponde a casca de coco verde, e, na alta temporada (dezembro a fevereiro), somando os resíduos apenas da Praia do Futuro e da Avenida Beira Mar em Fortaleza, são gerados em média 40 toneladas por dia de casca de coco verde [24]. Isso porque o coco verde gera em média 80 a 85% em peso de resíduo após o consumo de sua água [25].

3.5. Estruturas do coco verde

O resíduo do coco após o consumo de sua água pode ser dividido em 4 partes básicas, conforme a Figura 2.

Figura 2. Seção longitudinal de um coco.



Fonte: Adaptado de van Dam et.al.[26].

- Epicarpo: é a parte mais externa do coco, e composta de uma película fina, lisa e cerosa;
- Mesocarpo: é a parte fibrosa do coco;
- Endocarpo: é a casca dura que envolve a polpa do coco;
- Albúmen sólido: é a polpa do coco, que envolve a água de coco.

A proporção em massa das partes do coco varia conforme a sua idade. De acordo com os resultados de Benassi [27] para cocos de coqueiro anão verde, o fruto com idade de 255 dias é o que tem maior rendimento em água de coco e, portanto, é a idade mais propícia para a sua comercialização para consumo de água. Com essa idade, o coco

tem proporções de casca fibrosa (epicarpo + mesocarpo), casca dura (endocarpo), polpa e água conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Proporções mássicas do fruto do coqueiro anão verde de 255 dias de idade.

Parte	Proporção em massa
Casca fibrosa	70%
Casca dura	8%
Polpa	19%
Água de coco	3%

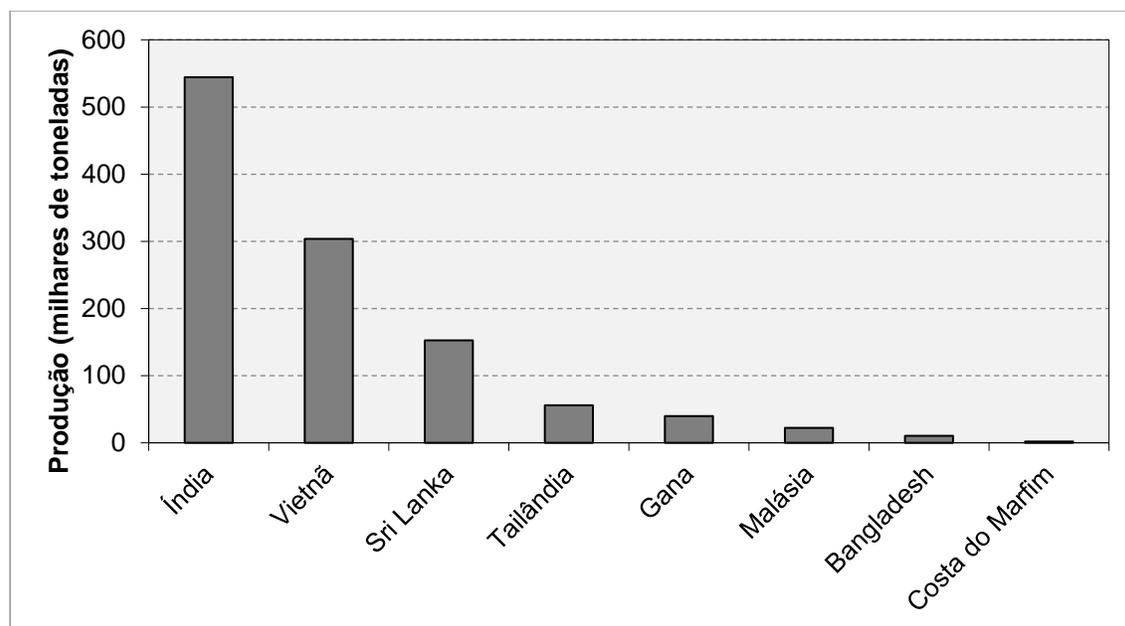
Fonte: referência [27].

3.6. Utilização da casca do coco na indústria e pesquisas relacionadas

O resíduo do coco é utilizado industrialmente como combustível para caldeiras e, atualmente, a fibra de coco é utilizada para a fabricação de esteiras, cordas, tapetes, capachos, pincéis, vassouras, colchões, almofadas e estofamentos de veículos [27]. A fibra do coco também pode ser utilizada na agricultura como mantas e telas para controle de erosão e revitalização de áreas degradadas, a indústria da construção civil também utiliza a fibra de coco para a fabricação de telhas, tijolos e chapas para isolamento térmico e acústico [28][29]. Entretanto, a parte fibrosa não é composta apenas de fibras. No processamento das fibras, é gerado um pó, que corresponde a 70 % em peso da casca fibrosa, e os outros 30 % são as fibras, calculadas em base seca [30]. O pó pode ser utilizado como adubo ou como substrato para outras culturas devido ao seu alto poder de retenção de água [27].

O Brasil, apesar de ser o quarto país no mundo em produção de coco, não consta como um dos maiores produtores de fibra de coco, também chamada de *coir*. A Figura 3 mostra os principais produtores de fibra de coco do mundo.

Figura 3. Os oito países com as maiores produções de fibra de coco no mundo no ano de 2014.



Fonte: FAOSTAT [4].

Nota-se que dos cinco maiores produtores de coco do mundo, apenas dois estão entre os que mais produzem fibra de coco, Índia e Sri Lanka. Apesar de já existir uma indústria por trás do aproveitamento da fibra de coco, a produção dela é irrisória ante a produção de coco. E isso gera um problema ambiental, já que a maioria das cascas é descartada, pois a decomposição completa de cascas de coco leva mais de 8 anos [25].

Além da utilização dos resíduos de coco na produção de carvão ativado, muito tem sido feito pela academia sobre o aproveitamento desses resíduos. A Tabela 3 mostra algumas das pesquisas relativas ao reaproveitamento da casca de coco.

Tabela 3. Pesquisas realizadas com resíduos de coco.

Autores	Objetivo da pesquisa
Corradini et.al. [31] e Frollini et.al. [32]	Utilização da fibra de coco como reforço em polímero biodegradável
Sajith et.al. [33] e Saw et.al. [34]	Utilização de casca de coco como carga em compósitos de epóxi, como alternativa para fontes não renováveis como os derivados de petróleo
Fahma et.al. [35]	Utilização de fibra de coco para obtenção de nanowhiskers de celulose (reforço para compósitos a base de polímero)
van Dam et.al. [36]	Utilização da casca fibrosa do coco para a produção de tábuas
Gonçalves et.al. [37] e Ding et.al. [38]	Produção de bioetanol a partir de casca de coco

3.7. Carbonização

A carbonização é um tipo de conversão termoquímica (pirólise) de um material carbonáceo em atmosfera inerte. Ela geralmente está associada à pirólise lenta, com taxas de aquecimento de até algumas dezenas de graus Celsius por minuto [39]. A carbonização de biomassa gera, a partir da quebra e reorganização de seus constituintes (lignina, celulose, hemicelulose, óleos e amidos), três diferentes produtos: bio-óleo (vapores condensáveis), gases não condensáveis e carvão [19]. Dependendo da fonte de biomassa, da taxa e temperatura de tratamento, os rendimentos desses produtos variam.

O processo mais comum para a produção de carvão vegetal e carvão ativado é a pirólise lenta, pois o rendimento em carvão é maior. A temperatura mínima para a carbonização é 400°C, abaixo disso, entre 200 e 300°C, o processo é chamado de torrefação. Tanto a carbonização quanto a torrefação são pirólises lentas. A torrefação pode servir como um pré-tratamento para a carbonização, o produto sólido gerado tem um rendimento maior que a carbonização e, portanto, apesar de seu poder calorífico ser menor, a quantidade de energia por quantidade de biomassa inicial é maior [19], o que pode ser vantajoso se a utilização for a queima para geração de calor.

Toda biomassa vegetal é formada por 3 componentes básicos: hemicelulose, celulose e lignina. A decomposição térmica da biomassa se dá em 4 partes: remoção de umidade, decomposição da hemicelulose, decomposição da celulose e decomposição da lignina [22][40]. A pirólise como um todo se dá a partir da sobreposição desses quatro fenômenos.

Yang et.al. [22] caracterizaram a decomposição térmica por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) das 3 principais macromoléculas da biomassa separadamente e tiveram as seguintes constatações e conclusões:

- A hemicelulose se decompõe principalmente (maior perda de massa) entre 220 – 315 °C, com um resíduo sólido de aproximadamente 20% da massa inicial após 900 °C;
- A celulose se decompõe principalmente entre 315 – 400 °C, gerando um resíduo sólido de aproximadamente 6,5% da massa inicial após 900 °C;
- A lignina tem uma decomposição lenta que ocorre desde 100 °C até 900 °C, em que ela resulta em um resíduo sólido de aproximadamente 46% da massa inicial;
- Todas as reações mostraram que desde temperatura ambiente até 100 °C foram endotérmicas, principalmente devido à remoção de umidade;
- A decomposição da celulose mostrou um pico endotérmico acentuado a aproximadamente 355 °C;
- As decomposições da hemicelulose e da lignina se mostraram exotérmicas a partir de 150 até 500 °C com picos exotérmicos acentuados a 275 e 365 °C, respectivamente;
- Os autores explicam a diferença notada nas curvas de calorimetria das macromoléculas separando a decomposição em carbonização e volatilização, em que o processo de carbonização é exotérmico e a volatilização é endotérmica. Portanto, o maior rendimento em resíduo sólido da hemicelulose e da lignina está relacionado ao processo de carbonização e aos picos exotérmicos. Enquanto a celulose, que produz um resíduo sólido menor, tem o pico endotérmico devido à rápida desvolatilização que ela sofre durante a pirólise.

A principal macromolécula responsável para um maior rendimento em carvão é a lignina e, portanto, os precursores lignocelulósicos para a produção de carvões ativados devem preferencialmente ter um alto teor de lignina em sua composição.

A Tabela 4 mostra composições de resíduos de coco encontradas na literatura.

Tabela 4. Composição de resíduos de coco encontradas na literatura. Valores em porcentagem em peso de material seco.

Referência	Material	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas
Antal et.al. [41]	Casca de coco	24,2	24,7	34,9	0,74
	Fibra de coco maduro	32,2	27,8	25,0	3,31
Gonçalves et.al.[37]	Casca de coco maduro	29,6	27,8	31,0	3,8
	Casca de coco verde	33,2	29,1	25,4	2,3
Reddy e Yang [42]	Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45	2,7-10,2
Sajith et.al. [33]	Casca de coco	14-19	31-34	38-46	-
Daud e Ali [43]	Casca de coco	19,8	48,9	30,1	0,1
Saura-Calixto et.al. [44]	Fibra de coco	38,7	31,9	19,3	-
Esmeraldo et.al. [24]	Fibra de coco de coqueiro anão verde	30-34	9-11	57-64	-
Basak et.al. [45]	Fibra de coco verde	37,7	-	30,4	0,7
	Fibra de coco maduro	39,0	-	40,8	1,2
van Dam et.al. [46]	Fibra de coco de coqueiro anão verde	35,1	16,8	33,6	2,6
	Pó de coco de coqueiro anão verde	20,8	15,7	43,5	6,1
	Fibra de coco de coqueiro Agta Tall	35,1	17,4	36,0	3,0
	Pó de coco de coqueiro Agta Tall	21,1	13,4	46,1	7,9
	Fibra de coco de coqueiro Tagnanan Tall	34,9	17,6	35,8	1,6
	Pó de coco de coqueiro Tagnanan Tall	22,7	16,6	44,9	3,5
	Fibra de coco de coqueiro Laguna Tall	35,2	17,6	35,7	2,7
	Pó de coco de coqueiro Laguna Tall	20,0	15,5	46,9	7,2
	Fibra de coco de coqueiro Rennel Island	33,3	18,0	36,6	2,3
	Pó de coco de coqueiro Rennel Island	20,5	15,0	47,3	5,5
	Fibra de coco de coqueiro Baybay Tall	35,5	17,3	35,9	2,5
	Pó de coco de coqueiro Baybay Tall	23,0	12,3	45,2	6,6
Zhu et.al. [47]	Casca de coco	33,6	25,0	38,4	-
	Fibra de coco	38,0	28,0	32,8	-
Raveendran e Ganesh [48]	Fibra de coco	47,7	25,9	17,8	0,9
	Casca de coco	36,3	25,1	28,7	0,7

Obs.: As composições apresentadas se referem apenas aos teores de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas. Estruturas não identificadas fecham o balanço.

Nota-se uma variação entre as composições dos resíduos de coco observadas pelos diversos autores, e elas se dão devido a fatores como tipo de cultivares e idade do fruto. Entretanto, apesar das variações de composição, de forma geral, os resíduos são uma fonte rica em lignina, a macromolécula que mais contribui na formação de carvão, e tem baixo teor de cinzas.

Raveendran et.al. [49] fizeram termogravimetrias de amostras de fibra, pó e casca de coco partindo de temperatura ambiente até 1000 °C, que resultaram em resíduos sólidos (carvão) conforme Tabela 5.

Tabela 5. Rendimento em resíduo sólido na carbonização de resíduos de coco.

Resíduo	Rendimento em carvão (%daf)
Fibra de coco	30,2
Casca de coco	29,3
Pó de fibra de coco	43,2

Obs.: %daf, do inglês *dry ash free*, que significa que a porcentagem calculada desconsidera presença de umidade e cinzas. Fonte: referência [49].

O pó da fibra do coco tem um rendimento em carvão maior que a fibra propriamente dita e a casca e isso devido ao seu maior teor em lignina, conforme mostrado na Tabela 4. O pó de fibra de coco, apesar de ser a maior parte da casca fibrosa, é a parte menos nobre no reaproveitamento dos resíduos de coco. Mas como matéria prima para produtos de carbono, especialmente carvões, ele é uma excelente escolha.

3.8. Ativação

Os dois passos para a fabricação de carvão ativado são carbonização e ativação. A carbonização tem o objetivo de aumentar o teor de carbono pela remoção dos materiais voláteis. A ativação é o processo de aumento de superfície específica do carvão pela geração e aumento de sua porosidade. Há dois tipos de processos de ativação: física e química.

3.8.1. Ativação física

A ativação física, também chamada de ativação térmica, é a gaseificação parcial do precursor carbonizado. Essa gaseificação, que pode ser feita por meio de vapor d'água, dióxido de carbono ou ar, remove carbonos da superfície do carvão, aumentando e abrindo poros na estrutura.

As reações de oxidação do carbono são as seguintes [50]:



O grande problema da ativação por ar, é que a reação do carbono com oxigênio é exotérmica, fazendo com que o controle do processo seja dificultado e, portanto, é pouco usado industrialmente. Enquanto as reações do carbono com CO₂ ou H₂O são endotérmicas, portanto, é possível um maior controle do processo.

O grau de ativação é chamado de “*burn-off*” e é definido pela relação a seguir [6]:

$$Burnoff [\%] = \frac{w_0 - w_1}{w_0} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Em que, w_0 é a massa de carbono inicial do carvão e w_1 é a massa final do carbono no carvão ativado.

O uso de CO₂ na ativação gera um carvão com poros menores, enquanto H₂O aumenta os microporos iniciais. Em graus altos de ativação, o CO₂ gera um volume maior de microporos e a água gera um volume maior de meso e macroporos.

Montoya et.al. [6] listou alguns dados sobre ativação física de precursores lignocelulósicos e as condições experimentais utilizadas nesses estudos estão mostradas na Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6. Condições experimentais para ativação física de precursores lignocelulósicos por CO₂.

Variáveis	Valores
Temperatura de carbonização	350 a 950 °C
Temperatura de ativação	800 a 950 °C
Taxa de aquecimento	5 a 20 °C min ⁻¹
Fluxo de CO ₂	85 a 300 cm ³ min ⁻¹

Fonte: referência [6].

Tabela 7. Condições experimentais para ativação física de precursores lignocelulósicos por H₂O

Variáveis	Valores
Temperatura de carbonização	600 a 700 °C
Temperatura de ativação	700 a 850 °C
Taxa de aquecimento	10 a 20 °C min ⁻¹
Fluxo de H ₂ O	100 a 150 cm ³ min ⁻¹

Fonte: referência [6].

A Tabela 8 mostra as vantagens e desvantagens da ativação física de precursores lignocelulósicos.

Tabela 8. Vantagens e desvantagens da ativação física.

Vantagens	Desvantagens
Não incorpora impurezas do agente ativador	São necessárias 2 etapas
O processo não é corrosivo	Maiores temperaturas de ativação
Não é necessária uma etapa de lavagem	Menor controle da porosidade
Menor custo	

Fonte: referência [6].

3.8.2. Ativação química

Na ativação química, é comum que os processos de carbonização e ativação aconteçam simultaneamente, ou seja, o precursor é misturado com o agente ativador ($ZnCl_2$, H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , $NaOH$, KOH etc.), então essa mistura é carbonizada e depois lavada para remoção dos ativadores [6]. As reações que envolvem a ativação química dependem do reagente empregado, entretanto, a maioria dos agentes ativadores catalisam reações que previnem a gaseificação do carbono, aumentando a porosidade pela eliminação dos heteroátomos [47].

A impregnação do agente ativador é feita geralmente com o precursor moído e seco para que o contato entre os dois seja eficiente. Muitas vezes a impregnação é feita em água com tempo suficiente para que o ativador tenha acesso à porosidade natural do precursor. No caso dos precursores lignocelulósicos, durante a impregnação os biopolímeros que o compõe começam a degradar devido majoritariamente a reações de hidrólise catalisadas pelo baixo pH da solução do agente ativador [47]. Uma vez que o processo de impregnação termina, é feita a carbonização do material em atmosfera inerte a temperaturas de 400 a 800 °C [6].

A ativação de precursores lignocelulósicos os mais comuns são o cloreto de zinco ($ZnCl_2$), o ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxidos de metais alcalinos.

A Tabela 9 mostra as vantagens e desvantagens da ativação química de precursores lignocelulósicos.

Tabela 9. Vantagens de desvantagens da ativação química.

Vantagens	Desvantagens
Feito em apenas 1 etapa	Corrosividade do processo
Tempos menores de ativação	Maior número de operações unitárias
Temperaturas menores de pirólise	Presença de impurezas inorgânicas
Melhor controle da textura	Mais caro
Maior rendimento	
Maior área superficial dos carvões	
Microporosidade bem desenvolvida	
Diminuição do conteúdo mineral (cinzas)	

Fonte: referência [6].

Neste trabalho foram utilizados três processos de ativação química: por hidróxido de potássio, por ácido fosfórico e por óxido de ferro (III).

3.8.3. Ácido fosfórico

O ácido fosfórico tem sido usado em grande volume para a produção de carvão ativado devido a vantagens como facilidade de reciclagem, baixo consumo energético e alto rendimento em carvão [6]. A ativação de materiais lignocelulósicos por H_3PO_4 resulta em materiais porosos com predominância de micro e mesoporos [51].

O ácido fosfórico tem duas funções na preparação de carvões ativados:

- Catalisador ácido na quebra de ligações, hidrólise, desidratação e condensação, acompanhado de reações de crosslink (ligação cruzada) entre o ácido fosfórico e os biopolímeros;
- “Ocupador de volume”, pois os espaços ocupados pelo ácido no interior do precursor vão virar microporos após a carbonização e lavagem do carvão produzido.

O contato de H_3PO_4 com materiais lignocelulósicos promove reações a baixas temperaturas (a partir de 10 até 150 °C), quebrando as cadeias poliméricas das 3 macromoléculas (hemicelulose, celulose e lignina), gerando moléculas de menor peso molecular e liberando CO_2 , CO e CH_4 [52]. Essas quebras fazem com que as moléculas geradas, por serem menores, se volatilizem com maior facilidade, diminuindo, principalmente, a temperatura de decomposição da hemicelulose e da celulose que compõe o material [40].

Em temperaturas entre 150 e 450 °C, as quebras das cadeias diminuem e o ácido fosfórico começa a reagir com as moléculas menores geradas anteriormente, formando ligações cruzadas (*cross-links*) [53][54].

Em temperaturas acima de 450 °C as ligações cruzadas começam a ser desfeitas e o H_3PO_4 começa a ser liberado novamente [53] e, a partir dessa temperatura, ele começa a desidratar até virar P_4O_{10} que, por sua vez, reage com o carbono em uma reação de redução gerando P_4O_6 e CO_2 , até temperatura de 700 °C. Entre 700 e 800 °C tanto o P_4O_{10} quanto o P_4O_6 podem reagir com o carvão gerando H_3P (gasoso), CO_2 e CO [55].

Matinde et al. [56] fez estudos sobre a gaseificação de fósforo em reduções carbotérmicas e verificou que entre 620 e 830 °C (com um máximo de geração a 740 °C) o P_2O_5 reage com o carbono gerando PO_2 (gasoso), e entre 740 e 940 °C (com um máximo de geração a 840 °C) o P_2O_5 reage com o carbono gerando PO (gasoso). E em ambas as reações gerando uma mistura de CO e CO_2 .

O processo de carbonização de precursores carbonáceos impregnados com ácido fosfórico não só aumenta a porosidade dos carvões produzidos, como leva à incorporação de compostos de fósforo em sua estrutura [57]. Essa incorporação leva a mudanças no perfil de cargas da superfície do carvão ativado. Cargas essas que fazem com que os carvões ativados por H_3PO_4 tenham caráter ácido e que são dependentes da temperatura de ativação [58][59]. Esse caráter ácido da superfície dos carvões ativados por H_3PO_4 são importantes para a adsorção (quimisorção) de cátions em solução, por exemplo [59].

3.8.4. Hidróxido de potássio

Enquanto o ácido fosfórico atua principalmente como um agente desidratante de precursores lignocelulósicos, o hidróxido de potássio (KOH) atua com um agente oxidante, consumindo principalmente o carbono que, por reações redox sucessivas, forma hidrogênio (H_2), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) e potássio (K) [55]. Essas reações acontecem principalmente por intermediários gasosos [5].

Os carvões ativados por KOH geram uma microporosidade muito desenvolvida, especialmente composta de microporosidade estreita ($< 1\text{nm}$), chegando a atingir valores de área superficial superiores a $3000\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [55].

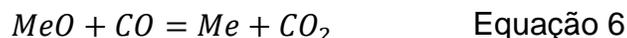
Como o KOH não reage com materiais lignocelulósicos a baixa temperatura, a pirólise do precursor não é afetada e as reações redox só começam a partir de 700 °C [5].

Devido à grande porosidade gerada pela ativação de materiais carbonosos por KOH , os carvões ativados por esse agente ativador são os ideais para o uso em armazenamento de hidrogênio (H_2). Um dos grandes desafios para o armazenamento de H_2 é a sua baixa densidade e a necessidade de altas pressões para sua compressão [60]. E materiais nos quais o hidrogênio pode adsorver (fisicamente), aumenta significativamente sua

densidade sob condições (pressões) mais seguras. As pesquisas relacionadas ao armazenamento de hidrogênio em carvões ativados mostram que a microporosidade estreita (<1 nm) é característica mais importante para esse tipo de aplicação [61][62].

3.8.5. Ativação por redução carbotérmica de óxido de ferro (III)

Redução carbotérmica é um método de obtenção de metais a partir de seus respectivos óxidos por reação com carbono. É o principal processo para obtenção de ferro, utilizado e aprimorado desde a antiguidade, onde o carbono (carvão vegetal ou coque) reage com o óxido de ferro, produzindo ferro metálico. As reações que envolvem o processo de redução por carbono e monóxido de carbono são governadas por equilíbrios químicos e cinética das reações [50]. Se carbono sólido estiver presente na mistura, as reações são do tipo:



Essas reações acontecem simultaneamente e um equilíbrio entre o óxido, o metal e o carbono é estabelecido.

No caso da ativação por redução carbotérmica, que também pode ser considerada uma ativação química, o objetivo não é o metal reduzido, mas a porosidade deixada pela reação de redução do metal pelo consumo do carbono. Para esse processo os reagentes, óxido metálico e carbono, devem estar em partículas pequenas e intimamente ligados. No caso da hematita (Fe_2O_3), a reação global é a seguinte [63]:



Os valores de p , u e v dependem das condições de equilíbrio termodinâmico e das velocidades de reação de redução do ferro e gaseificação do carbono.

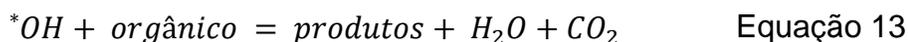
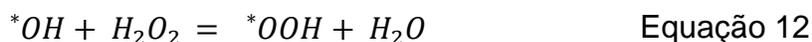
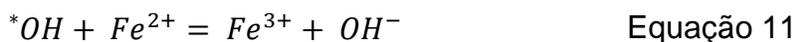
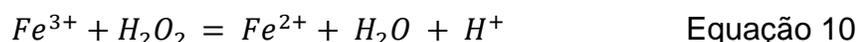
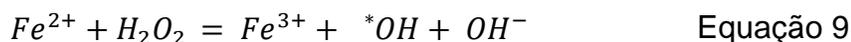
Na metalurgia extrativa, esse tipo de redução carbotérmica, em que os reagentes estão aglomerados num só produto, é também chamado de autorredução. No caso da fabricação de aço, o grande problema enfrentado por esse tipo de processo é a baixa

resistência mecânica a altas temperaturas, que resulta em degradação do aglomerado durante o processo de redução [64]. Na fabricação de carvão ativado, a integridade física do produto também é um fator determinante para a escolha de um processo. Portanto, a escolha do precursor e do tipo de aglomeração são essenciais ao processo.

Não há estudos que utilizam óxidos de ferro para a produção de carvões ativados, porém, outros óxidos metálicos podem ser utilizados para esse tipo de ativação. Por exemplo, Lam et.al. [65] ativou tecido de algodão por redução carbotérmica de óxido de zinco. Os autores revestiram o tecido com óxido de zinco por deposição de camadas atômicas (do inglês *Atomic Layer Deposition*, ALD) e então carbonizaram até 1000 °C. Foi constatado que a criação de poros no precursor se deu por via química (redução do zinco por carbono) e mecânica (saída dos gases CO e Zn). O aumento em área superficial em relação ao tecido carbonizado sem ZnO foi de 10 vezes.

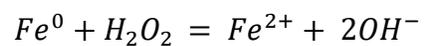
Neste trabalho, os carvões produzidos com Fe₂O₃ foram testados como catalisador para o processo Fenton.

O processo Fenton é, basicamente, a produção de radicais hidroxilas pela reação de íons de ferro e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) [66]. Essas hidroxilas reagem com compostos orgânicos decompondo-os, conforme a sequência de reações abaixo [67]:



Os íons de ferro catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio, gerando os radicais hidroxila (*OH) que decompõe os compostos orgânicos.

No caso deste trabalho, o ferro que catalisa a reação está inicialmente com valência zero (Fe⁰), portanto a reação inicia segundo a reação abaixo [66]:



Equação 14

E então segue a sequência descrita anteriormente.

O processo Fenton que utiliza reagentes em dissolução é chamado de processo Fenton homogêneo e carrega algumas desvantagens, como a produção de uma lama rica em ferro [66]. Então, pesquisas se direcionaram para a produção de catalisadores sólidos, em que as fontes de ferro estão no estado sólido. Nesse caso, o processo é chamado processo Fenton heterogêneo [66], e as reações são na superfície do catalisador e, portanto, as características superficiais (porosidade, área superficial) são importantes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Precursores - resíduos de coco verde

As matérias primas foram obtidas a partir de cocos verdes doados pela Estação Experimental de Citricultura de Bebedouro - SP. Os cocos foram provenientes de cultivares de Coqueiro Anão Verde de Jequi plantados no ano de 1987, mostrados na Figura 4. Os cocos foram colhidos no dia 04 de março de 2018 em um ponto de maturação no qual estavam ideais para o consumo de sua água, conforme exemplar mostrado na Figura 5. Os resíduos utilizados foram a fibra e a casca dos cocos.

Figura 4. Cultivares de Coqueiro Anão Verde de Jequi.



Fonte: Autor.

Figura 5. Coco verde colhido dos cultivares de Coqueiro Anão Verde de Jequi.



Fonte: Autor.

4.1.2. Agentes ativadores

Foram utilizados três agentes ativadores neste trabalho: hidróxido de potássio, ácido fosfórico e hematita (Fe_2O_3 , 93,4 % em peso).

4.1.3. Outros materiais

- Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), utilizado para a titulação complexiométrica de íons de cobre em solução;
- Cloreto de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pureza mínima 99 %), utilizado nos testes de adsorção de íons de cobre em solução;
- Carvão ativado comercial S1030 (de Silcarbon Aktykohle GmbH, Kirchhundem, Alemanha), utilizado nos testes de adsorção de íons de cobre.

4.2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Foram preparadas 3 séries de carvões ativados, diferenciados principalmente pelo tipo de ativador utilizado, que foram hidróxido de potássio, ácido fosfórico e hematita.

4.2.1. Preparação prévia dos resíduos de coco verde

Os cocos verdes foram abertos e, separados e classificados em água, polpa, fibra (epicarpo e mesocarpo) e casca (endocarpo). Para evitar que as amostras secassem, todas as partes foram pesadas 2 dias depois da colheita dos frutos.

Para determinação da umidade da fibra e da casca, amostras de cada uma delas foram secas em estufa a 110 °C e tiveram seus pesos acompanhados por até 37 dias, quando já não havia mais perda de massa.

Após a secagem, tanto a fibra quanto a casca passaram por um moinho de facas para diminuição de tamanho de partícula.

4.2.2. Ativação por hidróxido de potássio (KOH)

As amostras de fibra e casca foram previamente carbonizadas em um forno de resistências elétricas sob atmosfera de argônio a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 700 °C com um tempo de patamar de 1 hora e resfriados dentro do forno ainda sob atmosfera de argônio. O forno utilizado na carbonização e ativação está mostrado na Figura 6.

Figura 6. Forno utilizado na carbonização, ativação por KOH e ativação por Fe₂O₃.



Fonte: Autor.

Foram preparadas 8 amostras variando os seguintes parâmetros:

- Tipo de precursor: fibra e casca de coco verde carbonizadas;
- Proporção em massa de KOH-precursor: um para um (1:1) e quatro para um (4:1);
- Temperatura de ativação: 700 e 800 °C (ambos a uma taxa de 10 °C/min e patamar de temperatura de 1 hora).

A homogeneização foi feita por agitação mecânica dos pós (precursor e ativador) até que todo hidróxido de potássio em pó estivesse aparentemente disperso no precursor.

A ativação foi feita em forno elétrico tubular sob atmosfera de argônio. Após a ativação as amostras foram neutralizadas com ácido clorídrico (HCl 1M) e depois lavadas com água destilada. As amostras foram lavadas utilizando um soxhlet, conforme Figura 7, até que a água da lavagem estivesse com uma condutividade menor que 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (pHmetro/conduvímetero modelo MPC227, Mettler Toledo). Depois da etapa de lavagem a amostra foi seca em estufa a 110 °C por 12 horas.

Figura 7. Soxhlet utilizado para a lavagem dos carvões ativados por KOH e H_3PO_4 .



Fonte: Autor.

4.2.3. Ativação por ácido fosfórico (H_3PO_4)

Apenas amostras de fibra foram ativadas por ácido fosfórico.

A impregnação do ácido fosfórico na fibra de coco foi feita por via úmida, utilizando uma adaptação do método chamado impregnação a umidade incipiente (*incipient wetness impregnation*) [68], que consiste em impregnar uma solução em determinada quantidade de um sólido até que todos os poros dele sejam preenchidos, sem excesso de solução. Para determinar a umidade incipiente da fibra de coco, foi utilizado o mesmo procedimento descrito em Suárez-García et.al. em seus trabalhos [69][40][51], em que o material estudado foi a polpa de maçã, que assim como a fibra de coco, é um sólido vegetal e não um sólido poroso e, portanto, em contato com uma solução aquosa, incha. O procedimento utilizado neste trabalho foi:

- Utilizando uma pipeta graduada de até 5 ml, eram adicionados gradualmente volumes de 0,05 ml de água destilada em 1 g de fibra seca moída enquanto o sólido era misturado, até a formação de uma película de água, evidência da saturação da fibra. A umidade incipiente da fibra de coco foi de 1,8 ml/g.

As quantidades de ácido fosfórico utilizadas neste trabalho foram de 25, 75 e 125 % em massa em relação a massa do precursor. O ácido fosfórico foi impregnado por via úmida e, para isso, uma solução de 85 % em massa de ácido fosfórico foi diluída na quantidade de água destilada necessária para alcançar a umidade incipiente da fibra de coco. As massas iniciais do precursor foram de aproximadamente 5,8 g. Após a preparação das soluções de ácido fosfórico e a pesagem do precursor, os dois foram postos em contato e misturados até completa homogeneização.

Após a impregnação, a amostra contendo a fibra de coco e o ácido fosfórico foi seca em uma estufa a 110 °C por 4 horas.

As carbonizações/ativações foram feitas em forno elétrico tubular, conforme **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, sob atmosfera de argônio em temperaturas de 550, 750 e 950 °C partindo de temperatura ambiente a uma taxa de 10 °C/min e, após atingir a temperatura desejada, foram mantidas nesse patamar por 1 hora. As amostras foram resfriadas dentro do forno sob atmosfera de argônio até atingir temperatura ambiente.

Figura 8. Forno utilizado na ativação por H_3PO_4 .



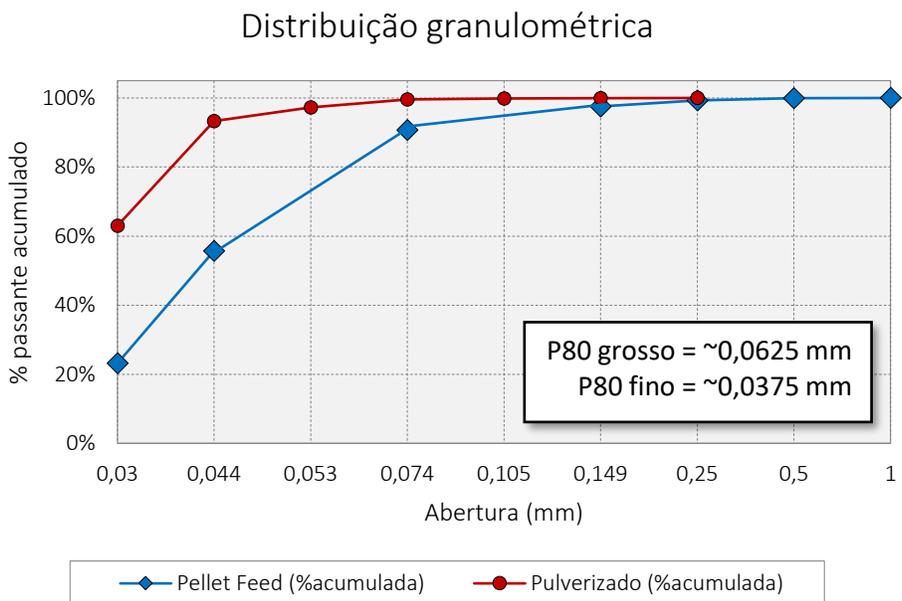
Fonte: Autor.

Após a carbonização, as amostras foram lavadas com água destilada utilizando um soxhlet, conforme Figura 7, até que a água da lavagem atingisse uma condutividade abaixo de 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Então as amostras foram secas em estufa a 110 °C por 12 horas.

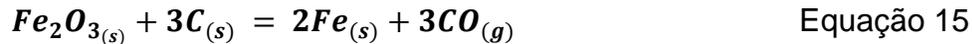
4.2.4. Ativação por hematita (Fe_2O_3)

Foram ativadas amostras da fibra e da casca do coco separadamente. A fibra e a casca foram moídas em um moinho de facas. Após a moagem em moinho de facas, a fibra já saía com uma granulometria apropriada (< 0,25 mm) para a produção dos pellets com o minério de ferro. A casca passou por mais uma etapa de moagem em um moinho rotativo de impacto cruzado (Retsch SK1). Foram testadas duas granulometrias de minério de ferro diferentes, uma grossa (tal qual a utilizada para a produção de pelotas de minério de ferro, chamada de *pellet feed*) e uma fina (o mesmo minério, moído em moinho de discos). A distribuição granulométrica está mostrada na Figura 9, e foi realizada por peneiramento.

Figura 9. Distribuição granulométrica do minério de ferro grosso e fino.



O minério de ferro grosso tem um P80 de 0,0625 mm, ou seja, 80 % de suas partículas têm tamanho menor que 0,0625. E o minério de ferro fino tem um P80 de 0,0375 mm. As composições foram calculadas em função de quanto do carbono fixo do precursor reage (teoricamente) na reação de redução da hematita por carbono, conforme Equação 15.



Para a fibra, foram produzidas misturas em que o consumo de carbono fixo do precursor na reação de redução foi de 22, 44 e 66 %.

Para as misturas de fibra e minério de ferro (tanto o minério grosso quanto o minério fino), as proporções em massa foram:

- Composição F22Fe: 22,4 % de minério de ferro e 77,6 % de fibra de coco;
- Composição F44Fe: 36,6 % de minério de ferro e 63,4 % de fibra de coco;
- Composição F66Fe: 46,4 % de minério de ferro e 53,6 % de fibra de coco (composição feita apenas com o minério de ferro fino);

Para a casca, foram produzidas misturas onde o consumo de carbono fixo do precursor na reação de redução foi de 24, 48 e 72 %.

Para as misturas de casca e minério de ferro (grosso e fino), as proporções em massa foram:

- Composição CascaFe24: 18,5 % de minério de ferro e 81,5 % de casca de coco;
- Composição CascaFe48: 31,3 % de minério de ferro e 68,7 % de casca de coco;
- Composição CascaFe72: 40,6 % de minério de ferro e 59,4 % de casca de coco;

Às composições F22Fe (com minério grosso e fino) e F44Fe (com minério grosso e fino) foi adicionada água destilada em uma proporção de 1:1 de massa seca da mistura (fibra + minério de ferro) e água. Essas composições foram peletizadas em uma extrusora manual com baixa capacidade de compactação e, portanto, foi necessária a adição de água destilada para dar liga à mistura. Após a peletização as amostras foram secas em estufa a 110 °C. A composição fibraFe66 foi peletizada a seco em uma peletizadora automática.

Todas as composições contendo a casca foram peletizadas a seco em peletizadora automática.

As carbonizações foram realizadas em forno elétrico tubular, conforme Figura 6, sob atmosfera de argônio, partindo de temperatura ambiente a uma taxa de 10 °C/min até 950 °C, onde ficaram por 1 hora nessa temperatura e depois foram resfriadas dentro do próprio forno até temperatura ambiente.

Para verificar as características de porosidade dos carvões produzidos, parte das amostras foi colocada em uma solução de ácido clorídrico (HCl) de concentração 1 M para a dissolução do ferro presente. As quantidades de HCl utilizadas eram mais que as necessárias para a total dissolução do ferro presente nas amostras. Foram utilizadas quantidades de amostra suficientes para que ao final da dissolução, restassem ao menos aproximadamente 1 g de carvão. Após a dissolução, as amostras foram lavadas com água destilada utilizando um soxhlet até que a água da lavagem atingisse uma condutividade abaixo de 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Então as amostras foram secas em estufa a 110 °C por 12 horas.

4.2.5. Nomenclatura dos carvões ativados

Os nomes das amostras e suas respectivas características estão listadas na Tabela 10.

Tabela 10. Nomenclatura dos carvões ativados e suas condições de ativação.

Nome	Precursor	Ativador	Proporção Ativador:Precursor	Temperatura de ativação (°C)
FKOH700_1:1	fibra	KOH	1:1	700
FKOH800_1:1	fibra	KOH	1:1	800
FKOH700_4:1	fibra	KOH	4:1	700
FKOH800_4:1	fibra	KOH	4:1	800
CKOH700_1:1	casca	KOH	1:1	700
CKOH800_1:1	casca	KOH	1:1	800
CKOH700_4:1	casca	KOH	4:1	700
CKOH800_4:1	casca	KOH	4:1	800
25550	fibra	H ₃ PO ₄	0,25:1	550
25750	fibra	H ₃ PO ₄	0,25:1	750
25950	fibra	H ₃ PO ₄	0,25:1	950
75550	fibra	H ₃ PO ₄	0,75:1	550
75750	fibra	H ₃ PO ₄	0,75:1	750
75950	fibra	H ₃ PO ₄	0,75:1	950
125550	fibra	H ₃ PO ₄	1,25:1	550
125750	fibra	H ₃ PO ₄	1,25:1	750
125950	fibra	H ₃ PO ₄	1,25:1	950
F22FeG950	fibra	Fe ₂ O ₃ Grosso	22,4:77,6	950
F22FeF950	fibra	Fe ₂ O ₃ Fino	22,4:77,6	950
F44FeG950	fibra	Fe ₂ O ₃ Grosso	36,6:63,4	950
F44FeF950	fibra	Fe ₂ O ₃ Fino	36,6:63,4	950
F66FeF950	fibra	Fe ₂ O ₃ Fino	46,4:53,6	950
C24FeG950	casca	Fe ₂ O ₃ Grosso	18,5:81,5	950
C24FeF950	casca	Fe ₂ O ₃ Fino	18,5:81,5	950
C48FeG950	casca	Fe ₂ O ₃ Grosso	31,3:68,7	950
C48FeF950	casca	Fe ₂ O ₃ Fino	31,3:68,7	950
C72FeF950	casca	Fe ₂ O ₃ Fino	40,6:59,4	950

Fonte: Autor.

Os nomes dos carvões ativados com KOH seguiram o seguinte padrão de codificação:

- A primeira letra corresponde ao precursor, “F” para fibra e “C” para casca;
- As próximas três letras correspondem ao ativador KOH;
- Os próximos três números correspondem à temperatura de ativação, 700 °C ou 800 °C;
- Após o traço, a proporção entre ativador e precursor, 4:1 ou 1:1.

Os nomes dos carvões ativados com H₃PO₄ seguiram o seguinte padrão de codificação:

- Os últimos três números correspondem à temperatura de ativação, de 550 °C, 750 °C ou 950 °C;
- Os primeiros números correspondem à quantidade de ativador em relação ao precursor, 25 %, 75 % ou 125 %.

Os nomes dos carvões ativados com Fe₂O₃ seguiram o seguinte padrão de codificação:

- A primeira letra corresponde ao precursor, “F” para fibra e “C” para casca;
- Os seguintes dois números correspondem ao consumo de carbono fixo do precursor;
- As três seguintes letras correspondem ao tipo de ativador, “FeG” para Fe₂O₃ grosso e “FeF” para Fe₂O₃ fino;
- Os últimos três números correspondem à temperatura de ativação, 950 °C.

4.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1. Análise imediata

A análise imediata é um conjunto de métodos para determinar a umidade, a quantidade de material volátil, a quantidade de cinzas e a quantidade de carbono fixo de um material carbonoso. A quantidade de carbono fixo é uma medida indireta, calculada em função das outras quantidades. É uma análise muito comum feita em carvões [70].

- **Umidade:** é a medida da quantidade de água livre na amostra. Ela é calculada a partir da perda de massa depois que a amostra é submetida a temperaturas de aproximadamente 110 °C [71]. O cálculo é feito da seguinte forma:

$$\% \text{ Umidade} = \frac{m_i - m_{110}}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

Onde, m_i é a massa inicial e m_{110} é a massa depois do tratamento térmico a 110 °C.

- **Material volátil:** é a quantidade de produtos gasosos, excluindo a água, que são produzidos ao aquecer a amostra até 950 °C [72] em atmosfera inerte. O cálculo é feito da seguinte forma:

$$\% \text{ Material Volátil} = \frac{m_i - m_{950}}{m_i} \times 100 - \% \text{ Umidade} \quad \text{Equação 17}$$

Onde, m_i é a massa inicial e m_{950} é a massa depois do tratamento térmico a 950 °C.

- **Cinzas:** é a quantidade residual do carvão após sua queima completa ao ar a 950 °C [73]. O cálculo é feito da seguinte forma:

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{m_{\text{cinzas}}}{m_i} \times 100 \quad \text{Equação 18}$$

Onde, m_i é a massa inicial e m_{cinzas} é a massa do resíduo sólido após a queima do carvão a 950 °C.

- **Carbono fixo:** é a quantidade de carbono que há na amostra. É calculada pela diferença entre a soma das porcentagens de umidade, material volátil e cinzas e 100 [70]. O cálculo é feito da seguinte forma:

$$\% \text{ Carbono Fixo} = 100 - (\% \text{ Umidade} + \% \text{ Material Volátil} + \% \text{ Cinzas}) \quad \text{Equação 19}$$

A determinação da umidade e das cinzas foi feita em um equipamento LECO TGA-701 e a determinação dos voláteis em uma mufla elétrica.

4.3.2. Análise elementar

A análise elementar foi feita para determinar os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio dos precursores.

Para a análise elementar foram utilizadas 2 normas distintas:

- ASTM D5373 [74]: para a determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Esses elementos são determinados em um único procedimento instrumental usando um forno que opera a temperaturas na faixa de 900 a 1050 °C. Esses elementos são quantificados ao convertê-los em CO₂, H₂O e NO_x após a combustão da amostra em atmosfera de oxigênio. Produtos de combustão que podem interferir na análise do gás são removidos. Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são reduzidos a N₂ antes da detecção. Então o dióxido de carbono, o vapor d'água e o gás nitrogênio são determinados. Neste trabalho a determinação desses elementos foi feita em um equipamento LECO CHN2000;

- ASTM D4239 [75]: para a determinação de enxofre.

A amostra é queimada em um forno tubular em temperatura mínima de 1350 °C, o enxofre e os compostos de enxofre da amostra são decompostos e oxidados quase exclusivamente em dióxido de enxofre (SO₂). Umidade e particulados são removidos do gás por filtros. O gás passa por uma célula onde o dióxido de enxofre é medido por um detector de adsorção de infravermelho. Neste trabalho a determinação de enxofre foi feita em um equipamento LECO S632.

A determinação de oxigênio não seguiu uma norma específica. Ela foi realizada em um equipamento LECO TruSpec Micro-O. De acordo com o fabricante, a amostra é colocada em um forno de pirólise de alta temperatura e o oxigênio liberado durante a pirólise reage com um ambiente rico em carbono para formar monóxido de carbono (CO). O CO é removido do forno e convertido em dióxido de carbono, que então é mensurado por um detector de infravermelho.

4.3.3. Termogravimetria

A termogravimetria é um tipo de análise térmica que determina variações de massa em função da temperatura. A atmosfera desse tipo de ensaio é controlada e o gás utilizado pode ser escolhido.

As análises termogravimétricas foram feitas para os precursores (fibra e casca) e para as amostras ativadas com hematita e ácido fosfórico. As termogravimetrias dos precursores e das amostras ativadas por H_3PO_4 foram feitas em atmosfera de argônio partindo de temperatura ambiente com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $950\text{ }^\circ\text{C}$, em que permaneceram nessa temperatura por 30 minutos. As termogravimetrias das amostras ativadas por Fe_2O_3 foram feitas em atmosfera de argônio partindo de temperatura ambiente com uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $1050\text{ }^\circ\text{C}$, onde permaneceram nessa temperatura por 5 minutos.

O cadinho de quartzo onde foi colocada a amostra tinha aproximadamente 5 mm de diâmetro e 7 mm de altura. As amostras tinham entre 30 e 130 mg.

4.3.4. Adsorção física de gases

A técnica de adsorção de gás fornece informações de superfície específica e porosidade a partir da quantidade de gás adsorvido na superfície do carvão ativado em função da pressão do gás e da temperatura. A porosimetria por injeção de mercúrio e a adsorção de gás são técnicas complementares, já que a primeira mede macro e mesoporos, e a segunda mede meso e microporos [1].

De acordo com a IUPAC [7], adsorção é definida como o enriquecimento de moléculas, átomos ou íons nas vizinhanças de uma interface. O material adsorvido é chamado de adsorbato, e o material onde o adsorbato se adsorve é o adsorvente.

A adsorção pode ser física (fisissorção) ou química (quimissorção) [7]. A fisissorção é um fenômeno geral, que acontece quando um gás adsorvível (adsorbato) é colocado em contato com a superfície de um sólido (adsorvente). A ligação entre eles se dá por forças intermoleculares que são função das propriedades de cada adsorbato e cada adsorvente. Na quimissorção as forças intermoleculares entre o adsorbato e o adsorvente formam ligações químicas.

A contraparte da adsorção é a dessorção, em que a quantidade adsorvida diminui progressivamente. Em um gráfico de adsorção-dessorção, quando as curvas de adsorção não coincidem com a dessorção, há o que se chama de histerese de adsorção. A superfície de adsorventes porosos pode ser subdividida entre superfície externa e superfície interna. Mas elas podem ter dois significados distintos. No caso geral, a superfície externa é definida como a superfície fora dos poros e a interna é a superfície de todas as paredes dos poros. No caso específico para materiais com microporosidade, a definição de superfície externa é toda superfície, exceto a superfície dos microporos. Mas independente da definição escolhida, há que levar em conta o método da obtenção dessas informações (que são dependentes do tamanho e das dimensões da molécula do adsorbato) e do tamanho e forma dos poros presentes.

De acordo com a IUPAC, os poros podem ser classificados como:

- Macroporos: poros com larguras que excedam 50 nm;
- Mesoporos: poros com larguras entre 2 e 50 nm;
- Microporos: poros com larguras menores que 2 nm.

O termo nanoporo engloba as três categorias de poros citadas anteriormente, não excedendo os 100 nm.

A determinação das isotermas de fisissorção podem ser obtidas por dois tipos de equipamentos: (i) que mede a quantidade de gás que é removido da fase gasosa pela variação da pressão em um volume conhecido (métodos manométricos); e (ii) que mede diretamente a quantidade de gás adsorvida (método gravimétrico medido pela variação de peso do adsorvente).

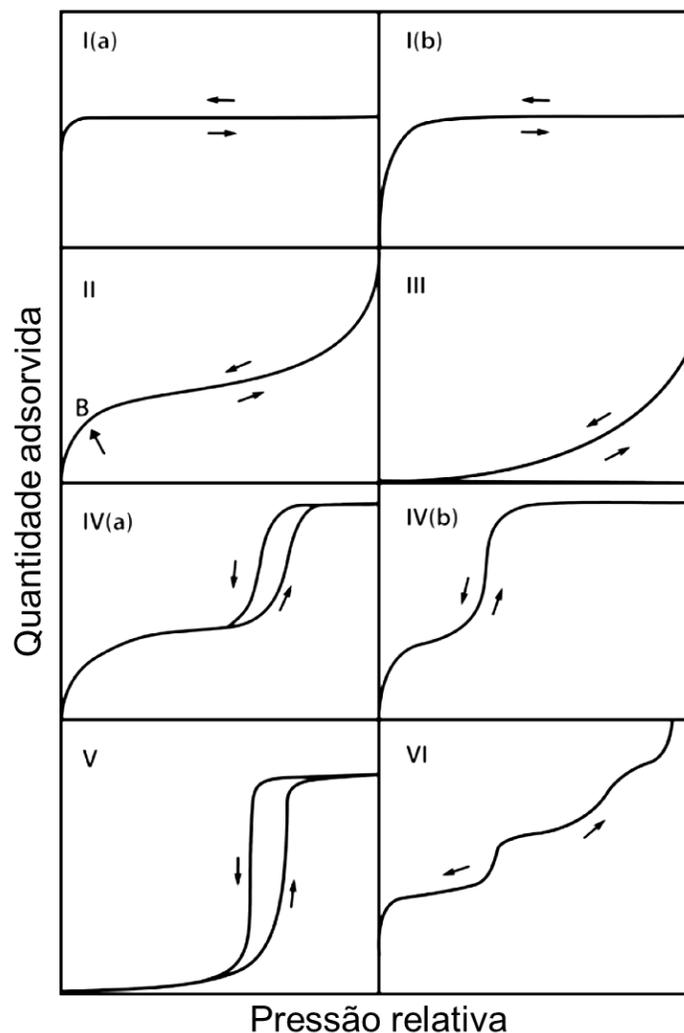
O método manométrico é o mais utilizado para a caracterização da porosidade de materiais, e os adsorbatos mais utilizados nitrogênio, argônio e kriptônio a temperaturas criogênicas (77 e 87 K, as temperaturas de ebulição do nitrogênio e argônio, respectivamente).

Para a análise de tamanho de poros de materiais nanoporosos é necessário que o equipamento seja capaz de alcançar pressões muito baixas, da ordem de 1 Pa. No caso de nitrogênio ou argônio, a adsorção feita em suas temperaturas de ebulição é realizada em pressões relativas de $10^{-7} \leq p/p_0 \leq 1$, em que p é a pressão do gás no equilíbrio e p_0 é a pressão de saturação (ou pressão de vapor) do gás.

As isotermas de fisissorção são geralmente representadas por quantidade adsorvida (mol.g^{-1} ou $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) em função da pressão de equilíbrio relativa (p/p_0).

De acordo com uma antiga recomendação da IUPAC de 1985 [76], as isotermas de fisissorção eram agrupadas em 6 tipos. Passados 30 anos, foram identificados novos padrões de isotermas, mostradas na Figura 10.

Figura 10. Classificação das isotermas de fisissorção.



Fonte: Adaptado de Thommes et al. [7].

- Isoterma tipo I: é característica de sólidos microporosos com relativamente baixa superfície externa (carvões ativados, peneiras moleculares de zeólitas e alguns tipos de óxidos porosos). A alta taxa de adsorção em baixas pressões relativas é

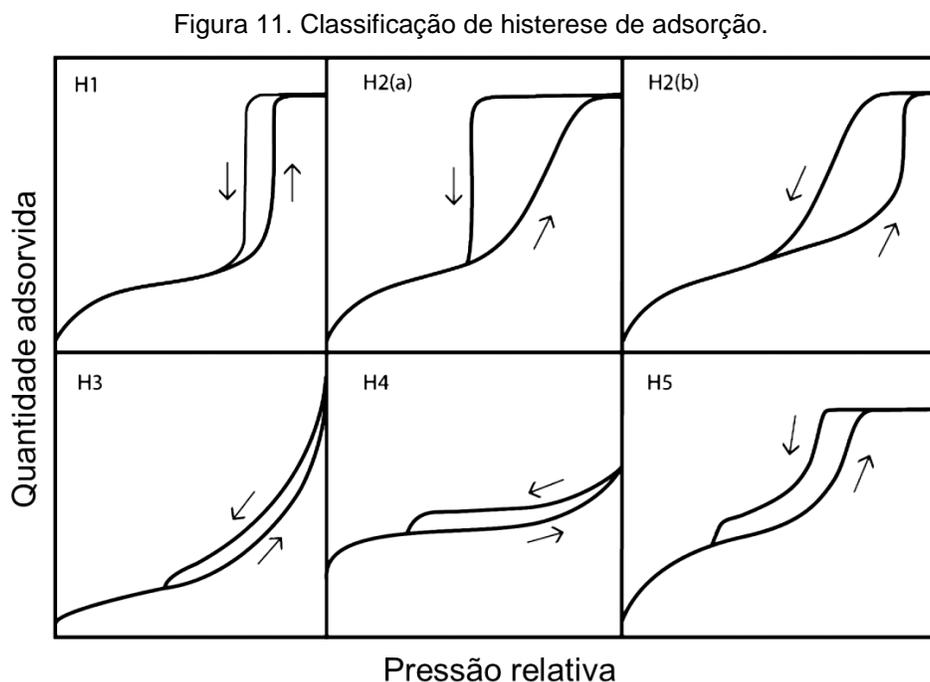
devido a alta interação entre adsorbato e adsorvente nos microporos estreitos (microporos de dimensões moleculares). Para a adsorção de nitrogênio e argônio a 77 K e 87 K, respectivamente, a isoterma tipo I(a) aparece em materiais microporosos constituídos principalmente de microporos estreitos, de largura $< \sim 1$ nm); a isoterma tipo I(b) é encontrada em materiais com uma distribuição de tamanho de poros mais abrangente, incluindo microporos mais largos e também mesoporos ($< \sim 2,5$ nm).

- Isoterma tipo II: é característica da fisissorção da maioria de gases em sólidos não porosos ou de adsorventes macroporosos. O formato da curva é resultado da adsorção irrestrita de monocamada-multicamada até altas pressões relativas. Se o cotovelo do gráfico é acentuado, ponto B, ele corresponde a completude da monocamada. Se essa curvatura é mais gradual, isso é uma indicação de uma sobreposição da monocamada pela adsorção da multicamada.
- Isoterma tipo III: é característica de sólidos não porosos ou macroporosos. Nela não há ponto B, e, portanto, não há a formação de uma monocamada identificável. As interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas estão agrupadas em regiões mais favoráveis da superfície do material.
- Isoterma tipo IV: é característica de adsorventes mesoporosos (géis de óxidos, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas). O comportamento da adsorção nos mesoporos é determinada pelas interações adsorvente-adsorbato e pelas interações entre as moléculas em seu estado condensado. Nesse caso, a adsorção inicial da monocamada-multicamada nas paredes dos mesoporos, similar ao que acontece com o tipo II, é seguida por condensação nos poros. Condensação nos poros é um fenômeno onde o gás condensa, como se em fase líquida, em um poro a uma pressão menor que a pressão de saturação do líquido. Outra característica da isoterma tipo IV é o platô final de saturação. No caso da isoterma tipo IV(a), condensação capilar é acompanhada pela histerese. Isso ocorre quando a largura do poro excede uma largura crítica, que depende da temperatura e do sistema de adsorção (para adsorção de nitrogênio a 77 K e argônio a 87 K, a histerese acontece para poros mais largos que 4 nm). Para adsorventes com mesoporos de largura menor, é

observada a isoterma tipo IV(b). Isotermas tipo IV(b) também são observadas para materiais com mesoporos cônicos e cilíndricos fechados.

- Isoterma tipo V: é característica de adsorção feita com água em adsorventes hidrofóbicos microporosos e mesoporosos. Em baixas pressões relativas, a isoterma tipo V é semelhante à isoterma tipo III, o que é atribuído às interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas. Em altas pressões relativas, agrupamento molecular são seguidas de preenchimento de poros.
- Isoterma tipo VI: é característica de adsorção de argônio ou criptônio a baixas temperaturas em negros de fumo grafitizado. Ela é a representação de uma adsorção camada-por-camada de uma superfície não porosa altamente uniforme. Cada degrau representa a capacidade de cada camada adsorvida, enquanto a “nitidez” de cada degrau depende do sistema e da temperatura.

A Figura 11 mostra os diferentes tipos de histereses que podem ocorrer nas isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Thommes et al. [7].

Histereses aparecem nas isotermas de fisissorção no intervalo de multicamada, e são geralmente associadas com condensação capilar [7]. Elas podem ser atribuídas à metaestabilidade da adsorção e/ou a efeitos de rede.

A metaestabilidade ocorre em poros abertos e se dá por uma condensação atrasada durante a adsorção, onde não há equilíbrio termodinâmico das fases. Enquanto na dessorção, como a evaporação não envolve nucleação, os poros preenchidos com o condensado, como se em fase líquida, alcança o equilíbrio termodinâmico.

Em estruturas de poros mais complexas, a dessorção é geralmente dependente de efeitos de rede e de diversas formas de obstrução de poros. Esses fenômenos ocorrem se poros largos tem acesso à superfície apenas por pescoços estreitos. Os poros largos são preenchidos durante a adsorção e permanecem preenchidos durante a dessorção até que as moléculas são esvaziadas a pressões de vapor menores. Em uma rede de poros, a pressão de vapor da dessorção depende do tamanho e distribuição espacial dos pescoços.

Se o diâmetro do pescoço é menor que um tamanho crítico (aproximadamente 5-6 nm para nitrogênio a 77 K), o mecanismo de dessorção dos poros maiores envolve cavitação (a nucleação e crescimento espontâneo de bolhas de gás em fluidos condensados metaestáveis). A evaporação controlada pelo fenômeno da cavitação ocorre em sílicas micro-mesoporosas, zeólitas mesoporosas, argilas e alguns carvões ativados.

As histereses H1, H2(a), H3 e H4 já haviam sido identificados na classificação de 1985 da IUPAC. Cada um dos seis tipos de histerese está relacionado com características particulares de estrutura de poros e mecanismos de adsorção [7].

- H1: aparece em isotermas de materiais com um intervalo estreito de mesoporos uniformes, por exemplo sílicas moldadas, carbonos mesoporosos etc. Efeitos de rede nesse tipo de histerese são mínimos, e o loop estreito e inclinado é devido a uma condensação atrasada durante a adsorção.
- H2: aparece em isotermas de materiais com estruturas de poros mais complexas, onde efeitos de rede são importantes. Na histerese H2(a), na dessorção, onde a dessorção atinge um máximo, pode ser atribuída ao bloqueio de poros em uma distribuição pequena de tamanho de pescoços de poros ou a evaporação induzida por cavitação. Isso é típico em sílica-géis, vidros porosos e materiais

mesoporosos ordenados. A histerese H2(b) também está associada ao bloqueio de poros, mas a distribuição de tamanho de pescoços de poros é muito maior. Ela foi observada em espumas de sílica mesocelular e algumas sílicas mesoporosas ordenadas depois de tratamento hidrotermal.

- H3: aparece em isotermas de agregados não-rígidos de partículas em formato de placas (alguns tipos de argilas) e também se a rede de poros consiste de macroporos que não estão completamente preenchidos.
- H4: aparece em isotermas de cristais agregados de zeólitas, algumas zeólitas mesoporosas e carvões micro-mesoporosos.
- H5: aparece em materiais com certas estruturas de poros que contém mesoporos abertos e parcialmente bloqueados.

Neste trabalho também foi utilizado dióxido de carbono (CO₂) como adsorbato para a medição de microporosidade estreita ou ultramicroporos (< 1 nm). Adsorção de CO₂ a 273 K pode ser utilizado como um complemento para a adsorção de N₂ a 77 K, pois apresenta duas vantagens: a temperatura é alta o suficiente para evitar problemas de difusão e suas propriedades físicas permitem alcançar pressões relativas baixas sem equipamento complexo [77].

Há diversos modelos teóricos aplicáveis às isotermas de adsorção para a determinação de características dos carvões ativados. Durán-Valle, na compilação editada por Montoya e Petriciolet [1] listou alguns dos modelos mais utilizados:

Tabela 11. Modelos mais usados em isotermas de adsorção.

Modelo	Parâmetro determinado	Referência
Barret, Joyner e Halenda (BJH)	Distribuição de tamanhos de mesoporos	Barret et.al. [78]
Dubinin-Radushkevich (DR) e Dubnin-Astakhov (DA)	Volume de microporos	Dubinin et.al. [79]
Horvath-Kawazoe (HK)	Distribuição de tamanhos de microporos	Horvath e Kawazoe [80]
Teoria do funcional da densidade (do inglês <i>Density Functional Theory</i> , NLDFT ou DFT)	Distribuição de tamanhos de poros	Olivier [81]
Brunauer, Emmett e Teller (BET)	Área superficial	Brunauer et.al. [82]
Langmuir	Área superficial	Langmuir [83]

❖ Caracterização da estrutura porosa

H₃PO₄

As isotermas das amostras de fibra ativadas por H₃PO₄ foram feitas em um equipamento de marca Micromeritics, modelo ASAP 2420. Foi utilizado N₂ a 77 K entre pressões relativas (p/p_0) partindo de 10⁻⁶ até 0,99. As amostras tinham entre 0,7 e 1,1 g (quantidade suficiente para preencher o bulbo de ensaio) e foram desgaseificadas sob vácuo a 150 °C por 18 horas. A área superficial foi calculada a partir do modelo BET, o volume de microporos foi calculado a partir do modelo DR e a distribuição de tamanhos de poros foi calculada a partir do modelo DFT.

KOH

As isotermas das amostras (fibra e casca) ativadas por KOH foram feitas com N₂ e CO₂. As isotermas de N₂ foram feitas em dois equipamentos diferentes. Em ambos os equipamentos, as amostras foram desgaseificadas sob vácuo a 150 °C por 18 horas. As isotermas de N₂ das amostras de fibra ativadas por KOH foram feitas em um equipamento de marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, com o N₂ a 77 K entre pressões relativas (p/p_0) partindo de 10⁻⁶ até 0,99. As amostras tinham entre aproximadamente 80 e 170 mg. As isotermas de N₂ das amostras de casca ativadas por KOH foram feitas em um equipamento de marca Micromeritics, modelo ASAP 2420, com o N₂ a 77 K entre pressões relativas (p/p_0) partindo de 10⁻⁶ até 0,99. As amostras tinham entre aproximadamente 0,45 e 1,41 g (quantidade suficiente para preencher o bulbo de ensaio). A área superficial foi calculada a partir do modelo BET, o volume de microporos foi calculado a partir do modelo DR e a distribuição de tamanhos de poros foi calculada a partir do modelo DFT.

As isotermas de CO₂ foram feitas em um equipamento de marca Quantachrome modelo Autosorb-1. A adsorção de CO₂ foi feita a 273 K entre pressões relativas (p/p_0) partindo de 10⁻⁴ até 10⁻². As amostras tinham entre 70 e 190 mg (quantidade suficiente para preencher o bulbo de ensaio). A partir das isotermas de CO₂, foram calculados o volume da microporosidade a partir do modelo DR e a distribuição de tamanhos de poros a partir do modelo DFT.

Fe₂O₃

As isotermas das amostras (fibra e casca) ativadas com Fe₂O₃ foram feitas com e sem a presença do ferro reduzido. Essas isotermas foram feitas em dois equipamentos diferentes e em ambos os equipamentos, as amostras foram desgaseificadas sob vácuo a 150 °C por 18 horas. As isotermas das amostras com ferro foram feitas em um equipamento de marca Micromeritics, modelo ASAP 2420, com N₂ a 77 K entre pressões relativas (p/p_0) partindo de 10⁻⁶ até 0,99. As amostras tinham entre 500 e 600 mg. A área superficial foi calculada a partir do modelo BET, o volume de microporos foi calculado a partir do modelo DR e a distribuição de tamanhos de poros foi calculada a partir do modelo DFT.

As isotermas das amostras sem o ferro foram feitas em um equipamento de marca Quantachrome, modelo Autosorb-1. Neste caso a adsorção foi de argônio (Ar) a 87 K entre pressões relativas (p/p_0) partindo de 10⁻⁶ até 0,99. A área superficial foi calculada a partir do modelo BET, o volume de microporos foi calculada a partir do modelo DR e a distribuição de tamanhos de poros foi calculada a partir do modelo DFT.

4.3.5. Ponto de carga zero

O ponto de carga zero de um carvão ativado é uma medida do total de cargas que a superfície dele contém e é uma determinação do caráter ácido ou básico dos carvões ativados. Carvões com superfície ácida se carregam negativamente em solução ao doar cátions em meio aquoso. Já os carvões com superfície básica, atraem os cátions em solução, tornando sua superfície positivamente carregada [47].

Neste trabalho, apenas as amostras ativadas com H₃PO₄ tiveram seu ponto de carga zero medidas.

A determinação do ponto de carga zero foi realizada utilizando o método *drift* (método potenciométrico) descrito por Sánchez-Sánchez et al. [84]. As medições de pH foram feitas utilizando um pHmetro/conduvímetero Mettler Toledo, modelo MPC227, com um eletrodo para sólidos. As dissoluções foram preparadas a partir de uma solução aquosa de NaCl de concentração 0,01 M em volumes de 50 mL. Os valores de pH foram ajustados usando soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) de

concentração 0,1 M. Foram feitas soluções com valores de pH entre 2 e 12. A cada uma das soluções foi adicionado 150 mg de carvão ativado e misturados em agitador magnético por 24 horas em atmosfera de nitrogênio. Após esse tempo, o pH das soluções foi medido. A representação gráfica desse ensaio é o pH inicial em função do pH final da solução, e o ponto de carga zero é o valor de pH onde o pH inicial é igual ao pH final.

4.3.6. Espectrofotometria no ultravioleta-visível

A espectrofotometria no ultravioleta-visível utiliza a propriedade de moléculas, íons, compostos etc. de absorver fótons nessa faixa de comprimentos de onda. Radiação visível e ultravioleta promovem elétrons para orbitais de maior energia [85].

Quando um feixe de luz é passado por um monocromador (por onde apenas um comprimento de onda passa), esse feixe é chamado de monocromático. Ao incidir um feixe monocromático em uma amostra de comprimento b , a radiação incidente (I_0) passa pela amostra, chegando ao outro lado com uma radiação transmitida (I), e parte dessa radiação pode ser absorvida pela amostra, então $I \leq I_0$.

Transmitância, T , é definida como a fração da radiação incidente que passa pela amostra.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Equação 20}$$

Absorbância é definida como:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T \quad \text{Equação 21}$$

O conceito de absorbância é importante para a espectrofotometria porque ela é diretamente proporcional à concentração das espécies na amostra, como mostra a lei de Beer-Lambert,

$$A = \epsilon bc \quad \text{Equação 22}$$

Em que, A é a absorbância, ϵ é a absorbtividade molar, b é a distância percorrida pelo feixe dentro da amostra e c é a concentração da amostra.

Quando a lei de Beer-Lambert é cumprida (geralmente para soluções diluídas), o gráfico de absorbância versus a concentração da solução é uma reta, e o coeficiente angular é o produto da absorbtividade molar e a distância percorrida pelo feixe.

Neste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro da marca Thermo Spectronic, modelo Helios Alfa, conforme Figura 12, para medir as concentrações de azul de metileno do processo Fenton e medir as concentrações do complexo cobre-EDTA dos ensaios de adsorção de íons de cobre. Foram construídas curvas de calibração para, a partir delas, ao medir a absorbância da solução em cada ensaio, determinar a concentração das espécies em questão.

Figura 12. Espectrofotômetro utilizado para medição de absorbância.

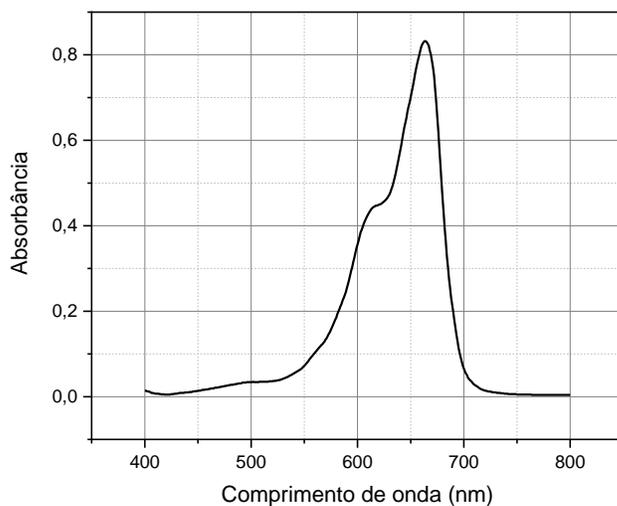


Fonte: Autor.

Para cada uma das soluções, foi realizado uma espectrofotometria de varredura para saber qual era o comprimento de onda onde a absorbância era máxima. A varredura foi feita entre os comprimentos de onda de 400 e 800 nm para as duas soluções.

Para determinar em que comprimento de onda a absorbância das soluções de azul de metileno é máxima, foi utilizada uma solução de concentração 5 mg.L^{-1} ($0,0163 \text{ mmol.L}^{-1}$) e a absorbância máxima foi no comprimento de onda de 664 nm, **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

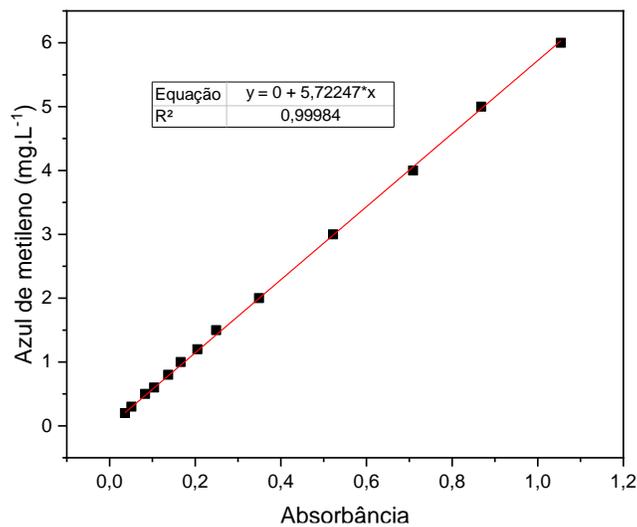
Figura 13. Espectro da solução de azul de metileno



Fonte: Autor.

A curva de calibração para o azul de metileno foi realizada partindo de uma concentração máxima de 6 mg.L^{-1} ($0,0188 \text{ mmol.L}^{-1}$) até $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ($0,0006 \text{ mmol.L}^{-1}$), e as absorbâncias variaram de 1,054 a 0,036, com um R^2 de 0,99984, conforme **Erro! Fonte de referência não encontrada.** A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra algumas das concentrações de azul de metileno utilizadas para a construção da curva de absorbância.

Figura 14. Curva de concentração de azul de metileno versus absorvância, comprimento de onda de 664 nm.



Fonte: Autor.

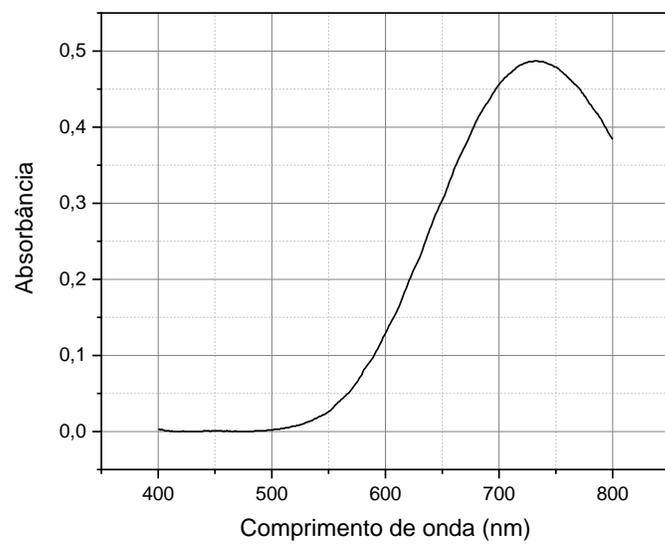
Figura 15. Frascos contendo diferentes concentrações de azul de metileno.



Fonte: Autor.

Para a solução de CuEDTA, a varredura foi feita em uma solução de concentração de CuEDTA de 5,25 mM em um pH igual a 9,01. A absorvância máxima foi no comprimento de onda de 730 nm, **Erro! Fonte de referência não encontrada.** A Figura 17 mostra algumas das concentrações de CuEDTA utilizadas para a construção da curva de absorvância.

Figura 16. Espectro da solução de CuEDTA.



Fonte: Autor.

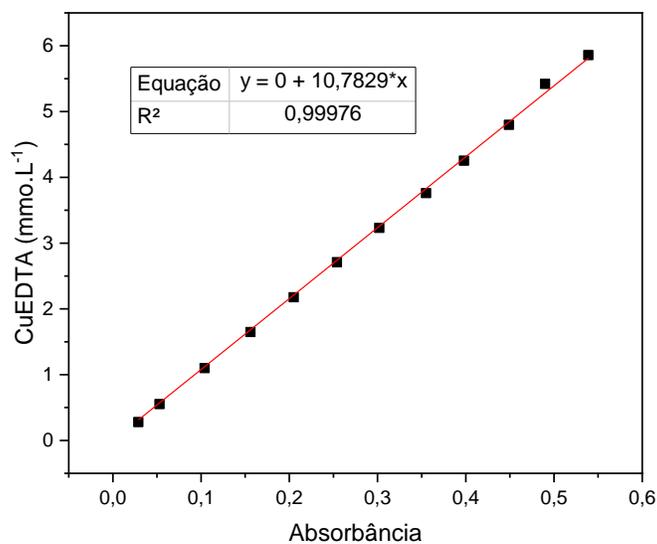
Figura 17. Frascos contendo diferentes concentrações de CuEDTA.



Fonte: Autor.

A curva de calibração para o CuEDTA foi realizada partindo de uma solução de concentração 5,86 mM até 0,28 mM, com os pHs das soluções entre 8,06 e 8,95. As absorvâncias variaram entre 0,539 e 0,029, com um R^2 de 0,99976, conforme **Erro!**
Fonte de referência não encontrada..

Figura 18. Curva de concentração de CuEDTA versus absorvância, comprimento de onda de 730 nm.



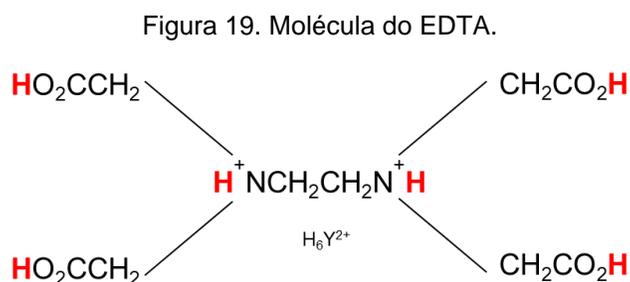
Fonte: Autor.

4.3.7. Titulação complexométrica com EDTA

A titulação complexométrica com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), em conjunto com espectrofotometria, foi utilizada para mensurar as quantidades residuais de íons de cobre II dos ensaios de quimisorção com os carvões ativados por ácido fosfórico.

O EDTA forma complexos com a maioria dos íons metálicos na proporção de um para um, independentemente da carga do íon [85]. Ele é o agente quelante mais utilizado na química analítica por poder detectar virtualmente todos os elementos da tabela periódica, seja por titulação direta ou indireta.

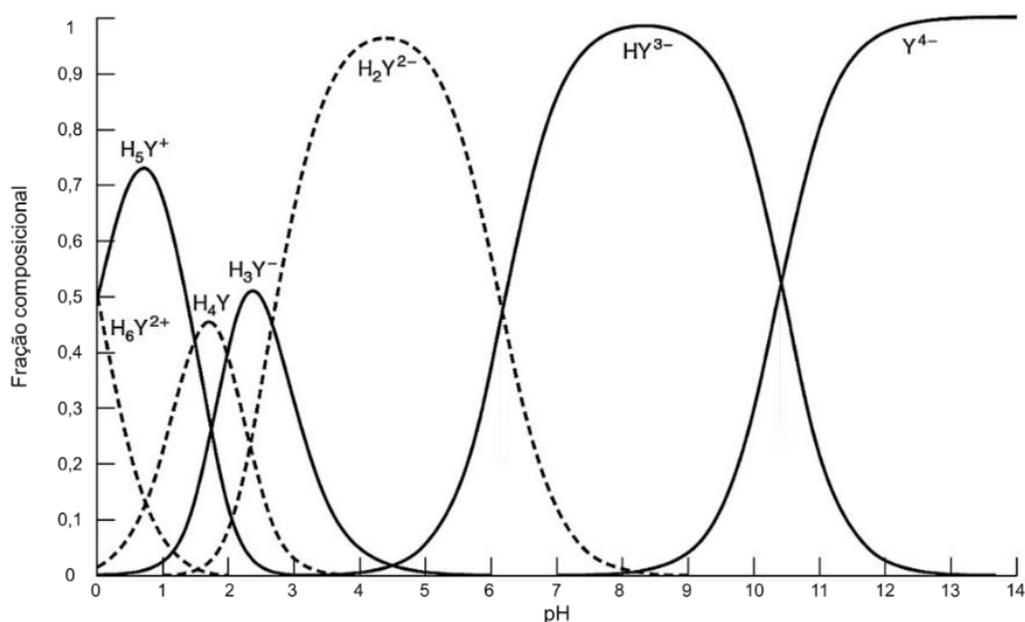
EDTA é um ácido hexaprotonado, também designado como H_6Y^{2+} [85], Figura 19.



Fonte: Adaptado de Harris, D.C.[85]

Os átomos de hidrogênio em destaque são aqueles que são perdidos na complexação com o íon metálico. Entretanto, a fração de cada uma das formas protonadas do EDTA depende do pH da solução, como mostra o gráfico da **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Figura 20. Diagrama da fração composicional do EDTA em função do pH.



Fonte: Adaptado de Harris, D.C. [85].

Para a complexação do Cu^{2+} , é necessário que a solução esteja com um pH acima de 5, onde as formas protonadas H_2Y^{2-} , HY^{3-} e Y^{4-} estão presentes e a soma de suas frações composicionais é igual a 1.

A vantagem do uso do EDTA para a identificação do Cu^{2+} é que eles formam um complexo de cor azul-esverdeado que pode ser detectado por um espectrofotômetro, exibindo um máximo de absorvância no comprimento de onda de 730 nm em valores de pH entre 7,8 e 9,5 [86].

Neste trabalho foi utilizada sempre uma mesma quantidade de EDTA para a complexação com o Cu^{2+} . Os ensaios de quimisorção de Cu^{2+} foram realizados sempre com uma mesma concentração inicial de Cu^{2+} de 10 mM, como mostrado no capítulo 4.4.2, e após o tempo de contato com o carvão ativado, para medir a quantidade Cu^{2+} restantes na solução era coletado uma cota de 4,2 mL com uma seringa com um filtro acoplado (para evitar de arrastar o carvão junto, o que poderia gerar interferência no espectro) e então em um novo frasco era colocado junto de 2,8 mL de uma solução de EDTA de concentração 20 mM, que é uma quantidade em excesso para se acomplexar com os íons de cobre II, mas que não afeta na absorvância do complexo formado. O pH dessa solução foi então corrigido adicionando quantidades de hidróxido de sódio, de

concentração 0,1 M, até que a solução chegasse em valores de pH entre 7,8 e 9,5. Então era tomada uma alíquota de 2,5 mL da solução para a medição da absorvância no espectrofotômetro.

4.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite a observação e caracterização de materiais sólidos na escala do micrômetro (μm) até o nanômetro (nm), especialmente de sua topografia [87]. A principal diferença entre um MEV e um microscópio óptico é a utilização de um feixe de elétrons no lugar de fótons, ou seja, elétrons tem um comprimento de onda menor que a luz visível, aumentando a resolução da imagem produzida [88]. A área da amostra, ao ser bombardeada pelo feixe de elétrons, gera sinais produzidos pela interação dos elétrons com os átomos da amostra, gerando: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos etc. Tanto os elétrons secundários quanto os retroespalhados são utilizados para obtenção de imagens.

Os elétrons secundários pertencem à amostra e, ao serem detectados, geram uma imagem de alta resolução (3-5 nm) e o contraste da imagem é gerado principalmente pelo relevo da amostra.

Os elétrons retroespalhados geram imagens composicionais, ou seja, o contraste dos tons de cinza são proporcionais ao número atômico dos átomos que compõe a amostra. Quanto maior o número atômico, mais claro é seu tom de cinza.

A espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) é uma técnica que determina os elementos presentes pelo espectro gerado a partir dos raios-X gerados após o feixe de elétrons incidir nos átomos da amostra. A energia do feixe incidente pode excitar suficientemente a camada K desses átomos, fazendo com que os elétrons saltem para a camada L, que ao retornar para a camada K emitem fótons característicos de cada elemento. Essa técnica não detecta o hidrogênio e é pouco precisa para os dez elementos de menor número atômico.

Neste trabalho, foi utilizado um MEV com canhão de efeito de campo da marca FEI, modelo Inspect 50 com detectores de elétrons secundários e retroespalhados, com espectrômetro EDS de raios-X acoplado.

Foram analisadas as amostras ativadas com ferro, utilizando os detectores de elétrons secundários para o estudo da morfologia das partículas que compõem as amostras e os detectores de elétrons retroespalhados para a verificar a dispersão e tamanho das partículas de ferro após a reação de redução. As amostras foram recobertas com ouro. A microanálise por EDS foi utilizada como uma análise de apoio para verificar a composição de partículas de interesse encontradas nas amostras.

4.4. MÉTODOS DE APLICAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Cada série de carvão ativado foi analisado para um tipo específico de aplicação. A série de carvões ativados por KOH foi testada em armazenamento de hidrogênio gasoso, a série de carvões ativados por H_3PO_4 foi testada em adsorção de íons de cobre II (Cu^{2+}) e a série de carvões ativados por hematita (Fe_2O_3) foi testada em processo Fenton.

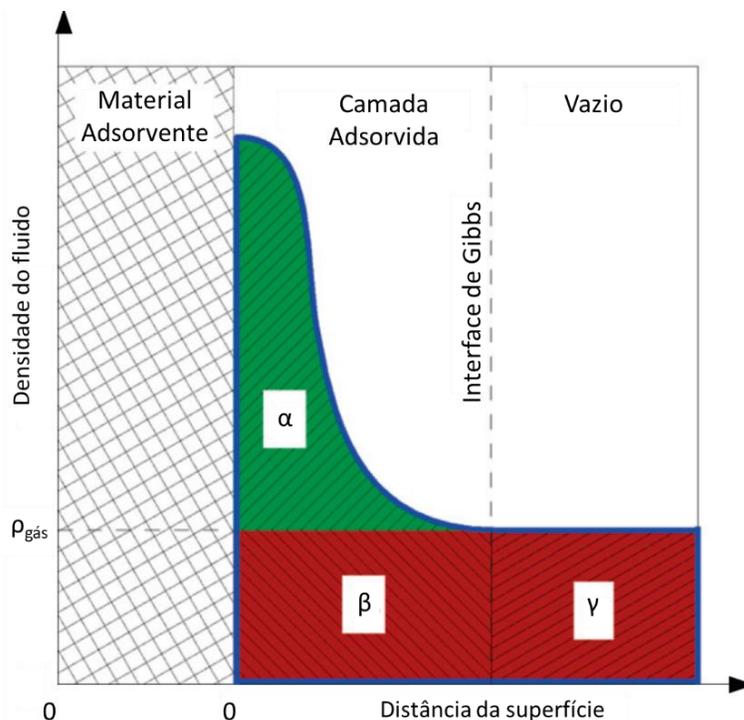
4.4.1. Ensaio de armazenamento de H_2

No armazenamento de H_2 em carvões ativados à temperatura ambiente, ele é um gás supercrítico que na fase adsorvida, não se condensa, apresentando um gradiente de densidade dentro da interface de Gibbs [89]. A interface de Gibbs é uma convenção adotada por Gibbs ¹ onde duas fases estão separadas por um camada infinitesimal [90]. A interface de Gibbs separa a camada adsorvida do espaço vazio, como mostra a

¹ Josiah Willard Gibbs, 1839-1903. Matemático e físico americano, Universidade de Yale.

Figura 21.

Figura 21. Diagrama das diferentes regiões onde o gás armazenado pode residir: (α) adsorvido no excesso superficial, (β) fase comprimida na camada adsorvida, (γ) fase comprimida no espaço vazio.



Fonte: adaptado de Kunowsky, M et al. [89].

A quantidade adsorvida no excesso superficial (α) é a diferença entre a quantidade de gás no sistema e a quantidade que estaria presente (na mesma temperatura e pressão) se não houvesse o fenômeno da adsorção. E essa quantidade pode ser medida experimentalmente.

As amostras ativadas por KOH foram testadas em armazenamento de H_2 a altas pressões em um equipamento da marca Quantachrome, modelo iSorb HP, conforme Figura 22. As amostras de carvão tinham entre 500 e 730 mg, quantidade suficiente para preencher completamente a célula de alta pressão. As amostras foram desgaseificadas sob vácuo a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas. Os ensaios foram feitos com a temperatura controlada por um banho circulante a 298 K e a pressões entre 0,25 e 150 bar. Os resultados geraram curvas de quantidade molar de H_2 adsorvida no excesso superficial por grama de carvão ativado em função da pressão em bar.

Figura 22. Equipamento para ensaios de adsorção de H_2 . Quantachrome, modelo iSorb HP.



Fonte: Autor.

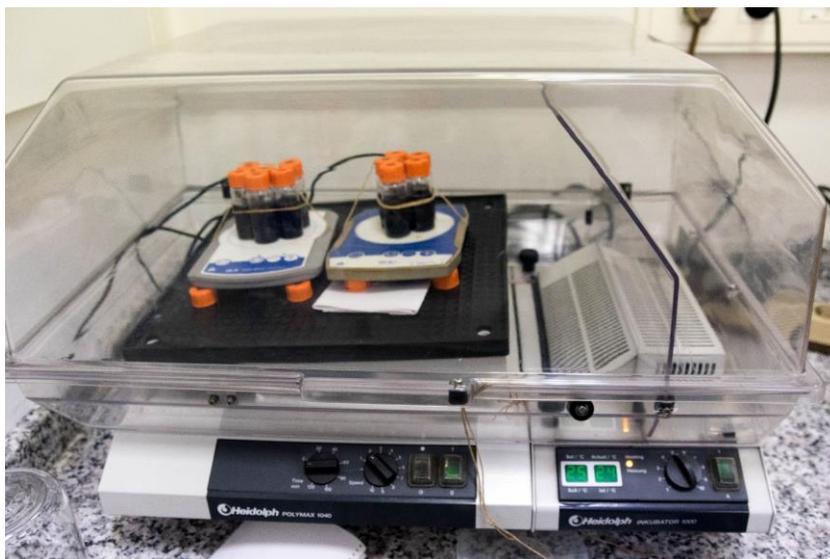
4.4.2. Ensaio de eliminação de contaminantes (Cu^{2+})

As amostras ativadas por H_3PO_4 foram testadas como adsorvente de íons de cobre II (Cu^{2+}) em solução aquosa. Foi utilizada uma solução padrão de Cu^{2+} de concentração 10 mM. Nessa solução foi adicionado cloreto de sódio (NaCl) como eletrólito suporte, com uma concentração de 100 mM. O cloreto de sódio serve para aumentar a força iônica da solução. Devido às propriedades iônicas tanto do adsorbato (Cu^{2+}) quanto do adsorvente (carvão ativado por H_3PO_4), a adsorção está susceptível à força iônica da solução. No estudo de Germán-Heins e Flury [91], a adsorção de corante aumentou com o aumento da força iônica da solução, e os espectros utilizados para a quantificação da

concentração do corante não foram afetados pela concentração do eletrólito utilizado para controlar a força iônica. Al-Degs et al. [92] estudaram, entre outras variáveis, o efeito da força iônica na adsorção de corantes reativos em carvões ativados, e verificaram que, independentemente do tipo de interação entre as cargas do adsorbato e as cargas do adsorbente (atrativas ou repulsivas), o aumento da força iônica aumentou a adsorção. Também verificaram que a adsorção dos corantes estudados atingiu um patamar com a concentração de NaCl igual a 100 mM.

O ensaio consistiu em colocar 20 mg (± 1 mg) de carvão ativado seco em 10 mL de uma solução padrão de íons de cobre II (concentração de Cu^{2+} igual a 10 mM, concentração de NaCl igual a 100 mM e pH 2 ou 4). Os ensaios foram realizados sob agitação magnética dos frascos contendo as misturas e em uma estufa com temperatura controlada a 298 K por 24 horas, conforme **Erro! Fonte de referência não encontrada..** A Tabela 12 mostra as condições gerais do ensaio.

Figura 23. Montagem do ensaio de adsorção de íons de cobre II.



Fonte: Autor.

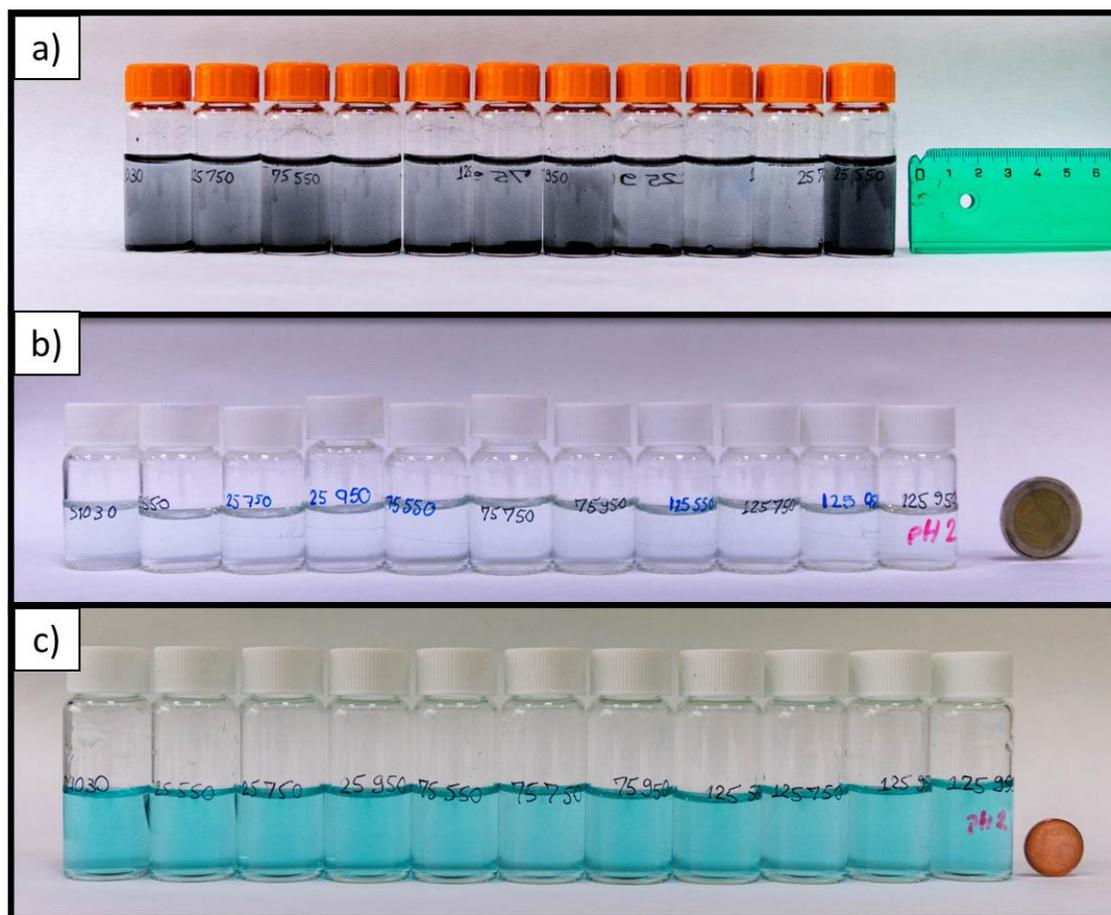
Tabela 12. Condições do ensaio de adsorção de íons de cobre II.

Temperatura	298 K
Tempo	24 horas
Concentração de Cu^{2+}	10 mM
pH da solução	2 ou 4
Concentração de NaCl	100 mM
Concentração do carvão ativado	2 g/L
Volume da solução	10 mL

Fonte: Autor.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra, como exemplo, os ensaios feitos com as soluções a pH igual a 2.

Figura 24. Ensaio de adsorção de íons de cobre II em solução com pH igual a 2. a) após agitação com carvão ativado; b) após filtragem e remoção do carvão ativado; c) após complexação com EDTA.



Fonte: Autor.

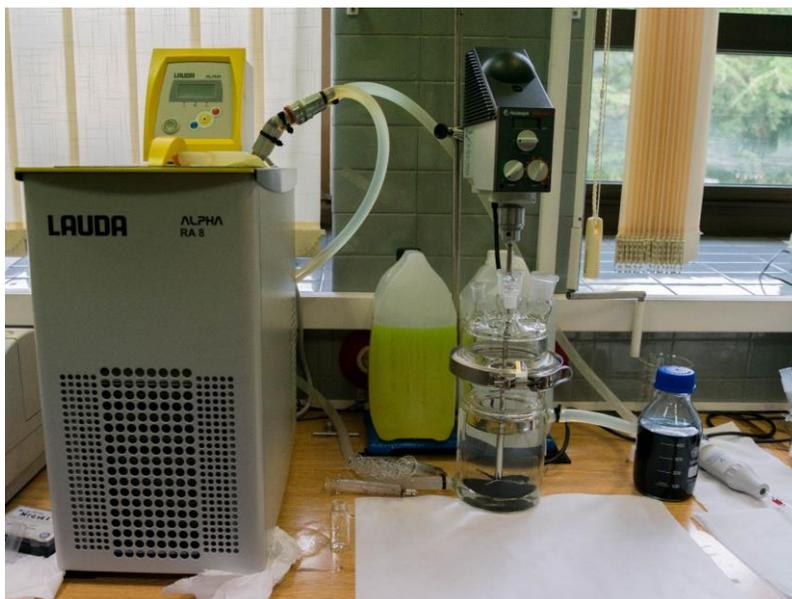
A quantidade adsorvida foi medida por titulação complexométrica com EDTA (capítulo 4.3.7).

4.4.3. Ensaio do processo Fenton

As amostras ativadas com hematita foram testadas como catalisadores heterogêneos em processo Fenton. Foi utilizado um reator de capacidade até 500 mL com camisa de água circulante. A solução era agitada por um misturador de hélice a 200 rpm. A concentração de azul de metileno na solução foi de 0,03 mM, a concentração de peróxido de hidrogênio foi de 30 mM e a concentração de catalisador foi de 750 mg/L. O catalisador foi moído em um almofariz até que toda amostra passasse em uma peneira

de 60 mesh. O equipamento utilizado está mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Figura 25. Equipamento utilizado para os ensaios de degradação de azul de metileno por processo Fenton.



Fonte: Autor.

O procedimento do ensaio foi o seguinte:

- Uma quantidade de 300 mg de catalisador era pesada e colocada no reator com a camisa de água circulante a 298 K;
- Em uma proveta graduada, era medido um volume de água destilada de aproximadamente 391 mL. Então, esse volume foi transferido para o reator e o misturador acionado. Esperava-se por aproximadamente 10 minutos até que a temperatura da água destilada com o catalisador estivesse a 298 K;
- Utilizando uma pipeta automática, foi adicionada 7,68 mL de uma solução concentrada de azul de metileno (1,56 mM). Imediatamente após a adição de azul de metileno, com uma pipeta automática, foi adicionado 1,19 mL de peróxido de hidrogênio (30% em peso);
- Após a adição do peróxido de hidrogênio, o tempo do ensaio foi iniciado. Utilizando seringas com filtros de papel acoplados, foram tomadas alíquotas de aproximadamente 3 mL em intervalos de tempo, que variaram entre 30 segundos

até 10 minutos, para a aferição da absorbância da solução em um espectrofotômetro. Após cada aferição, a alíquota retirada da solução foi devolvida ao reator. O ensaio foi interrompido até que todo o azul de metileno fosse consumido ou até o tempo máximo de 2 horas.

A Tabela 13 mostra as condições gerais do ensaio.

Tabela 13. Condições do ensaio do processo Fenton.

Temperatura	298 K
Tempo	Até 2 horas
Concentração de azul de metileno	0,03 mM
Concentração de peróxido de hidrogênio	30 mM
Concentração de catalisador	750 mg/L
Volume da solução	400 mL

Fonte: Autor.

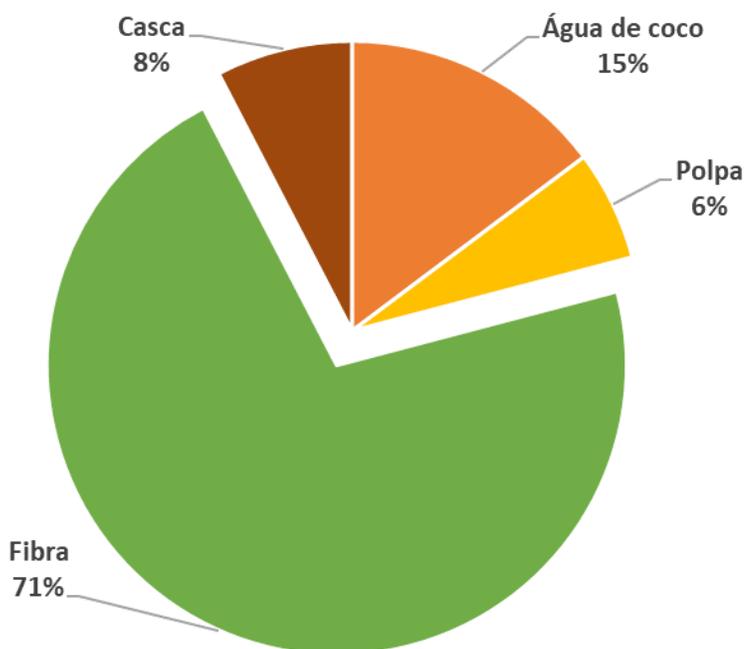
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE COCO VERDE

O coco verde utilizado neste trabalho foi caracterizado quanto à composição mássica das partes constituintes, umidade da fibra e casca, análise imediata e elementar da fibra e casca.

A Figura 26 mostra a composição mássica das partes do coco verde.

Figura 26. Composição mássica média das partes do coco do coqueiro verde anão de Jequi.



Fonte: Autor.

Nota-se que a maior parte do coco verde é composta por sua fibra (71%), seguida pela água de coco (15%), casca (8%) e polpa (6%). A proporção em massa das partes do coco varia conforme a sua idade. De acordo com os resultados de Benassi [27] para cocos de coqueiro anão verde, o fruto com idade de 255 dias é o que tem maior rendimento em água de coco e, portanto, é a idade mais propícia para a sua

comercialização para consumo de água. Com essa idade, seus resultados mostraram as seguintes proporções: fibra (70%), água (19%), casca (8%) e polpa (3%). Os frutos colhidos para este trabalho não tiveram sua idade medida, mas comparando os resultados obtidos por Benassi, as proporções de fibra e casca são semelhantes, com diferenças entre as proporções de água e polpa. Os resultados de Benassi mostram que a partir dos 255 dias de idade, o coco vai perdendo massa de água e ganhando em polpa. Portanto, é possível que as amostras colhidas já estivessem passadas do ponto ideal de rendimento de água de coco.

Apesar do fruto ser composto majoritariamente pela fibra, ela por sua vez é composta majoritariamente por água. A Tabela 14 mostra a composição do coco verde considerando as umidades da fibra e da casca.

Tabela 14. Composição mássica média das partes do coco verde do coqueiro verde anão de Jequi.

Umidade da fibra	61
Água de coco	15
Fibra seca	10
Polpa	6
Casca seca	4
Umidade da casca	4

*Valores em porcentagem em peso. Fonte: Autor.

A fibra do coco tem 86% de umidade, enquanto a casca tem 50%. A maior parte do coco é composta por água e a parte aproveitável para a fabricação de carvões ativados é de 14% (fibra + casca). E desses 14%, apenas uma parcela se transforma em carvão após a pirólise, como mostra os resultados das análises imediata e elementar na Tabela 15 e da termogravimetria na Figura 27.

Tabela 15. Análises imediata e elementar dos precursores.

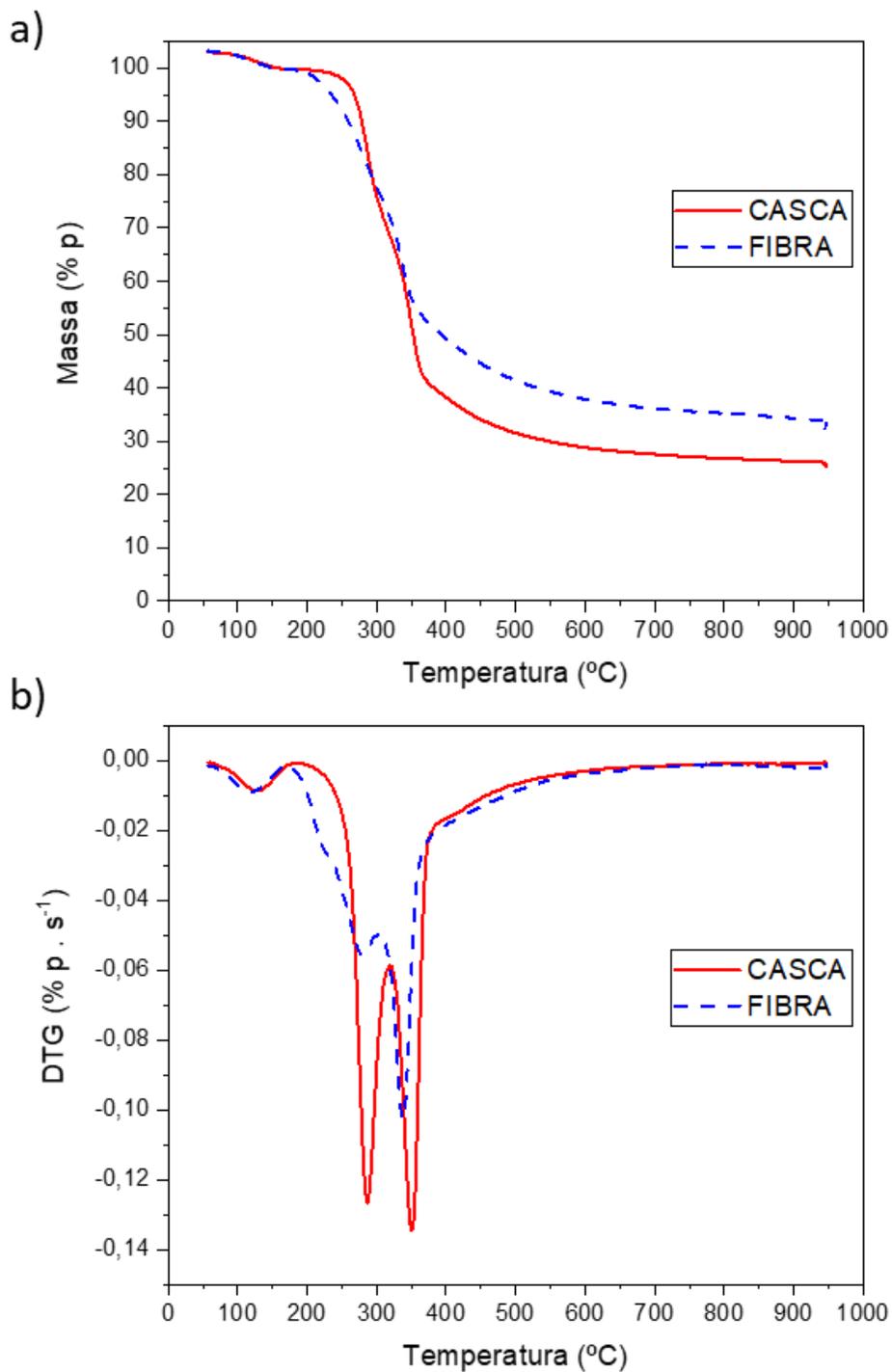
		Fibra	Casca
Análise imediata (% em peso)	Umidade	4,24	4,23
	Cinzas*	3,70	1,69
	Material volátil*	68,58	78,29
	Carbono fixo*	27,72	20,02
Análise elementar (% em peso, base seca)	Carbono	49,29	50,52
	Hidrogênio	5,30	5,78
	Nitrogênio	0,64	0,81
	Enxofre	0,05	0,05
	Oxigênio	40,57	39,93

*Em base seca. Fonte: Autor.

Analisando apenas os resultados da análise elementar, a fibra e a casca do coco verde têm composições virtualmente iguais. Entretanto, a diferença entre a composição dos dois precursores aparece pela análise imediata, em que a fibra tem uma quantidade de cinzas e carbono fixo maiores que a casca. Em comparação com a fibra, a casca tem uma quantidade maior de carbono que se transforma em material volátil. Essa diferença é devido à composição vegetal de cada um dos precursores, em que as proporções de celulose, hemicelulose e lignina são diferentes.

A Figura 27 mostra a termogravimetria dos precursores, em que a abscissa é a temperatura, e as ordenadas são a porcentagem em massa da amostra e a taxa de variação da massa da amostra.

Figura 27. Termogravimetria da fibra e da casca de coco verde. a) TG; b) DTG.



Fonte: Autor.

Como era de se esperar a partir dos resultados de análise imediata, a casca perde mais massa na carbonização em comparação com a fibra. Analisando a curva de taxa de

variação de massa (DTG), nota-se que o primeiro vale aparece entre 260 e 300 °C para a fibra, e entre 270 e 320 °C para a casca, e estão relacionados com a decomposição da hemicelulose. O segundo vale aparece entre 300 e 370 °C para a fibra, e entre 320 e 370 °C para a casca, desta vez relacionados com a decomposição da celulose [40]. Os dois vales são mais acentuados na casca, sobretudo no vale da hemicelulose, indicando uma maior presença dessas macromoléculas nela que na fibra. Por exclusão, a fibra tem uma proporção de lignina maior que a casca e por isso tem um rendimento maior em carbono fixo após a carbonização.

5.2. ATIVAÇÃO QUÍMICA DOS RESÍDUOS DE COCO VERDE

Neste capítulo serão discutidos o efeito de diferentes variáveis do processo de obtenção de carvões ativados de resíduos de coco verde em suas propriedades.

5.2.1. KOH

Neste capítulo são discutidos os resultados de caracterização da série de amostras de fibra e casca ativadas por KOH, preparadas conforme metodologia descrita no capítulo 4.2.2.

A fibra e a casca foram carbonizadas previamente a 700 °C, e tiveram um rendimento médio igual a 35% e 26% respectivamente. A Tabela 16 mostra as condições de ativação de cada amostra.

Tabela 16. Condições de ativação das amostras ativadas por KOH.

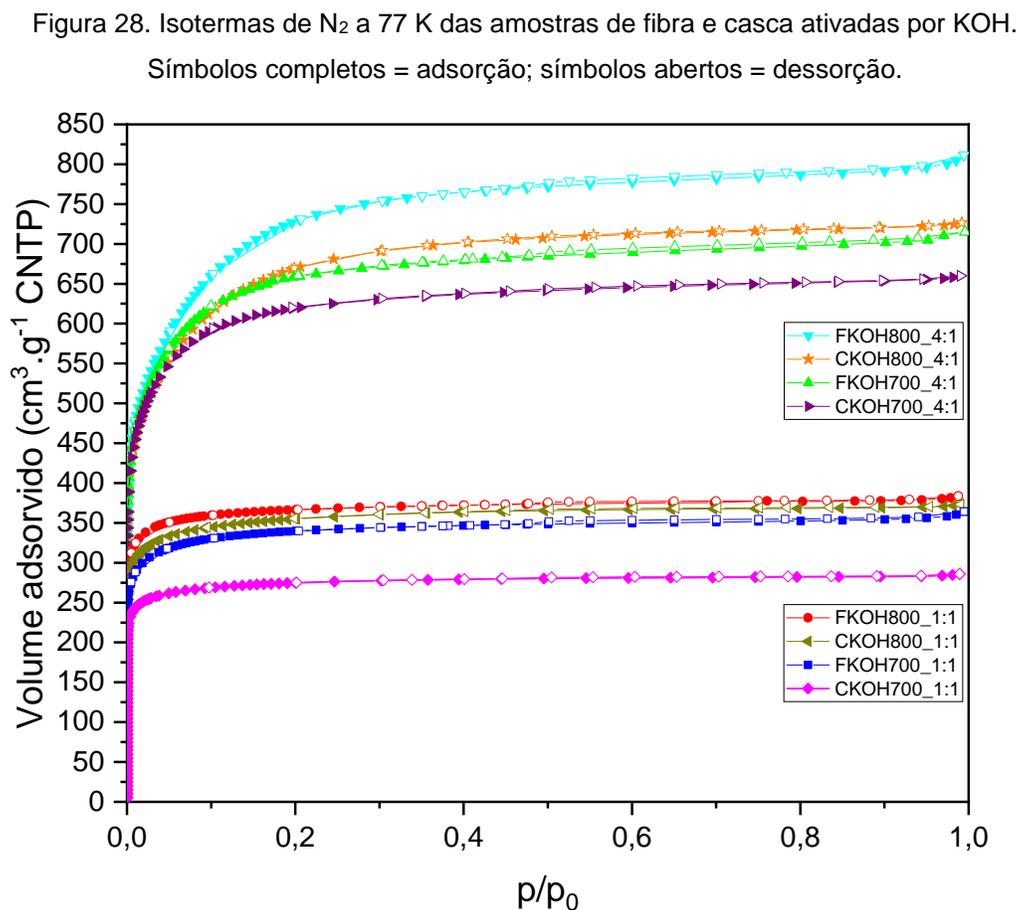
Nome da amostra	Precursor	Prop Ativ/Prec	T (°C)	m _{prec} (g)	m _{ativ} (g)	Massa após ativação (g)	Massa após ativação (%)	Massa após lavagem (g)	Rendimento em carvão ativado (%)
FKOH700_1:1	fibra	1:1	700	2,5455	3,0694	5,0042	89	1,5760	62
FKOH800_1:1	fibra	1:1	800	2,4273	2,8495	4,5560	86	1,6867	69
FKOH700_4:1	fibra	4:1	700	2,5726	12,1044	12,4360	85	1,2291	48
FKOH800_4:1	fibra	4:1	800	2,6053	12,2790	12,1880	82	1,3001	50
CKOH700_1:1	casca	1:1	700	2,8130	3,3073	5,5370	90	2,1893	78
CKOH800_1:1	casca	1:1	800	2,8450	3,3550	5,3575	86	2,0176	71
CKOH700_4:1	casca	4:1	700	2,7800	13,0877	13,1210	83	1,6022	58
CKOH800_4:1	casca	4:1	800	2,6208	12,3337	12,7700	85	1,3162	50

Obs.: KOH com 85% de pureza. Fonte: Autor.

Dos resultados da ativação, nota-se que o aumento da quantidade de KOH diminui o rendimento em carvão ativado. Esse resultado era esperado já que a maior quantidade de ativador reflete em maior consumo de carbono do precursor. Houve uma inconsistência em relação ao rendimento de carvão ativado em maior temperatura. No

caso da fibra, para uma mesma proporção de ativador e precursor, os carvões ativados a maior temperatura tiveram maior rendimento, enquanto no caso da casca o efeito foi o inverso. Essa inconsistência não pode ser atribuída às respectivas reatividades da fibra e da casca, já que no processo de lavagem pode ter havido perdas de carvão ativado não contabilizadas.

A Figura 28 mostra as isotermas de N₂ a 77 K das amostras de fibra e casca ativadas por KOH.

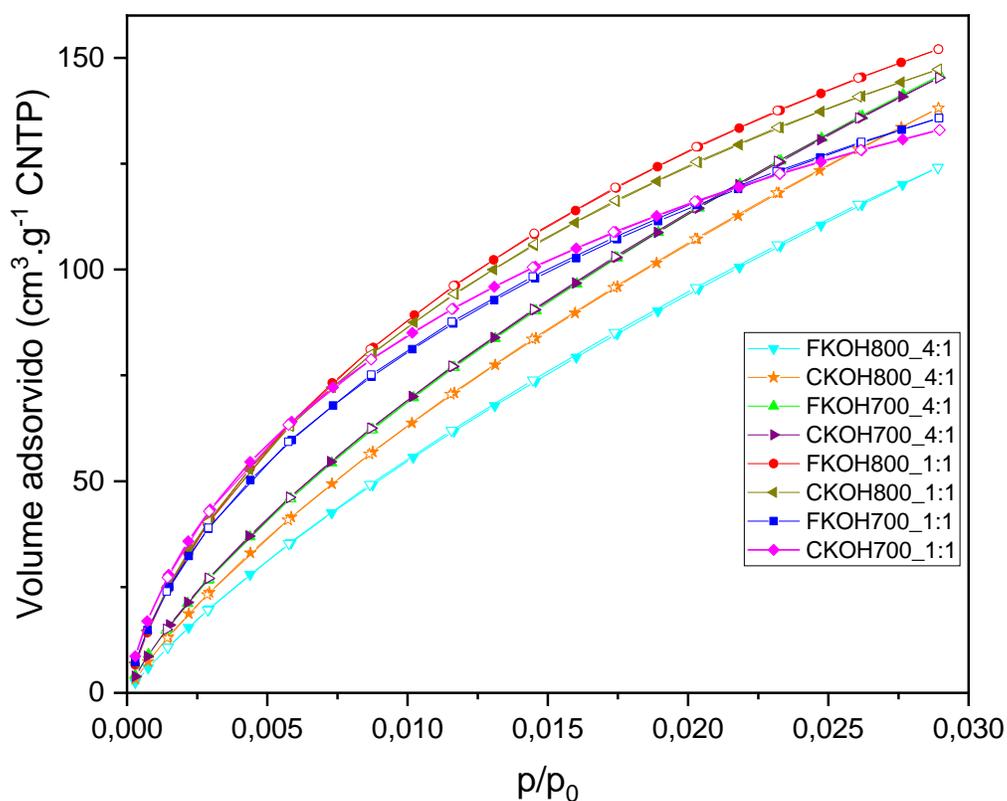


Nota-se que, de acordo com a classificação da IUPAC, todas as isotermas podem ser classificadas com tipo I. Mas os precursores ativados em proporção 1:1 são de tipo I(a), em que há predominância de microporos estreitos. Nos precursores ativados em proporção 4:1, o cotovelo das isotermas é maior, e podem ser classificadas como

isotermas de tipo I(b), onde há uma distribuição de poros mais abrangente, com presença de microporos mais largos e mesoporos estreitos. Pode-se ver que a quantidade adsorvida aumenta com a temperatura de ativação e sobretudo com a quantidade de KOH.

A Figura 29 mostra as isotermas de CO₂ a 273 K das amostras de fibra e casca ativadas por KOH.

Figura 29. Isotermas de CO₂ a 273 K das amostras de fibra e casca ativadas por KOH. Símbolos completos = adsorção; símbolos abertos = dessorção.



As isotermas de CO₂ a 273 K, medidas até pressão atmosférica alcançam uma pressão relativa de 0,03 (pois a pressão de vapor do CO₂ a essa temperatura é 34,85 bar). Isso implica que o CO₂ nessas condições só mede a microporosidade estreita das amostras. Nota-se que há um padrão de adsorção, onde as amostras ativadas com proporção 1:1 adsorvem mais o CO₂ em baixas pressões que as amostras ativadas com proporção 4:1,

pois geram poros mais estreitos. Dentro do grupo de amostras ativadas em proporção 1:1, as amostras ativadas a 700 °C, em determinada pressão relativa, diminuem a taxa de adsorção, demonstrando a saturação dos poros existentes, enquanto as amostras ativadas a 800 °C adsorvem mais a pressões relativas maiores, ou seja, o aumento de temperatura de ativação aumenta o volume de poros. As amostras ativadas em proporção 4:1, pela menor inclinação das curvas a baixas pressões relativas, provavelmente produziram poros de maior tamanho e nota-se que as curvas de fibra e casca ativadas a 800 °C adsorvem menos CO₂ que as ativadas a 700 °C, mostrando que a temperatura de ativação aumentou ainda mais o tamanho dos poros.

A Tabela 17 mostra os resultados da caracterização textural dos carvões ativados obtidos a partir das isotermas de N₂ a 77 K (Figura 28) e de CO₂ a 273 K (Figura 29) através dos modelos citados no capítulo 4.3.4.

Tabela 17. Caracterização textural dos carvões ativados por KOH.

Amostra	N ₂ (77 K)						CO ₂ (273 K)	
	V _t	Método BET	Método DR	V _t - V _{μp} (DR)	Método DFT			Método DR
		Área superficial	V _{μp}	V _{mp}	V _{μp} (<1nm)	V _{μp} (<2nm)	V _{mp}	V _{uμp}
FKOH700_1:1	0,55	1325	0,52	0,03	0,42	0,50	0,01	0,50
FKOH800_1:1	0,59	1424	0,57	0,02	0,48	0,54	0,00	0,59
FKOH700_4:1	1,10	2469	0,98	0,12	0,56	0,98	0,03	0,58
FKOH800_4:1	1,24	2610	1,03	0,21	0,54	1,07	0,07	0,53
CKOH700_1:1	0,44	1077	0,42	0,02	0,37	0,40	0,00	0,47
CKOH800_1:1	0,57	1372	0,54	0,03	0,45	0,52	0,00	0,55
CKOH700_4:1	1,02	2356	0,93	0,08	0,57	0,92	0,01	0,59
CKOH800_4:1	1,12	2436	0,96	0,16	0,54	0,99	0,04	0,58

Obs. V_t = Volume total de poros, V_{μp} = Volume de microporos, V_{mp} = Volume de mesoporos, V_{uμp} = Volume de ultramicroporos. Área superficial em m².g⁻¹ e volume de poros em cm³.g⁻¹. Fonte: Autor.

A área superficial foi afetada pela proporção de KOH. O aumento da proporção de ativador na mistura aumentou a geração de área superficial nos carvões, alcançando-se

valores superiores a $2400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para as amostras ativadas nas condições mais extremas (4:1, $800 \text{ }^\circ\text{C}$). Os volumes de poros calculados pelas isotermas de N_2 (volume total de poros e os volumes de microporos calculados pelo método DR e pelo método DFT) também foram afetados de forma similar, ou seja, o aumento da proporção de ativador aumentou a geração de poros nos carvões.

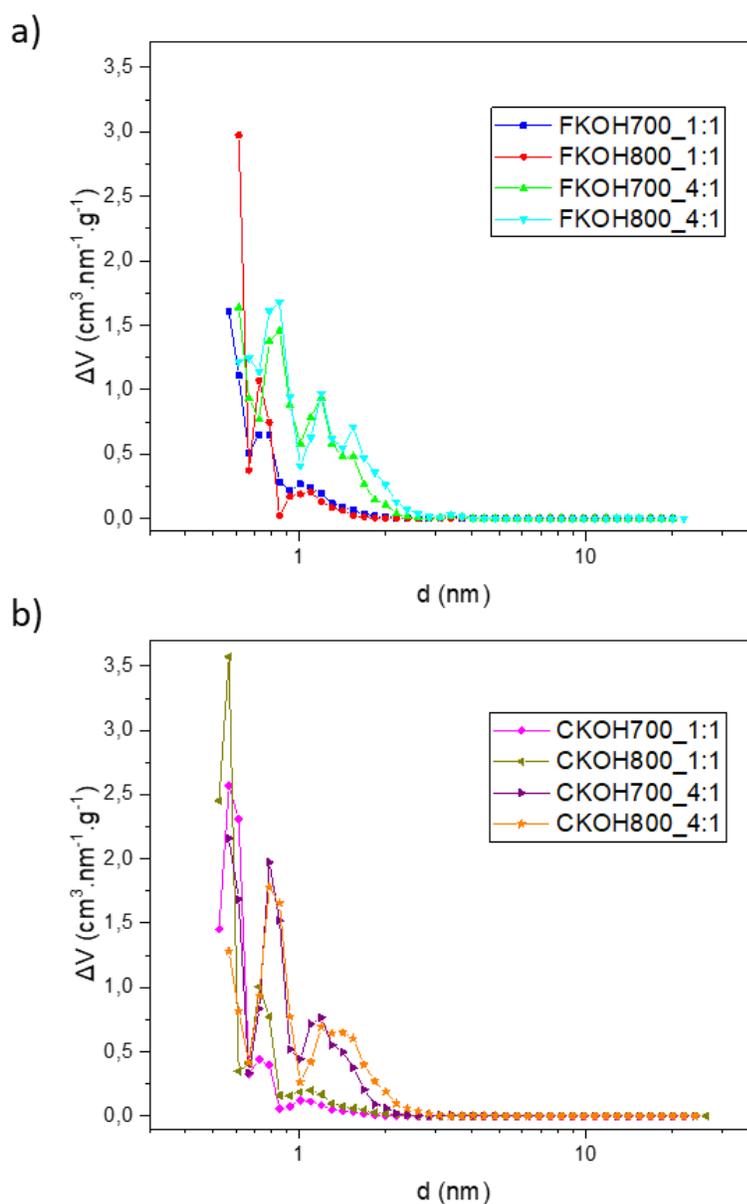
O aumento da temperatura, de 700 para $800 \text{ }^\circ\text{C}$, não teve um efeito tão significativo no aumento da área superficial dos carvões, mas no caso do volume de poros sim. Para as amostras ativadas em proporção 1:1, tanto a fibra quanto a casca, a geração de microporosidade ($<2 \text{ nm}$) foi aumentada com o aumento de temperatura de ativação, enquanto a mesoporosidade não teve um aumento significativo. Já para as amostras ativadas em proporção 4:1, tanto a fibra quanto a casca, a mesoporosidade foi a mais afetada pelo aumento de temperatura de ativação. Entretanto, de todas as maneiras, os volumes de mesoporos são muito pequenos, como era de se esperar pelas formas das isotermas (tipo I).

A ultramicroporosidade ($V_{\mu\text{p}(<1\text{nm})}$ calculada a partir das isotermas de N_2 aplicando o método DFT e $V_{\text{u}\mu\text{p}}$ calculado pelo método DR a partir das isotermas de CO_2) dos carvões foi afetada de modo distinto. Nas amostras de proporção 1:1, tanto a fibra quanto a casca, o volume de ultramicroporos aumenta com o aumento da temperatura, porém, para as amostras de proporção 4:1, o aumento de temperatura diminuiu o volume de ultramicroporos. Além disso, comparando os volumes de ultramicroporos ($V_{\text{u}\mu\text{p}}$) obtidos a partir das isotermas de CO_2 , vê-se que eles são maiores que os volumes de ultramicroporos ($V_{\mu\text{p}(<1\text{nm})}$) obtidos a partir das isotermas de N_2 , com exceção da amostra FKOH800_4:1. Isso indica que há microporos muito estreitos que não são acessíveis ao N_2 , mas sim ao CO_2 [93][77]. Especialmente para as amostras ativadas em proporção 1:1, as diferenças entre os volumes de ultramicroporos obtidos por CO_2 e os volumes de ultramicroporos obtidos por N_2 indicam que essas amostras tem principalmente ultramicroporos. Ao aumentar a quantidade de KOH , os volumes de microporos obtidos por N_2 são maiores que os calculados por CO_2 , o que indica que nesses carvões a contribuição de microporos largos é importante.

Isso se observa na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, onde é mostrada a distribuição de tamanhos de poros calculada pelo modelo DFT das isotermas de N_2 a 77

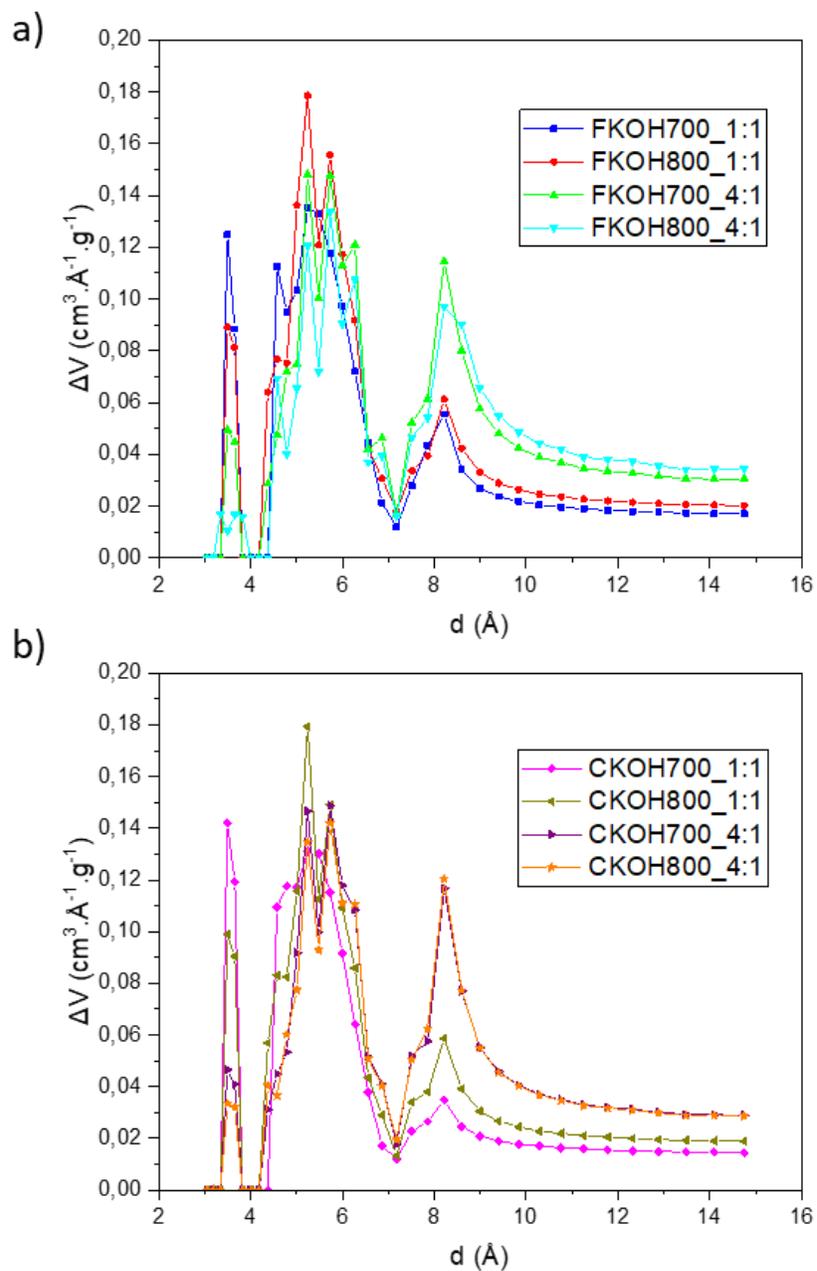
K. As amostras ativadas em proporção 1:1 apresentam tamanhos de poros abaixo de 1 nm. Ao aumentar a quantidade de KOH, aumenta-se a contribuição dos microporos maiores de 1 nm, diminuindo a contribuição no volume de ultramicroporos. Também se observa que, inclusive para as amostras ativadas a maior temperatura e maior proporção, a contribuição dos mesoporos é desprezível.

Figura 30. Distribuição de tamanho de poros pelo modelo DFT a partir de isotermas de N₂ a 77 K. a) amostras de fibra ativadas; b) amostras de casca ativadas.



Fonte: Autor.

Figura 31. Distribuição de tamanho de poros pelo modelo DFT a partir das isotermas de CO₂ a 273 K. a) amostras de fibra ativadas; b) amostras de casca ativadas.



Fonte: Autor.

De modo geral, fica evidente que a função do hidróxido de potássio é gerar poros pela reação de redução do potássio na forma de hidróxido para potássio metálico, então, quanto maior sua proporção, maior será o volume de poros (e a área superficial). Já a

temperatura (em uma proporção fixa de KOH) faz com que os poros aumentem de tamanho. Entretanto, no caso da ultramicroporosidade, para as amostras de proporção 1:1, o aumento de temperatura aumentou o tamanho dos ultramicroporos, mas não a ponto de se tornarem microporos, fazendo com que o volume de ultramicroporos aumentasse. O aumento da proporção de ativador não teve um aumento na quantidade de microporos e, nessa proporção de 4:1, ao aumentar a temperatura de ativação, o volume de ultramicroporos diminuiu, ou seja, os ultramicroporos gerados, ao passar de 700 a 800 °C aumentam de tamanho e se tornam microporos e muitos microporos se tornam mesoporos, como mostram os resultados dos volumes calculados a partir das isotermas de N₂.

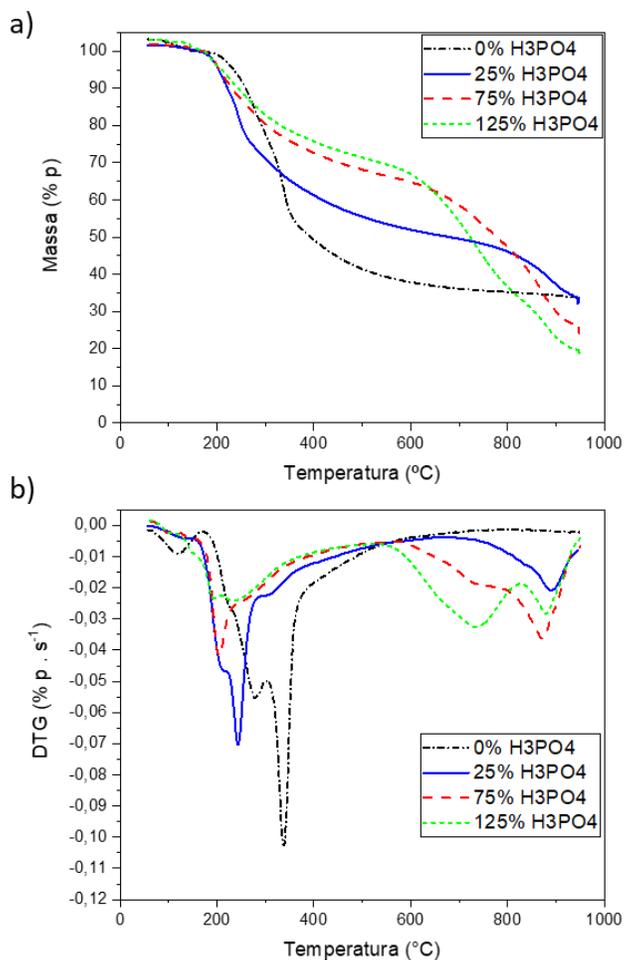
5.2.2. H₃PO₄

Neste capítulo são discutidos os resultados de caracterização da série de amostras de fibra de coco verde ativadas por H₃PO₄, preparadas conforme metodologia descrita no capítulo 4.2.3.

As amostras foram analisadas por ensaios de termogravimetria, ponto de carga zero e caracterizadas texturalmente a partir de isotermas de N₂ a 77 K, e comparadas com uma amostra de carvão comercial (S1030).

A adição de H₃PO₄ à fibra de coco verde provocou mudanças significativas em seu perfil de decomposição térmica, e esse efeito foi tão maior quanto maior a quantidade adicionada, como mostram os resultados de termogravimetria na Figura 32.

Figura 32. Termogravimetria da fibra de coco verde ativadas por diferentes quantidades de H₃PO₄. a) TG; b) DTG.



Fonte: Autor.

Observando as derivadas das curvas de termogravimetria, nota-se que os primeiros vales, relacionados com as decomposições da hemicelulose (280 °C) e da celulose (350 °C), foram deslocados para temperatura menores com a adição de H₃PO₄. No caso da mistura com 25% de H₃PO₄, a curva ainda mantém o formato característico nos pontos de decomposição da hemicelulose e celulose, porém com um intervalo de temperaturas menor entre eles, o primeiro “vale” (já não pode ser considerado um vale, mas sim uma inflexão seguida de outra inflexão) está a 210 °C e o segundo a 240 °C, e a taxa de decomposição é significativamente menor que a amostra sem adição de H₃PO₄. Aumentando-se a proporção de H₃PO₄ para 75%, já não há mais os 2 vales de decomposição da hemicelulose e celulose, mas apenas um a 200 °C e taxa de decomposição é ainda menor que a amostra com 25%. Já na amostra com 125%, a taxa de decomposição a baixas temperaturas é ainda menor e aparecem dois vales de decomposição, o primeiro a 190 °C e outro a 230 °C.

Como discutido anteriormente no capítulo 3.8.3, o ácido fosfórico reage com materiais lignocelulósicos modificando a estrutura e os perfis térmicos da pirólise desses materiais. Portanto, a diminuição da temperatura de decomposição da hemicelulose e da celulose com a adição de H₃PO₄ é, portanto, devido ao tamanho das moléculas geradas pela quebra das cadeias poliméricas que as compõe, que, por serem menores, volatilizam com maior facilidade.

Em temperaturas entre 150 e 450 °C, começa a formação de ligações cruzadas (*cross-links*), e, como mostra a termogravimetria, a taxa de decomposição nessa faixa de temperaturas é decrescente com o aumento da quantidade de H₃PO₄, isso ocorre pela disponibilidade desse ácido que, ao formar ligações cruzadas com as moléculas geradas pela quebra da hemicelulose, celulose e lignina, diminuem sua volatilização.

Além disso, devido a essas reações, a estrutura do carvão vai sofrendo mudanças no decorrer do tratamento térmico. Jagtoyen e Derbyshire [52] verificaram que a presença de H₃PO₄ na carbonização de materiais lignocelulósicos produz importantes mudanças dimensionais nos carvões ativados. Entre temperatura ambiente até 150 °C, o carvão sofre grande contração dimensional. Entre 150 e 450 °C a estrutura do carvão sofre dilatação. Em temperaturas entre 450 e 650 °C (essa foi a temperatura máxima estudada

pelos autores) a estrutura do carvão sofre uma segunda contração. De acordo com os autores, quanto maior a quantidade de lignina no material, maior será a contração.

Nota-se que a partir de aproximadamente 550 °C, as amostras com H₃PO₄ aumentam a taxa de perda de massa, em especial para as amostras com 75 e 125%. Isso ocorre provavelmente devido à desidratação do H₃PO₄ em combinação com a redução para P₄O₆, até temperatura de 700 °C. A taxa vai aumentando até um máximo a 730 °C para a amostra com 125% de H₃PO₄, a amostra com 75%, nessa temperatura há uma mudança na curvatura da DTG e em ambos os casos, ela pode estar relacionada com a geração de PO₂. Na amostra com 25% não há mudança na curva que evidencie esse fenômeno.

O último vale aparece para todas as amostras a 890, 880 e 870 °C para as amostras com 25, 75 e 125% de H₃PO₄ respectivamente. Esse último vale pode estar relacionado com a reação de geração de PO.

A Tabela 18 mostra as condições de ativação das amostras de fibra ativadas por H₃PO₄.

Tabela 18. Condições de ativação das amostras ativadas por H₃PO₄.

Amostra	H ₃ PO ₄ (% p)	T (°C)	m _{H₃PO₄} (g)	m _{prec} (g)	Massa	Massa	Após ativação (%)	Massa	η
					antes da ativação (g)	após ativação (g)		após lavagem (g)	
25550	25	550	1,445	5,785	6,7933	3,5165	52	2,7614	48
25750	25	750	1,445	5,788	6,6053	3,0762	47	2,7820	48
25950	25	950	1,445	5,788	6,7454	2,3014	34	2,2435	39
75550	75	550	4,335	5,785	8,9357	5,3417	60	2,9737	51
75750	75	750	4,335	5,797	9,1452	3,6261	40	2,8733	50
75950	75	950	4,335	5,783	9,4778	1,9957	21	1,7843	31
125550	125	550	7,225	5,791	11,4967	7,3739	64	2,9622	51
125750	125	750	7,225	5,787	11,6283	3,5754	31	2,7535	48
125950	125	950	7,225	5,787	11,5683	2,0390	18	1,8783	32

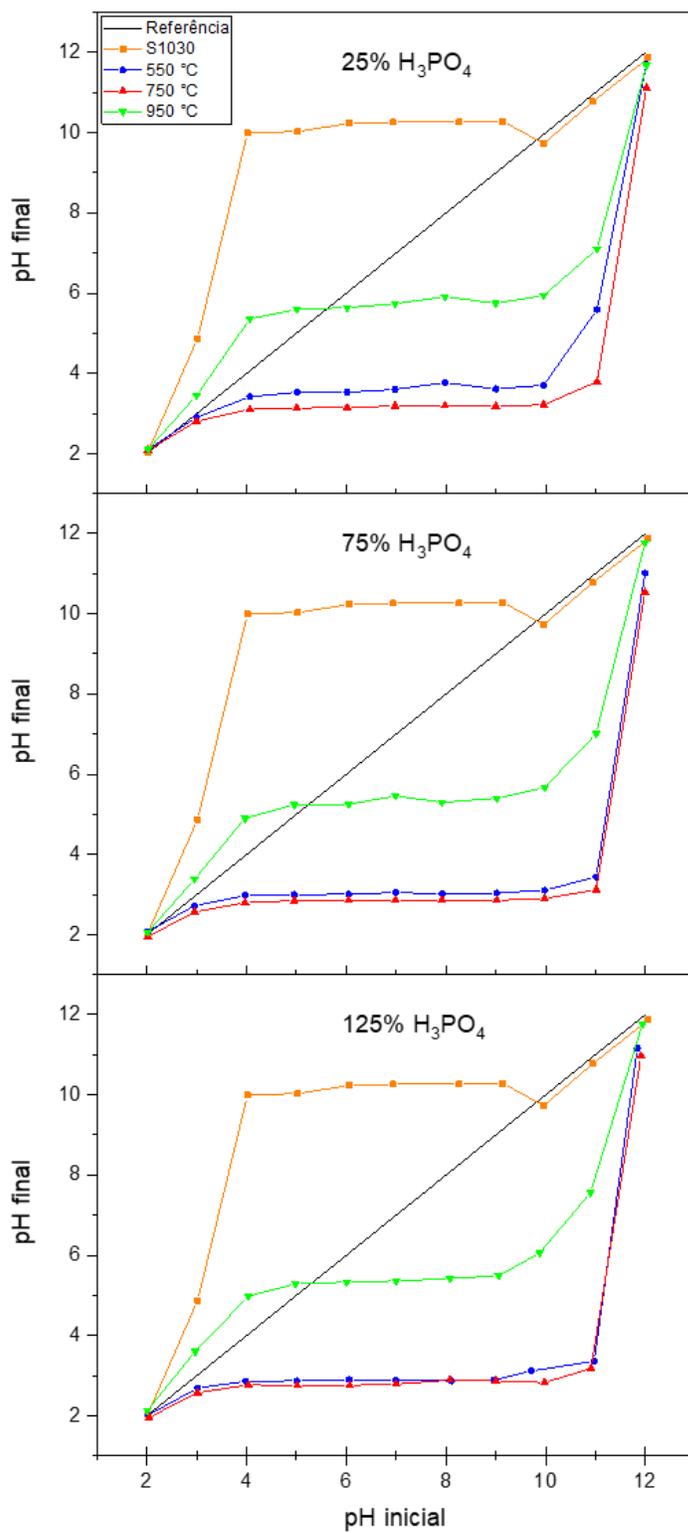
η]: rendimento. Fonte: Autor.

Analisando o rendimento em carvão ativado (material final depois do tratamento térmico e da lavagem) (Tabela 18, coluna Carvão ativado (%)) nota-se que em todas as

amostras, mesmo as tratadas a 950 °C, houve um aumento no rendimento ao adicionar H₃PO₄ à mistura. A 550 °C, a fibra pura (ver termogravimetria da Figura 32) tem aproximadamente 40 % de resíduo sólido; a 750 °C, 35%; e a 950 °C, 32%. Apesar das perdas relacionadas com a lavagem do carvão ativado, as amostras com H₃PO₄ tiveram um rendimento igual ou maior que a amostra pura, até mesmo as amostras tratadas a 950 °C, onde já se passaram as reações de redução do fósforo que consome grande parte do carbono da fibra. Portanto, as reações que acontecem na etapa de impregnação, onde os polímeros que formam a fibra, principalmente a hemicelulose e celulose, são quebrados e depois a temperaturas entre 150 e 450 °C formam ligações cruzadas com o H₃PO₄, fixando parte do carbono que de outro modo seria volatilizado. Entretanto, era de se esperar que as amostras ativadas a 750 °C tivessem rendimentos mais próximos das amostras ativadas a 950 °C, já que a essas temperaturas já há o início das reações de redução, mas o que ocorreu foi que elas tiveram rendimentos mais próximos das amostras ativadas a 550 °C, onde não há reações de redução. Porém, comparando os valores das amostras ativadas a 750 °C após a ativação (Tabela 18, coluna Após ativação (%)) com os valores das curvas de termogravimetria (Figura 32), os valores são compatíveis. Inclusive, pelas termogravimetrias, a porcentagem em massa a 750 °C é maior que as medidas após a ativação, o que era de se esperar, já que na ativação as amostras ficam 1 hora na temperatura de 750 °C, dando tempo de as reações continuarem e, conseqüentemente, elas tem uma massa final menor. A reação de redução a 750 °C consome com apenas um carbono para a geração de um PO₂, enquanto que a 840 °C, a reação consome três carbonos para a geração de três PO [56], portanto, esse alto rendimento a 750 °C é devido ao menor consumo de carbono durante a redução do fósforo e, provavelmente, devido à incompletude da reação, restando grupos fosfato não reduzidos.

A Figura 33 mostra as curvas para obtenção do ponto de carga zero das amostras ativadas por H₃PO₄ e do carvão comercial (S1030).

Figura 33. Ponto de carga zero dos carvões ativados por H_3PO_4 e do carvão ativado comercial (S1030).



Fonte: Autor.

A Tabela 19 mostra o ponto de carga zero das amostras ativadas por H_3PO_4 e do carvão ativado comercial (S1030), obtidos a partir da Figura 33.

Tabela 19. Ponto de carga zero das amostras ativadas por H_3PO_4 e do carvão ativado comercial (S1030).

Amostra	Ponto de carga zero (pH)
S1030	9,8
25550	2,5
25750	2,3
25950	5,6
75550	2,2
75750	<1,9
75950	5,2
125550	2,0
125750	<1,9
125950	5,3

Fonte: Autor.

Como descrito no capítulo 4.3.5, o ponto de carga zero é o valor de pH onde o pH inicial é igual ao pH final. No caso da representação gráfica, é onde a curva de pH cruza a linha de referência. Porém, para as amostras 75750 e 125750, suas curvas de pH não cruzaram a linha de referência, portanto, essas amostras têm um ponto de carga zero menor que $pH = 2$.

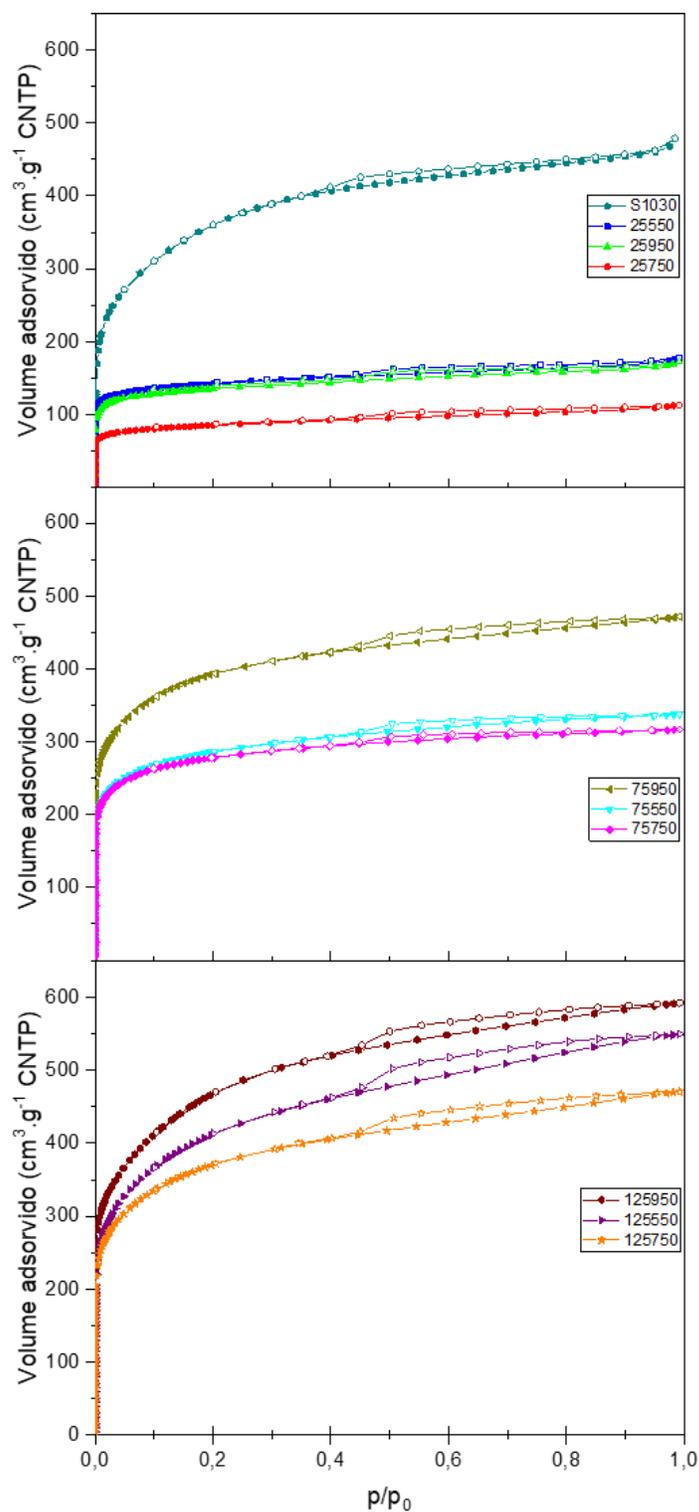
Todas as amostras ativadas com H_3PO_4 apresentaram um caráter superficial ácido (pH entre 1,9 e 5,6), enquanto a amostra de carvão comercial apresentou um caráter superficial básico (pH = 9,8). Em ativações químicas, o caráter ácido ou básico de um carvão ativado é reflexo, principalmente, do tipo de ativador utilizado. Como se pode notar, as amostras ativadas com H_3PO_4 são ácidas pois mesmo após as etapas de ativação e lavagem grupos compostos por fósforo ainda permanecem na superfície do carvão, tornando-a ácida.

Em geral, quanto maior a quantidade de H_3PO_4 , maior a acidez dos carvões ativados produzidos. Os carvões produzidos a 950 °C tiveram o maior pH, o que era de se

esperar, pois, como discutido anteriormente, eles já passaram pelas reações de redução carbotérmica, consumindo parte dos grupos superficiais de fósforo que se volatilizam. As amostras ativadas a 750 °C são as que tem um pH mais ácido. Nessa temperatura já se produzem reações de redução dos grupos de fósforo. Essas reações, além de fazer com que parte do fósforo seja perdida pela volatilização dos compostos produzidos, também faz com que se enlacen ao carvão em distintos grupos de fósforo sem reduzir-se completamente e com um caráter muito ácido que não se elimina durante a etapa de lavagem. A 550 °C, as amostras também apresentam um caráter muito ácido, já que as reações de redução dos óxidos de fósforo não ocorreram, ainda que uma grande quantidade de H_3PO_4 , P_2O_5 e outros compostos sejam eliminados durante a etapa de lavagem (ver Tabela 18) e por isso não têm um caráter mais ácido que as amostras tratadas a 750 °C.

A Figura 34 mostra as isotermas de N_2 a 77 K das amostras de fibra ativadas por H_3PO_4 , e da isoterma de Ar a 87 K da amostra de carvão comercial (S1030).

Figura 34. Isotermas de N₂ a 77 K das amostras de fibra ativadas por H₃PO₄ e isotermas de Ar. a 87 K da amostra de carvão ativado comercial (S1030). Símbolos completos = adsorção; símbolos abertos = dessorção.



Fonte: Autor.

De acordo com a classificação da IUPAC, todas as amostras se encaixam no perfil das isotermas de tipo I. Todas isotermas das amostras ativadas com 25% de H_3PO_4 e as amostras ativadas com 75% a 550 e 750 °C apresentaram perfil compatível com a isoterma tipo I(a), onde há predominância de microporos estreitos. Todas as isotermas das amostras ativadas com 125% de H_3PO_4 , a amostra ativada com 75% a 950 °C e o carvão ativado comercial apresentaram perfil compatível com a isoterma tipo I(b), onde a distribuição de poros é mais abrangente, com a presença de microporos mais largos e mesoporos estreitos.

Todas as amostras apresentaram uma histerese tipo H4 típicas de carvões ativados micro-mesoporosos, e ficaram cada vez mais evidentes com o aumento da quantidade de H_3PO_4 .

Nota-se que a quantidade adsorvida aumenta com o aumento da quantidade de H_3PO_4 . Na faixa de temperatura estudada, o aumento de temperatura de ativação de 550 para 750 °C diminuiu a quantidade adsorvida, mas, com exceção da amostra ativada com 25% de H_3PO_4 , a 950 °C a quantidade adsorvida aumenta para patamares maiores que a 550 °C. De acordo com Jagtoyen e Derbyshire [52], o volume de microporos aumenta a partir de 150 °C até o máximo de ~350 °C (que tem relação com a dilatação do carvão), enquanto que o volume de mesoporos aumenta de 250 °C até o máximo de ~550 °C (que está relacionado com a conversão da celulose). Em temperaturas acima de 550 °C (até 650 °C, com tendência a temperaturas maiores), há diminuição de porosidade, relacionada com a segunda contração do carvão. Além da contração da estrutura, os carvões ativados a 750 °C têm uma maior quantidade de grupos superficiais (como se reflete nos valores de pH, Tabela 19), o que pode bloquear a entrada de certos poros e diminuir sua porosidade.

Não foram encontrados estudos de ativação de materiais lignocelulósicos com H_3PO_4 a temperaturas de 950 °C, mas como foi discutido anteriormente, o efeito das reações de redução na geração de porosidade é maior que o efeito de redução dela pela contração que carvão possa estar sofrendo a temperaturas acima de 750 °C. A exceção, como mencionada anteriormente é a amostra com 25% de H_3PO_4 ativada a 950 °C que, pela menor quantidade de fósforo, o volume de reações de redução é menor, então, o efeito

da contração é maior que o efeito das reações de redução e, portanto, adsorve menos nitrogênio que a amostra ativada a 550 °C.

A Tabela 20 mostra os resultados da caracterização textural dos carvões ativados, obtidos a partir das isotermas de N₂ a 77 K (amostras de fibra ativadas por H₃PO₄) e da isoterma de Argônio a 87 K (Figura 34) através da aplicação das distintas equações mencionadas no capítulo 4.3.4.

Tabela 20. Caracterização textural dos carvões ativados por H₃PO₄ e do carvão comercial S1030.

Amostra	N ₂ (77 K) e Ar (87 K)						
	V _t	Método	Método	V _t - V _{μp} (DR)	Método DFT		
		BET	DR		V _{μp} (<1nm)	V _{μp} (<2nm)	V _{mp}
Área superficial	V _{μp}	V _{mp}	V _{μp} (<1nm)	V _{μp} (<2nm)	V _{mp}		
S1030 (Ar, 87 K)	0,60	1084	0,42	0,18	0,23	0,46	0,11
25550	0,27	537	0,21	0,06	0,17	0,20	0,05
25750	0,17	322	0,13	0,05	0,09	0,12	0,04
25950	0,26	514	0,20	0,06	0,14	0,20	0,04
75550	0,52	1065	0,42	0,10	0,27	0,41	0,08
75750	0,49	1041	0,41	0,08	0,28	0,40	0,05
75950	0,73	1425	0,55	0,17	0,33	0,56	0,12
125550	0,85	1450	0,57	0,28	0,27	0,56	0,22
125750	0,73	1327	0,52	0,21	0,29	0,51	0,15
125950	0,91	1621	0,64	0,28	0,34	0,65	0,21

Obs.: V_t = Volume total de poros, V_{μp} = Volume de microporos, V_{mp} = Volume de mesoporos. Área superficial em m².g⁻¹ e volume de poros em cm³.g⁻¹. Com exceção da amostra S1030, todas foram analisadas por N₂ a 77 K. Fonte: Autor.

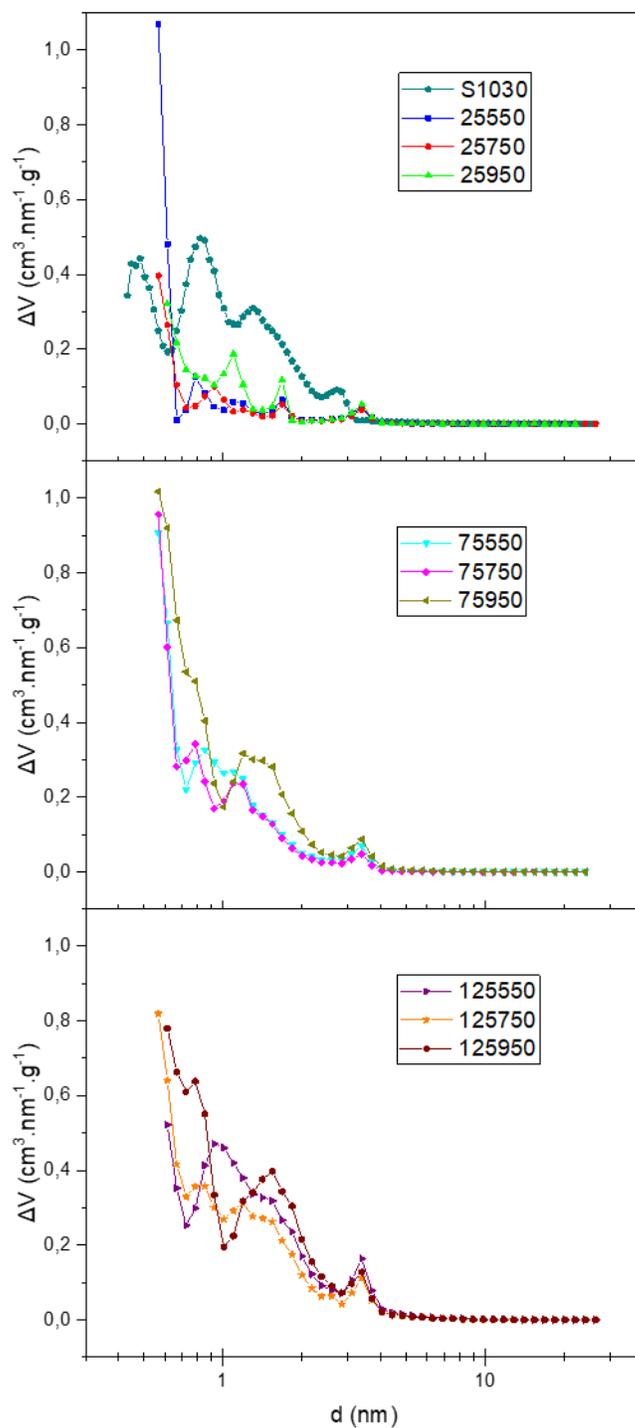
A área superficial e o volume total de poros dos carvões aumentam proporcionalmente com a quantidade de ativador, atingindo valores superiores a 1300 m².g⁻¹ e 0,73 m³.g⁻¹, respectivamente, para as amostras com 125% de H₃PO₄. A temperatura de ativação não tem o mesmo efeito da quantidade de ativador.

Para as amostras com 25% de H₃PO₄ o aumento de temperatura de 550 para 750 °C, diminuiu tanto a área superficial quanto o volume total de poros, devido ao efeito de contração da estrutura do carvão. Nessa mesma proporção, ao aumentar a temperatura

de 750 para 950 °C, houve aumento tanto da área superficial quanto do volume total de poros, porém não atingiram os valores alcançados pelo carvão ativado a 550 °C, portanto, com 25% de H₃PO₄, a 950 °C, o efeito da geração de poros pelas reações de redução é menor que o efeito da contração da estrutura do carvão. Para as proporções de 75 e 125%, o efeito da contração a 750 °C diminui a área superficial e o volume total de poros, porém, a 950 °C, devido a maior quantidade de H₃PO₄, a criação de poros pelas reações de redução é maior que a diminuição deles pelo efeito de contração.

Os volumes de microporos e de mesoporos seguem as mesmas tendências que o volume total, aumentando com a quantidade de H₃PO₄ e com a temperatura, ainda que passem por um mínimo nas amostras ativadas a 750 °C devido à contração do material. Essa contração se pode observar nas amostras ativadas com 75 e 125 % a 750 °C, em que os volumes de microporos estreitos (<1 nm) aumentam a respeito das amostras ativadas a 550 °C. Isso se reflete na distribuição de tamanhos de poros calculada pelo modelo DFT das isotermas de N₂ a 77 K, representadas na Figura 35.

Figura 35. Distribuição de tamanho de poros pelo modelo DFT a partir das isotermas de N₂ a 77 K.



Fonte: Autor.

O efeito da contração a 750 °C na porosidade dos carvões fica mais evidente nas amostras com 75 e 125% de H_3PO_4 . Nota-se que as amostras preparadas com essas quantidades de H_3PO_4 a 550 °C apresentam maior quantidade de poros ao redor de 1 – 1,2 nm, e ao aumentar a temperatura de ativação, diminui o volume desses poros (se observa sobretudo na série de carvões ativados com 125%). A 950 °C, as reações de redução contribuíram para a geração de microporos, especialmente os microporos mais largos (entre 1 e 2 nm), e mesoporos, como se observa na Figura 35, para todas as quantidade de H_3PO_4 estudadas.

Nas amostras com 125% de H_3PO_4 , o aumento da quantidade de ativador aumentou a microporosidade, especialmente os microporos mais largos (entre 1 e 2 nm), e mesoporos. Assim como na proporção de 75% de H_3PO_4 , o aumento de 550 a 750 °C causou diminuição geral da porosidade, diminuindo o volume dos mesoporos e dos microporos mais largos (entre 1 e 2 nm), porém, o volume de microporos estreitos (<1 nm) aumentou. A 950 °C, houve aumento da microporosidade em comparação com as amostras tratadas a 550 e a 750 °C, mas a mesoporosidade aumentou em comparação com a amostra tratada a 750 °C e foi a mesma em comparação com a amostra tratada a 550 °C.

5.2.3. Fe₂O₃

Neste capítulo são discutidos os resultados da caracterização da série de amostras de fibra e casca de coco verde ativadas por Fe₂O₃, preparadas conforme metodologia descrita no capítulo 4.2.4.

As amostras foram analisadas por ensaios de termogravimetria, caracterizadas texturalmente a partir de isotermas de N₂ a 77 K e de Ar a 87 K, e analisadas morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura.

A Tabela 21 mostra as condições de ativação das amostras de fibra e casca ativadas por Fe₂O₃.

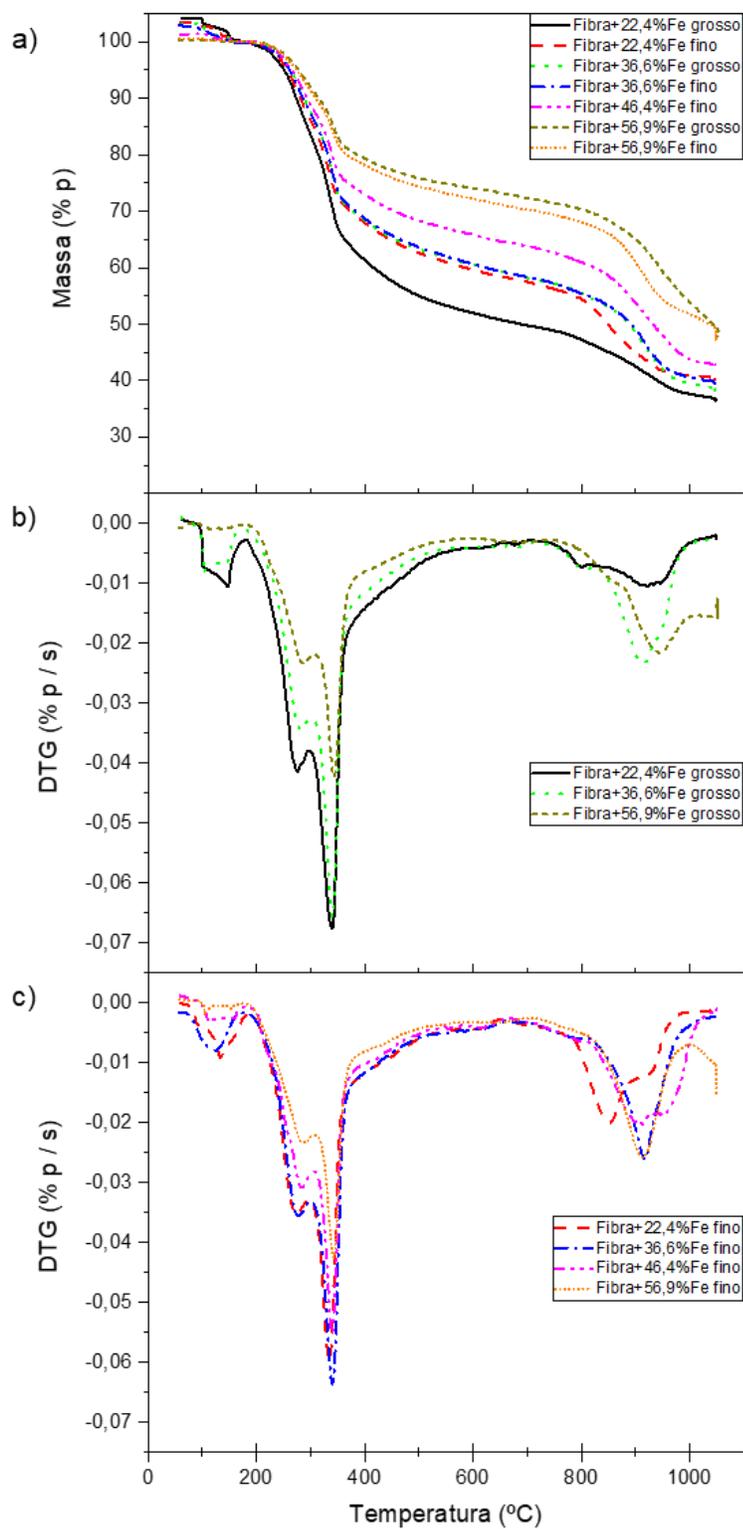
Tabela 21. Condições de ativação das amostras de fibra e casca ativadas por Fe₂O₃.

Nome da amostra	Precursor	Proporção de Fe ₂ O ₃ (% p)	Fe ₂ O ₃	Rendimento após tratamento térmico (%)	Rendimento após tratamento térmico teórico (%)	Massa de ferro reduzido teórico (%)
F22FeG950	fibra	22,4	Grosso	38,1	35,5	44,5
F22FeF950	fibra	22,4	Fino	38,6	35,5	44,5
F44FeG950	fibra	36,6	Grosso	41,0	38,1	66,0
F44FeF950	fibra	36,6	Fino	42,2	38,1	66,0
F66FeF950	fibra	46,4	Fino	44,2	39,9	78,8
C24FeG950	casca	18,5	Grosso	30,5	26,9	45,1
C24FeF950	casca	18,5	Fino	30,2	26,9	45,1
C48FeG950	casca	31,3	Grosso	34,9	30,4	67,2
C48FeF950	casca	31,3	Fino	34,5	30,4	67,2
C72FeF950	casca	40,6	Fino	37,5	33,0	80,4

Fonte: Autor.

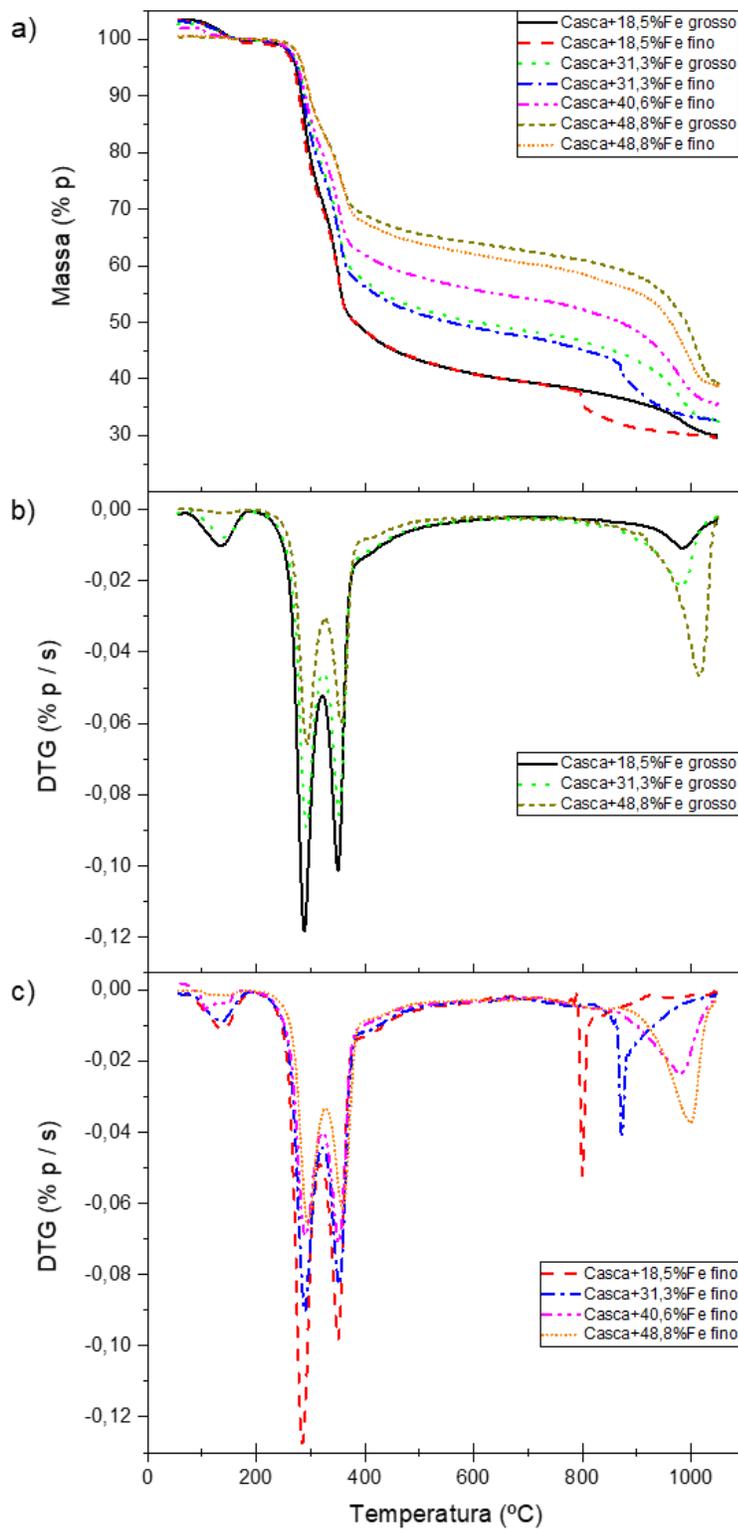
As Figura 36 e Figura 37 mostram os resultados das termogravimetrias das amostras de fibra e casca ativadas com Fe₂O₃.

Figura 36. Termogravimetria da fibra de coco verde ativadas por Fe_2O_3 . a) TG; b) DTG das amostras de fibra ativadas com Fe_2O_3 grosso, c) DTG das amostras de fibra ativadas com Fe_2O_3 fino.



Fonte: Autor.

Figura 37. Termogravimetria da casca de coco verde ativadas por Fe_2O_3 . a) TG; b) DTG das amostras de casca ativadas com Fe_2O_3 grosso, c) DTG das amostras de casca ativadas com Fe_2O_3 fino.



Fonte: Autor.

Os rendimentos após tratamento térmico teórico são calculados a partir da perda de massa pela saída do material volátil do precursor (medida pela análise imediata) e da saída de monóxido de carbono pela reação de redução do ferro, onde o carbono fixo do precursor (da análise imediata) reage com o oxigênio do óxido de ferro.

Os rendimentos das amostras após o tratamento térmico, tanto das amostras preparadas para os ensaios de adsorção (Tabela 21), quanto das amostras dos ensaios de termogravimetria (Figura 36 e Figura 37) foram maiores que os teóricos. Podem ter ocorrido dois fenômenos, simultâneos ou não: 1) a fixação do carbono dos voláteis por reações com a ganga do minério de ferro; 2) os voláteis da decomposição térmica do precursor, principalmente da lignina onde a decomposição ocorre mesmo a altas temperaturas, reagem com o óxido de ferro nas reações de redução.

As composições denominadas “Fibra+56,9%Fe” e “Casca+48,8%Fe” são proporções estequiométricas da reação de redução do ferro pelo carbono fixo da fibra e da casca, respectivamente.

Conforme indicado no capítulo 5.1, as etapas de perda de massa observadas em temperaturas abaixo de 500 °C correspondem com a degradação térmica da hemicelulose (entre 260 e 320 °C), celulose (entre 300 e 370 °C) e lignina. Ao contrário do que ocorre com a ativação por ácido fosfórico (capítulo 5.2.2), o Fe_2O_3 não afeta as etapas de degradação dos biopolímeros. Como se pode ver na Figura 36 e na Figura 37, tanto a temperatura final, quanto a temperatura de velocidade máxima de perda de massa não são afetadas pela presença do agente ativante (comparar com a Figura 27), e nem pela quantidade de Fe_2O_3 utilizada.

O efeito do Fe_2O_3 só se é notado em temperaturas altas, quando as reações de redução carbotérmica começam.

As reações de redução do ferro pela fibra de coco começam em temperaturas entre 700 °C (minério de ferro fino) e 740 °C (minério de ferro grosso) e atingem a taxa máxima de reação entre 850 e 910 °C para o minério de ferro fino, e entre 910 e 940 °C para o minério de ferro grosso. A maior disponibilidade de carbono nas composições com menor proporção de Fe_2O_3 fazem com que as reações de redução comecem antes, fato notado principalmente nas amostras com o minério grosso. Para as amostras com o minério fino, esse fato foi notado apenas na amostra com menor proporção de Fe_2O_3 .

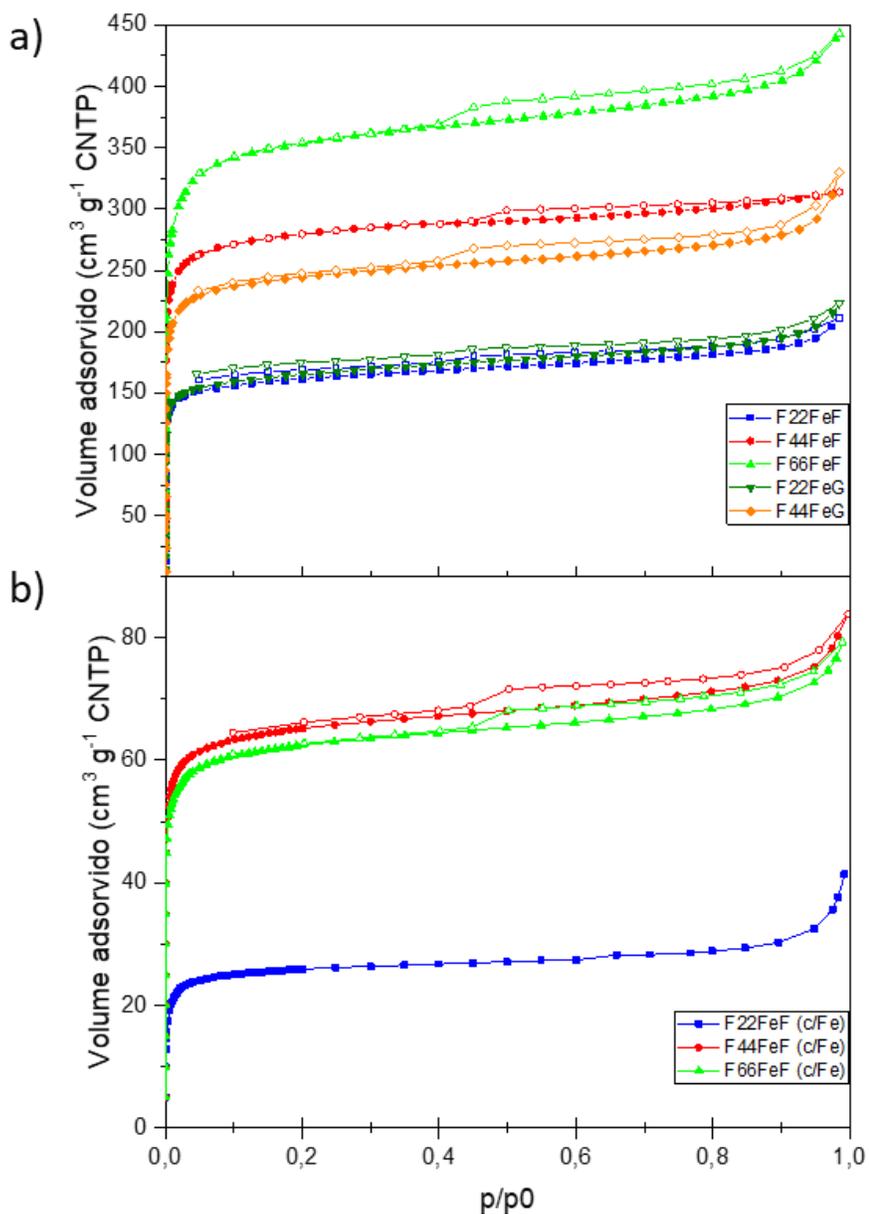
(22,4%), em proporções maiores, as reações tiveram seu início e sua maior taxa praticamente nas mesmas temperaturas, ou seja, nessas proporções, o efeito do tamanho de partícula do minério se sobrepõe ao efeito da quantidade de carbono. Pelas curvas DTGs, ao atingir 1050 °C, as misturas de fibra com proporções de minério de ferro com excesso de carbono já terminaram as reações de redução. Entretanto, as misturas estequiométricas ainda estão reagindo ao atingir 1050 °C, nesse caso conforme a disponibilidade de carbono vai diminuindo no decorrer das reações de redução, não há tempo suficiente para que elas se completem nesse ciclo térmico.

As reações de redução do ferro pela casca do coco começam em temperaturas entre 790 (minério de ferro fino) e 800 °C (minério de ferro grosso) e atingem a taxa máxima de reação entre 800 e 1000 °C para o minério de ferro fino, e entre 980 e 1010 °C para o minério grosso. Desconsiderando a intensidade dos vales, o perfil das curvas de DTG das misturas de casca com minério de ferro grosso praticamente não mudou pela variação da quantidade de Fe_2O_3 , mostrando que o tamanho de partícula do minério é um grande limitante para a reação de redução. Nas misturas de casca com minério de ferro fino, as temperaturas de máxima taxa de redução foram tão menores quanto maior a proporção do precursor. A mistura com 18,5% de Fe_2O_3 fino não iniciou as reações de redução de forma gradativa, ela teve uma aceleração muito grande a 790 °C e praticamente completou a redução do ferro a 820 °C. A mistura com 31,3% de Fe_2O_3 fino começou a redução, a 810 °C, com a taxa de perda de massa aumentando relativamente devagar, porém, similarmente à amostra com 18,5%, houve uma grande aceleração na taxa de reação a 860 °C e começa a desacelerar rapidamente a 870 °C. Não foi observado esse comportamento nas amostras com 40,6 e 48,8% de Fe_2O_3 fino. A amostra com 40,6% começou a redução a 850 °C e aumentou a taxa de forma gradativa até o máximo a 980 °C, onde desacelerou também de forma gradativa até completar a reação. A amostra com 48,8% começou a redução a 880 °C e aumentou gradativamente até o máximo a 1000 °C, onde desacelerou até completar a reação a 1050 °C. Aparentemente, todas as misturas completaram as reações de redução ao atingir 1050 °C.

A Figura 38 e a Figura 39 mostram as isotermas de N_2 a 77 K e de Ar a 87 K das amostras de fibra e casca tratadas a 950 °C com diferentes quantidades de Fe_2O_3 . A Figura 38a)

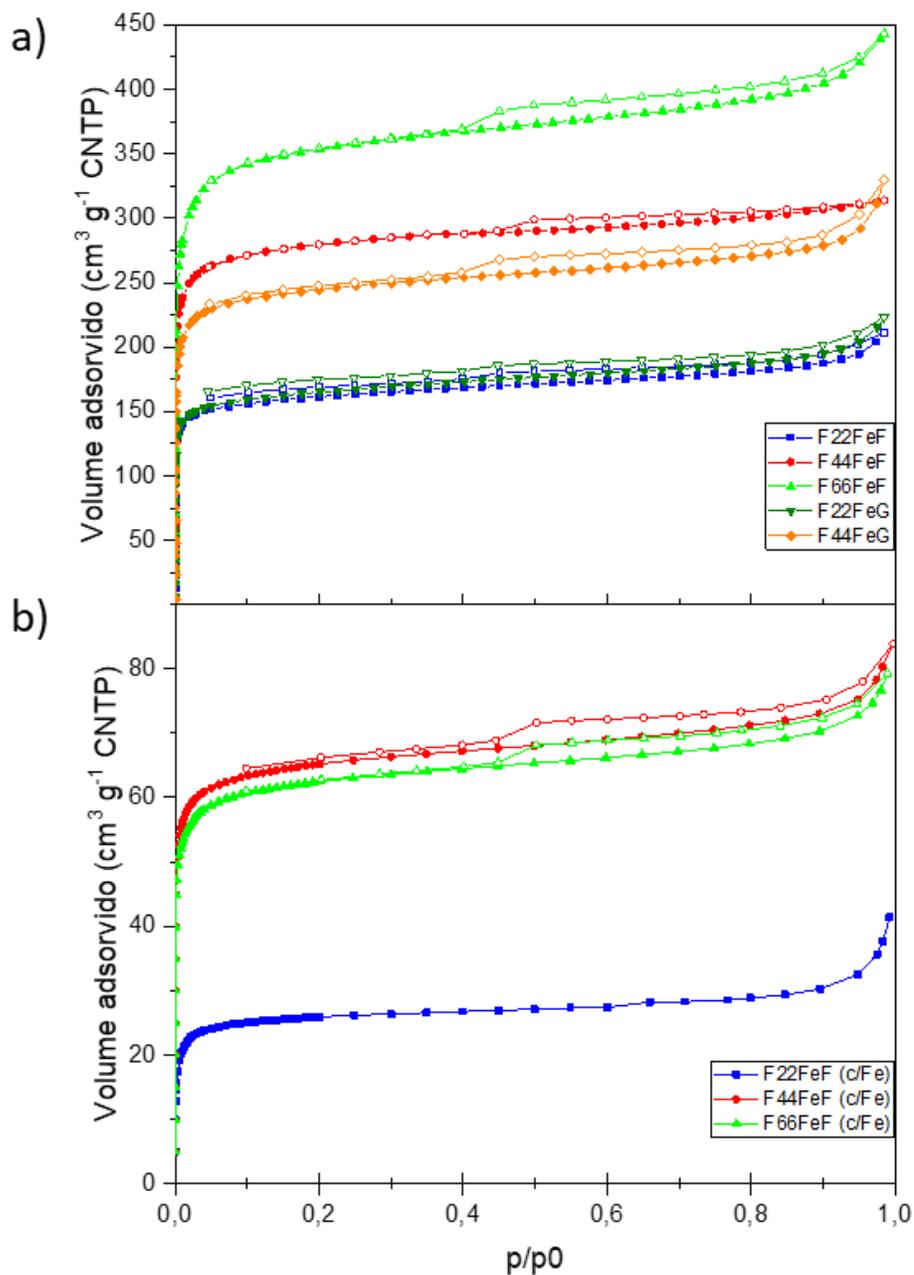
e a Figura 39a) são as amostras de carvão ativado depois de eliminar o ferro com ácido clorídrico (conforme metodologia descrita no capítulo 4.2.4). A Figura 38b) e a Figura 39b) (identificadas pela abreviatura “(c/Fe)”) são as amostras de carvão ativado sem eliminar o ferro.

Figura 38. Isotermas de N₂ a 77 K e isotermas de Ar a 87 K das amostras de fibra ativadas com Fe₂O₃. a) isotermas de Ar a 87 K das amostras de fibra ativadas com Fe₂O₃, sem ferro; b) isotermas de N₂ a 77 K das amostras de fibra ativadas com Fe₂O₃, com ferro. Símbolos completos = adsorção; símbolos abertos = dessorção.



Fonte: Autor.

Figura 39. Isotermas de N₂ a 77 K e isotermas de Ar a 87 K das amostras de casca ativadas com Fe₂O₃. a) isotermas de Ar a 87 K das amostras de casca ativadas com Fe₂O₃, sem ferro; b) isotermas de N₂ a 77 K das amostras de casca ativadas com Fe₂O₃, com ferro. Símbolos completos = adsorção; símbolos abertos = dessorção.



Fonte: Autor.

Comparando as isotermas das amostras de fibra e casca com Fe₂O₃ fino, nota-se que mesmo após a remoção do ferro reduzido, o formato das curvas praticamente se

mantém. Como o ferro reduzido não é um material poroso ele não contribui na adsorção do nitrogênio ou argônio.

De acordo com a classificação da IUPAC, com exceção da amostra F66FeF, todas as amostras de fibra ativadas com Fe_2O_3 , com e sem ferro, (Figura 38) se enquadram como isotermas de tipo I(a), típico de materiais onde há predominância de microporos estreitos. A amostra isoterma da amostra F66FeF pode ser classificada como uma isoterma tipo I(b), onde há presença de microporos mais largos e mesoporos estreitos. As amostras de fibra com 22,4% de Fe_2O_3 não apresentaram histerese. As amostras com maior quantidade de ferro apresentaram histerese tipo H4, típica de carvões micro-mesoporosos.

As amostras de casca ativadas por Fe_2O_3 grosso apresentaram um perfil de isoterma tipo I(a), típico de materiais microporosos constituídos principalmente de microporos estreitos, e a amostra com 31,3% de Fe_2O_3 grosso apresentou uma pequena histerese tipo H4. Já as amostras de casca ativadas por Fe_2O_3 fino apresentaram um perfil de isoterma que é uma combinação de tipo I a pressões relativas baixas e tipo IV a pressões relativas altas, com um perfil de histerese tipo H4. Essa forma é uma indicativa de materiais com uma porosidade muito heterogênea, com a presença de microporos e mesoporos de distintos tamanhos. O aumento da proporção de Fe_2O_3 aumentou a quantidade de argônio adsorvido, independente do precursor, porém a diminuição do tamanho de partícula do Fe_2O_3 teve efeitos contrários na fibra e na casca. A diminuição do tamanho de partícula do Fe_2O_3 aumentou a adsorção de argônio das amostras de fibra, enquanto nas amostras de casca esse efeito foi o oposto, a diminuição do tamanho de partícula causou a diminuição da adsorção de nitrogênio.

Os carvões a partir das fibras com ferro na estrutura apresentaram isotermas que são uma combinação de tipo I a baixas pressões relativas e com uma pequena característica de isoterma tipo IV a altas pressões. Em contrapartida, os carvões a partir da casca com ferro na estrutura, embora também apresentem isotermas que são uma combinação de isotermas tipo I e IV, têm uma característica mais marcante da isoterma tipo IV a altas pressões, devido a maior presença de mesoporos, como se pode ver nos valores de volumes de poros da Tabela 22. Apesar do peso de ferro no carvão aumenta com a quantidade inicial de Fe_2O_3 utilizada, a porosidade aumenta com essa variável, o que

índia um aumento da porosidade ao aumentar a quantidade de Fe_2O_3 . Finalmente, ao se comparar com as amostras sem ferro, os carvões com ferro na sua estrutura adsorvem muito menos quantidade de adsorbato. Isso ocorre pois o ferro contribui com peso, mas não com porosidade. A forma das isotermas são praticamente iguais para as amostras com e sem ferro (comparando as isotermas com as mesmas quantidades e tamanho de partícula de ferro, na Figura 38 e na Figura 39), indicando que o ferro não bloqueia a porosidade dos carvões ativados.

A Tabela 22 mostra os resultados da caracterização textural dos carvões ativados com Fe_2O_3 , obtidos a partir das isotermas de N_2 a 77 K (amostras com ferro) e a partir das isotermas de Ar a 87 K (amostras sem ferro).

Tabela 22. Caracterização textural dos carvões ativados com Fe_2O_3 .

Amostra	N_2 (77 K) e Ar (87 K)						
	V_t	Método	Método	$V_t - V_{\mu p}(\text{DR})$	Método DFT		
		BET	DR		$V_{\mu p} (<1\text{nm})$	$V_{\mu p} (<2\text{nm})$	V_{mp}
		Área superficial	$V_{\mu p}$	V_{mp}	$V_{\mu p} (<1\text{nm})$	$V_{\mu p} (<2\text{nm})$	V_{mp}
F22FeG	0,27	552	0,22	0,05	0,19	0,22	0,04
F22FeF	0,26	550	0,21	0,05	0,19	0,22	0,04
F44FeG	0,40	837	0,33	0,07	0,29	0,31	0,06
F44FeF	0,40	957	0,37	0,03	0,34	0,36	0,03
F66FeF	0,56	1208	0,48	0,08	0,39	0,45	0,08
F22FeF(c/Fe)	0,06	100	0,04	0,01	0,03	0	0
F44FeF(c/Fe)	0,12	252	0,10	0,02	0,08	0,10	0,02
F66FeF(c/Fe)	0,12	242	0,10	0,02	0,08	0,09	0,02
C24FeG	0,26	471	0,19	0,07	0,16	0,19	0,05
C24FeF	0,21	242	0,10	0,11	0,05	0,11	0,09
C48FeG	0,39	794	0,30	0,09	0,27	0,30	0,09
C48FeF	0,29	386	0,15	0,13	0,10	0,16	0,11
C72FeF	0,52	767	0,30	0,22	0,24	0,28	0,21
C24FeF(c/Fe)	0,07	71	0,03	0,04	0,01	0,02	0,05
C48FeF(c/Fe)	0,11	152	0,06	0,05	0,04	0,06	0,04
C72FeF(c/Fe)	0,13	184	0,07	0,05	0,05	0,06	0,02

Obs.: V_t = Volume total de poros, $V_{\mu p}$ = Volume de microporos, V_{mp} = Volume de mesoporos. Área superficial em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e volume de poros em $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. Fonte: Autor.

As amostras de fibra ativadas com 22,4% de Fe_2O_3 grosso e fino geraram carvões ativados com praticamente a mesma porosidade. Já as amostras de fibra ativadas com 36,6% de Fe_2O_3 , a diferença de tamanho de partícula do minério de ferro não afetou o volume total de poros, porém, afetou a o tipo de porosidade gerada. A amostra com Fe_2O_3 fino gerou mais microporos que a amostra com Fe_2O_3 grosso. O Fe_2O_3 gera na fibra, predominantemente microporos estreitos ($< 1 \text{ nm}$) como se pode ver na Figura 40. A amostra “F66FeF(c/Fe)” tem uma porosidade menor que a amostra “F44FeF(c/Fe)” porque apesar de a primeira gerar um carvão mais poroso, a presença do ferro não contribui para a porosidade, mas tem uma grande parcela no peso da amostra.

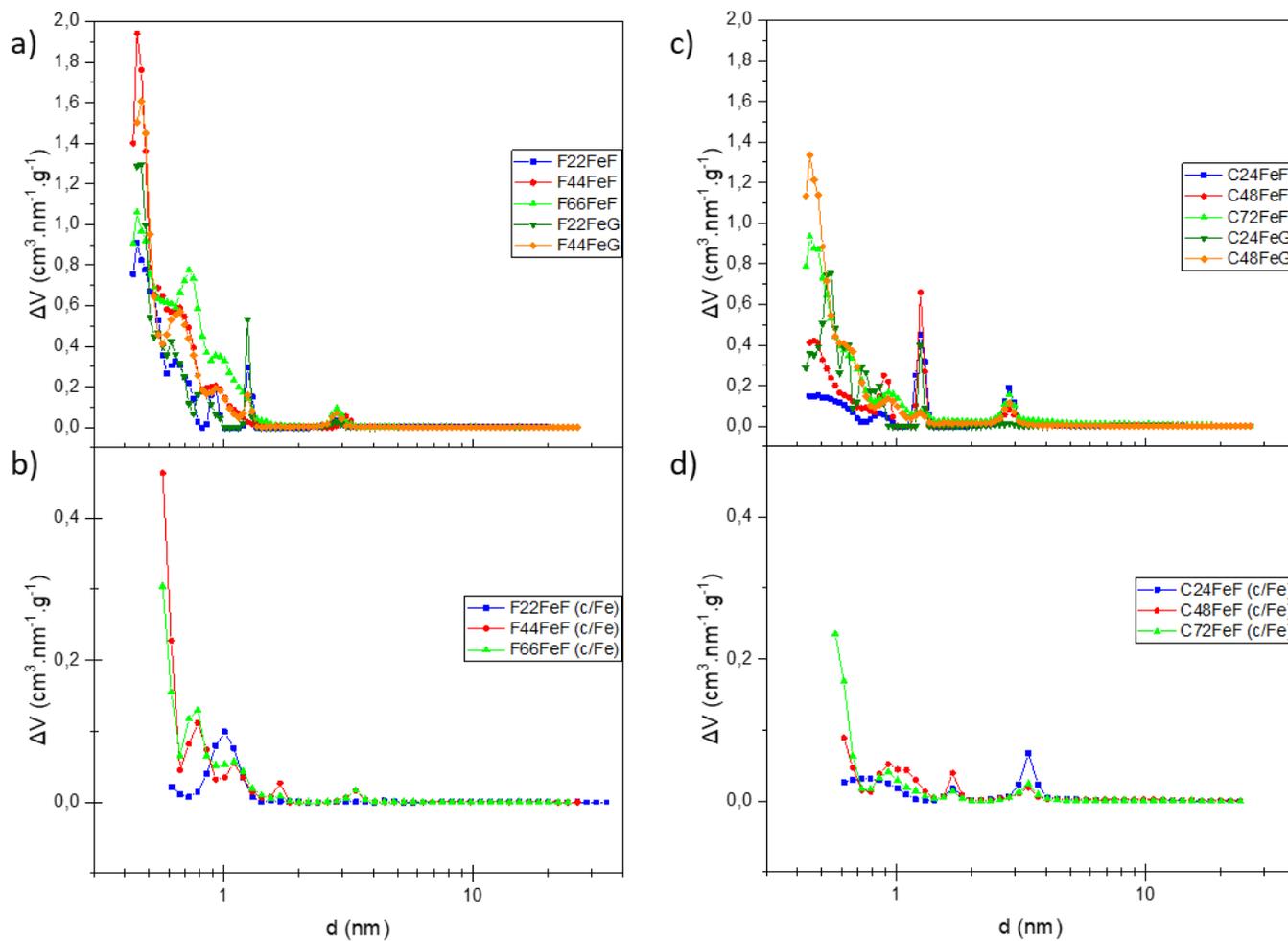
Nas amostras de casca ativadas com Fe_2O_3 , o efeito do tamanho de partícula na porosidade do carvão foi o oposto do observado nas amostras de fibra. A casca ativada com Fe_2O_3 grosso gera mais volume de poros e mais microporos que a ativada com Fe_2O_3 fino, e, por sua vez, a casca ativada com Fe_2O_3 fino gera mais mesoporos.

Em termos gerais, o Fe_2O_3 , independentemente do seu tamanho de partícula, gera mais porosidade na fibra que na casca.

A evolução da porosidade em função da quantidade e do tamanho do Fe_2O_3 se vê claramente nas distribuições de tamanhos de poros representadas na Figura 40. Para a fibra, ao aumentar a quantidade de Fe_2O_3 fino, aumenta a quantidade de microporos e também seu tamanho. Já com o Fe_2O_3 grosso, a quantidade de microporos é menor. Para a casca, o desenvolvimento de microporos é menor que na fibra, além disso, o Fe_2O_3 grosso produz mais porosidade.

Figura 40. Distribuição de tamanho de poros pelo modelo DFT a partir das isotermas de Ar a 87 K (amostras de fibra e casca sem Fe) das isotermas de N₂ a 77 K (amostras de fibra e casca com Fe).

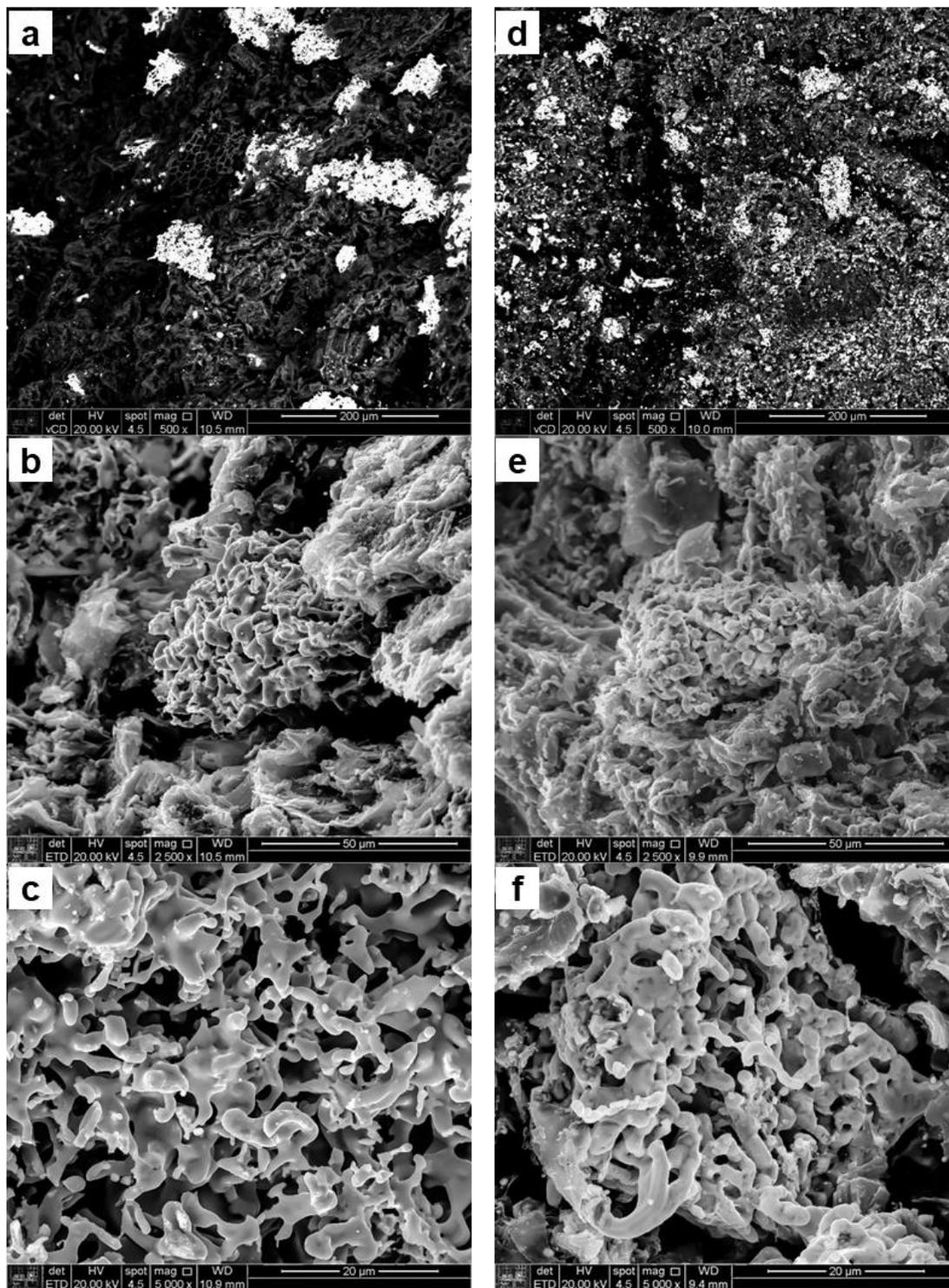
a) fibra sem Fe; b) fibra com Fe; c) casca sem Fe; d) casca com Fe.



Fonte: Autor.

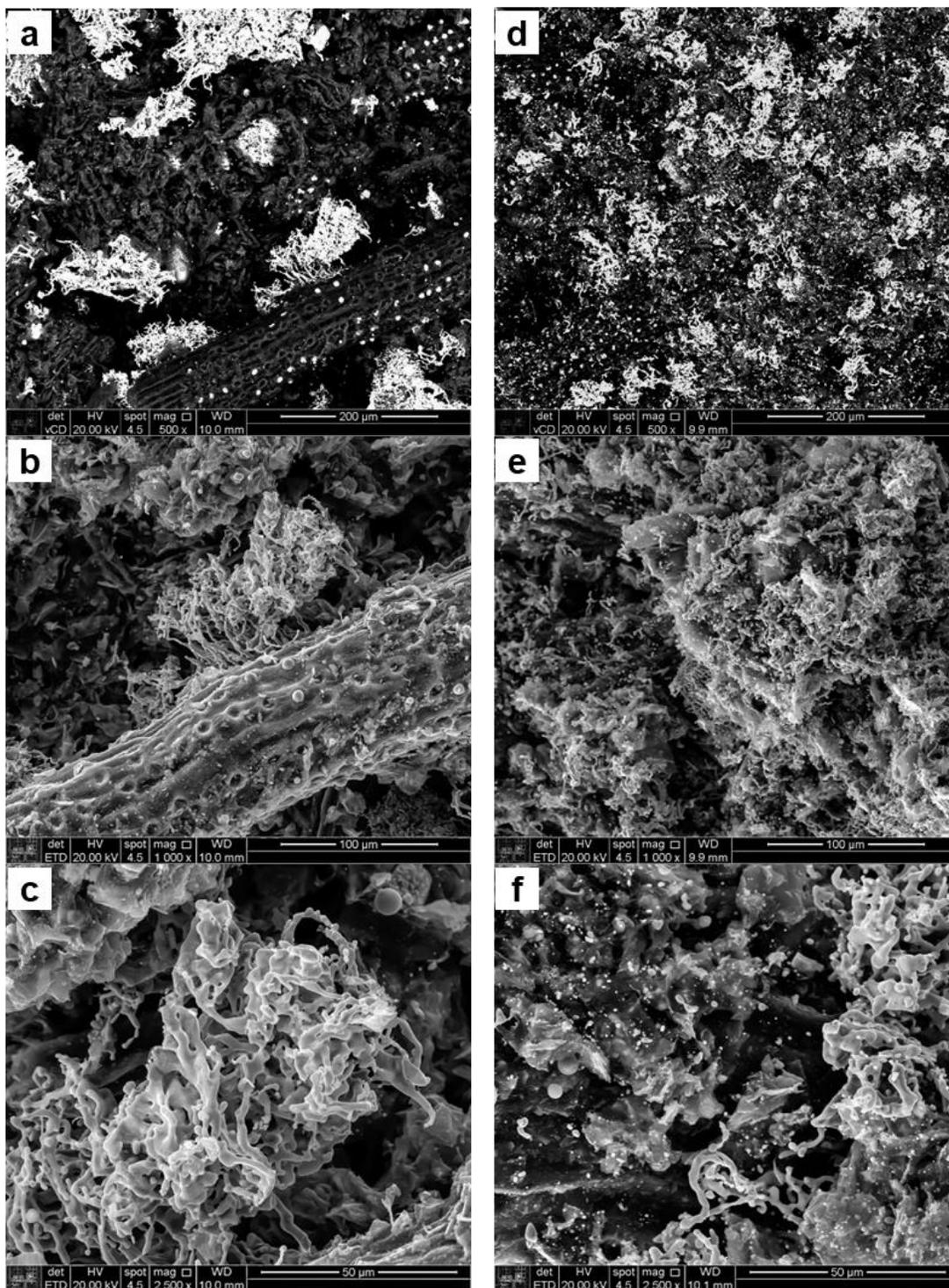
As figuras a seguir (da Figura 41 à Figura 45) são imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de fibra e casca com Fe₂O₃ após tratamento térmico a 950 °C.

Figura 41. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de fibra ativadas com 22,4% de Fe_2O_3 . a) elétrons retroespalhados, Fe_2O_3 grosso; b) elétrons secundários, Fe_2O_3 grosso; c) elétrons secundários, Fe_2O_3 grosso; d) elétrons retroespalhados, Fe_2O_3 fino; e) elétrons secundários, Fe_2O_3 fino; f) elétrons secundários, Fe_2O_3 fino.



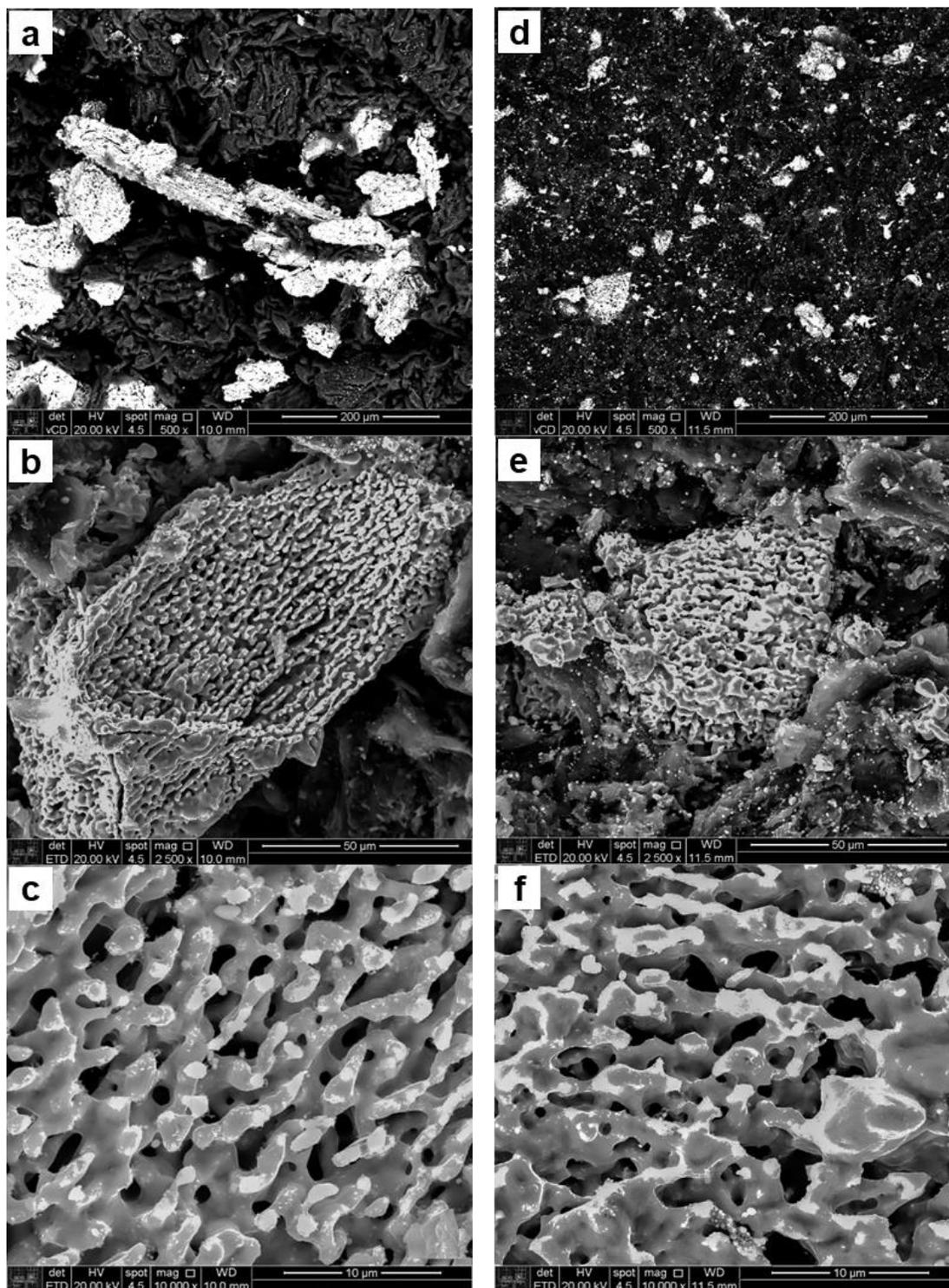
Fonte: Autor.

Figura 42. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de fibra ativadas com 36,6% de Fe_2O_3 . a) elétrons retroespalhados, Fe_2O_3 grosso; b) elétrons secundários, Fe_2O_3 grosso; c) elétrons secundários, Fe_2O_3 grosso; d) elétrons retroespalhados, Fe_2O_3 fino; e) elétrons secundários, Fe_2O_3 fino; f) elétrons secundários, Fe_2O_3 fino.



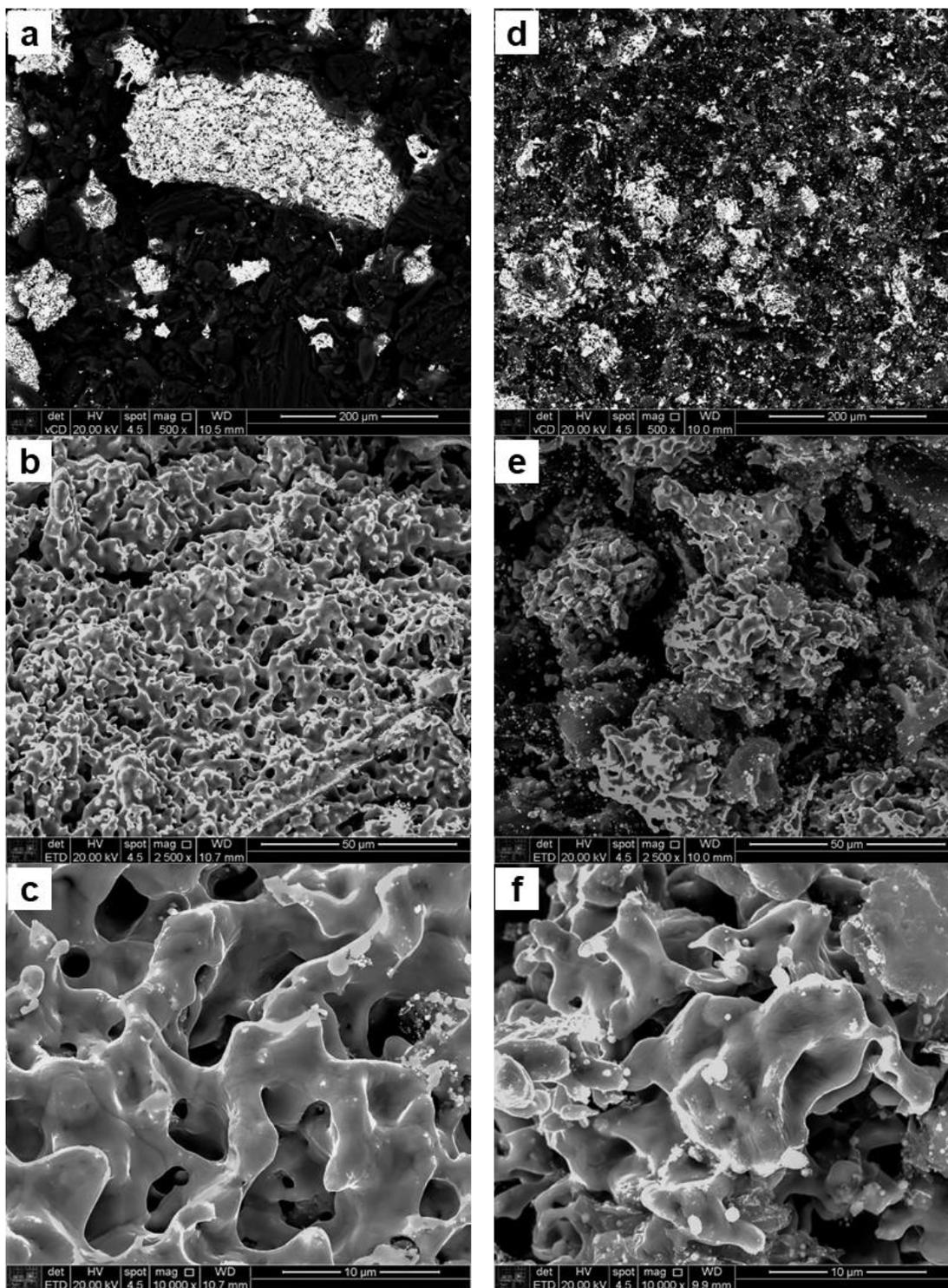
Fonte: Autor.

Figura 43. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de casca ativadas com 18,5% de Fe_2O_3 . a) elétrons retroespalhados, Fe_2O_3 grosso; b) elétrons secundários, Fe_2O_3 grosso; c) elétrons secundários, Fe_2O_3 grosso; d) elétrons retroespalhados, Fe_2O_3 fino, e) elétrons secundários, Fe_2O_3 fino; f) elétrons secundários, Fe_2O_3 fino.



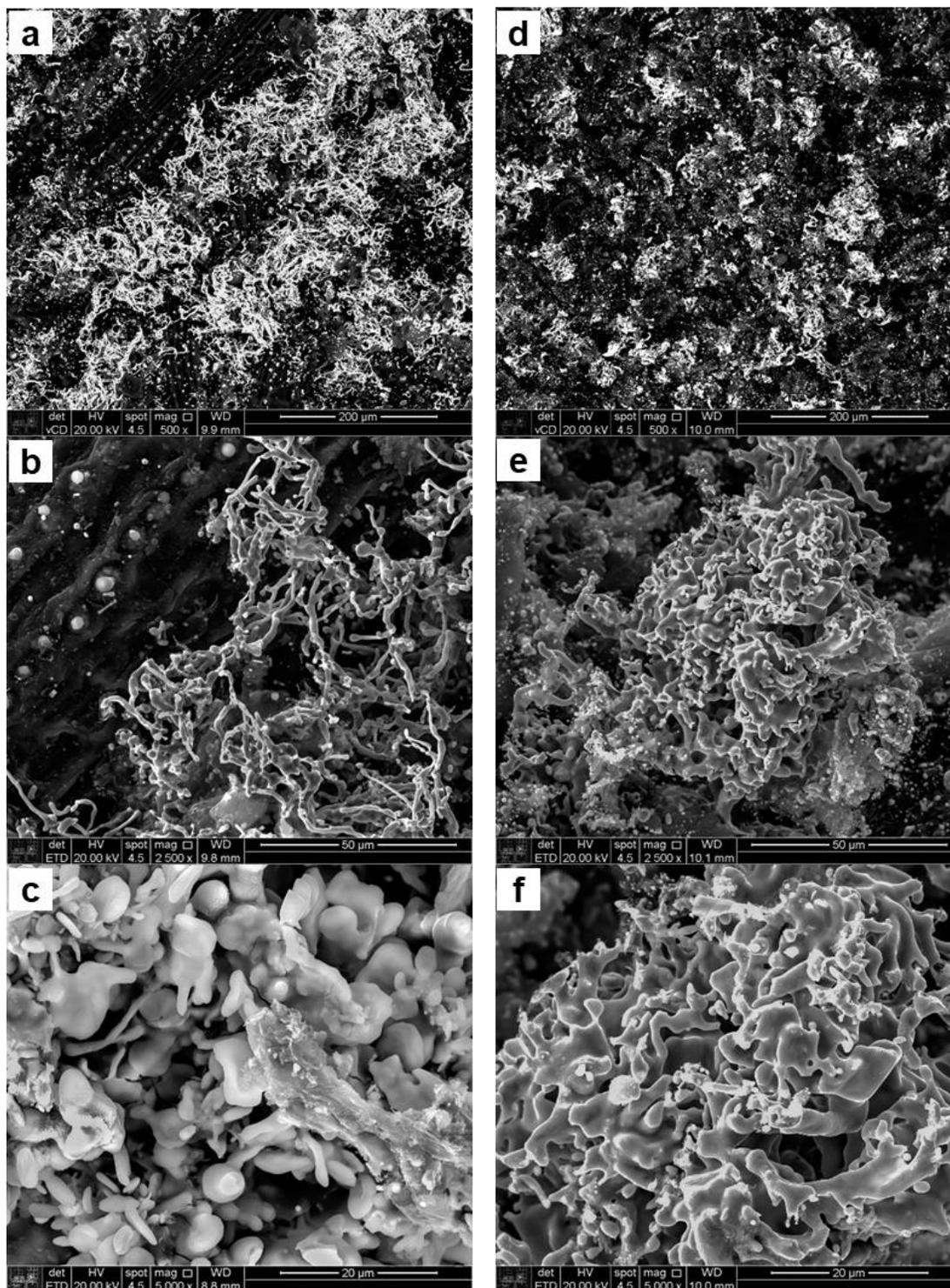
Fonte: Autor.

Figura 44. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de casca ativadas com 31,3% de Fe_2O_3 . a) elétrons retroespalhados, Fe_2O_3 grosso; b) elétrons secundários, Fe_2O_3 grosso; c) elétrons secundários, Fe_2O_3 grosso; d) elétrons retroespalhados, Fe_2O_3 fino, e) elétrons retroespalhados, Fe_2O_3 fino; f) elétrons secundários, Fe_2O_3 fino.



Fonte: Autor.

Figura 45. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de fibra ativadas com 46,4% de Fe_2O_3 fino e casca ativadas com 40,6% de Fe_2O_3 fino. a) elétrons retroespalhados, fibra; b) elétrons secundários, fibra; c) elétrons secundários, fibra; d) elétrons retroespalhados, casca; e) elétrons secundários, casca; f) elétrons secundários, casca.



Fonte: Autor.

Nas imagens geradas pelos elétrons retroespalhados, as estruturas mais brilhantes são elementos com maior peso atômico, ou seja, majoritariamente são as partículas de ferro reduzido e, em menor quantidade, a ganga do minério de ferro e as cinzas do precursor. As estruturas escuras são basicamente o carbono não reagido do precursor. Nota-se que, pelo menor tamanho de partícula do minério, os carvões (de fibra ou casca) com Fe_2O_3 fino tem uma maior dispersão das partículas de ferro reduzido, o que pode ser benéfico para as reações do processo Fenton.

Das imagens geradas por elétrons secundários, nota-se que a morfologia das partículas de ferro reduzido muda de acordo com o precursor utilizado. O ferro reduzido com a fibra é filamentososo, enquanto a redução do ferro pela casca não gera filamentos e tem uma estrutura mais compactada, mas aparentemente com muitos poros.

Além disso, apesar da alta temperatura de tratamento térmico (950 °C), as amostras conservam a morfologia dos precursores vegetais.

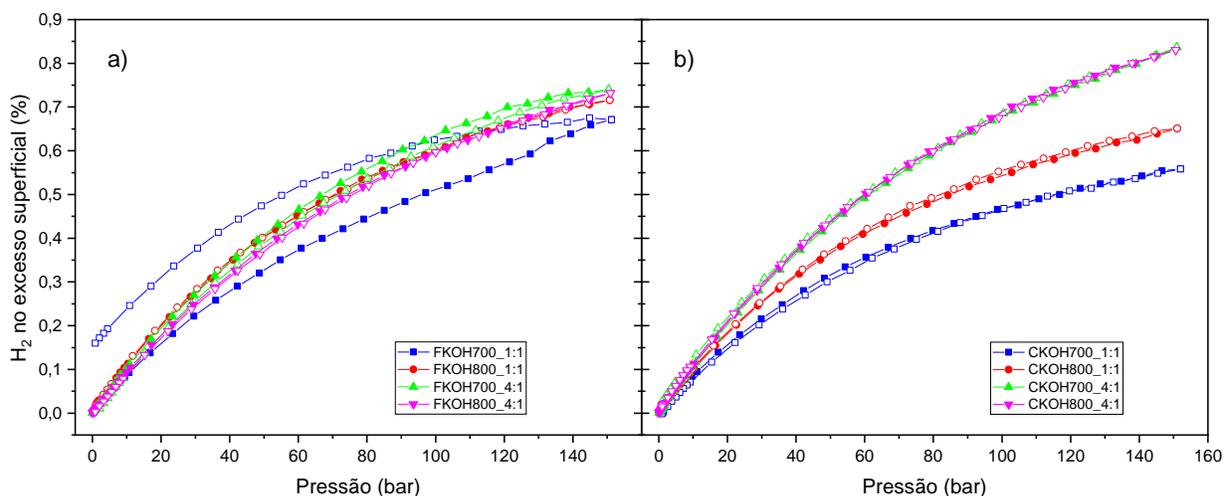
5.3. APLICAÇÕES

5.3.1. Armazenamento de H₂

Neste capítulo são mostrados os resultados obtidos do estudo de armazenamento de hidrogênio a altas pressões por adsorção em carvões ativados. Para esta aplicação foram selecionados os carvões preparados por ativação química com KOH, pois são os que apresentam um maior desenvolvimento de microporosidade, que é fundamental para esta aplicação, conforme indicado no capítulo 3.8.4.

A Figura 46 mostra os resultados dos ensaios de adsorção de hidrogênio. Os resultados de adsorção de H₂ no excesso superficial são de gramas de hidrogênio por gramas de carvão ativado.

Figura 46. Isotermas de adsorção de H₂ a 298 K. a) carvão de fibra ativado com KOH; b) carvão de casca ativado com KOH. Símbolos completos = adsorção; símbolos abertos = dessorção.

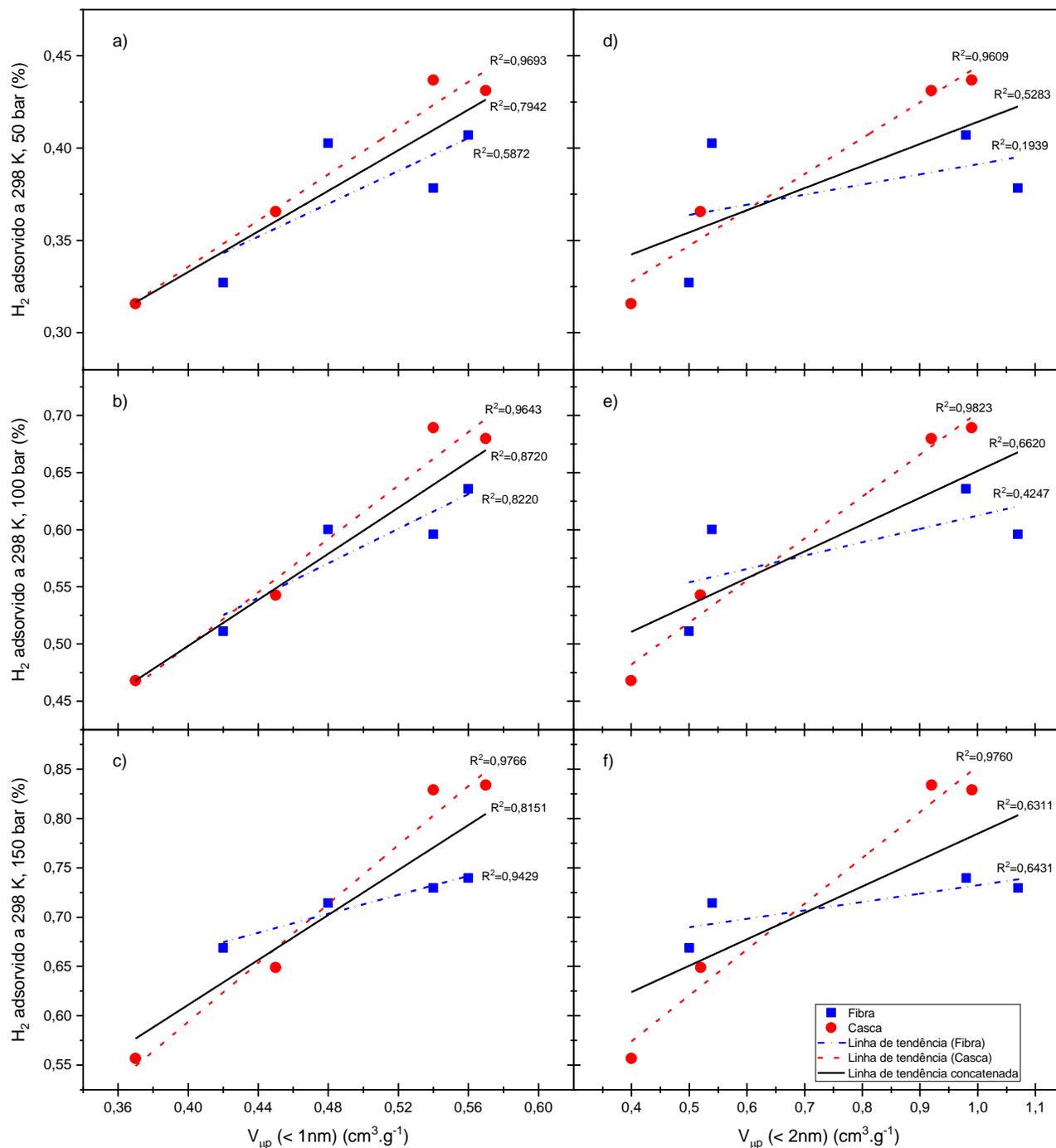


Fonte: Autor.

Nota-se que o desempenho dos carvões de fibra ativados em proporção 1:1 tiveram um desempenho melhor que os carvões de casca ativados nas mesmas condições. Por sua vez, os carvões de casca ativados em proporção 4:1 adsorveram mais hidrogênio que os carvões de fibra ativados nas mesmas condições.

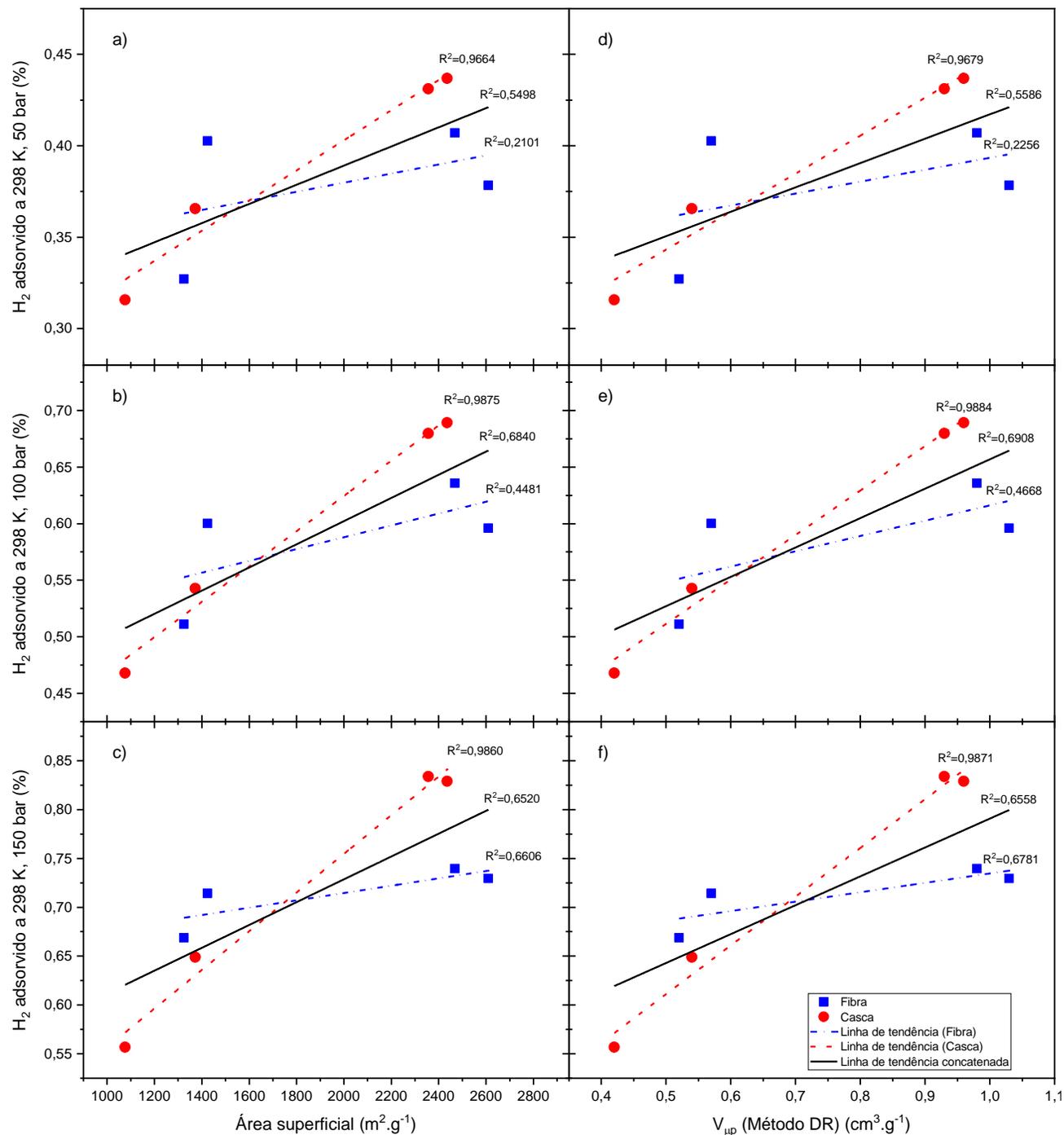
As figuras a seguir (da Figura 47 à Figura 50) mostram a adsorção de hidrogênio a diferentes pressões (50, 100 e 150 bar) em função das características texturais, obtidas a partir de isotermas de N₂ a 77 K e de isotermas de CO₂ a 273 K, dos carvões ativados por KOH. Foram traçadas linhas de tendência linear dos resultados individualmente (em função do precursor) e concatenada.

Figura 47. Hidrogênio adsorvido no excesso superficial (298 K) a diferentes pressões em função dos volumes de microporos calculados pelo método DFT a partir de isotermas de N₂ a 77 K dos carvões ativados por KOH: a) H₂ a 50 bar, volume de microporos menores que 1 nm; b) H₂ a 100 bar, volume de microporos menores que 1 nm; c) H₂ a 150 bar, volume de microporos menores que 1 nm; d) H₂ a 50 bar, volume de microporos menores que 2 nm; e) H₂ a 100 bar, volume de microporos menores que 2 nm; f) H₂ a 150 bar, volume de microporos menores que 2 nm.



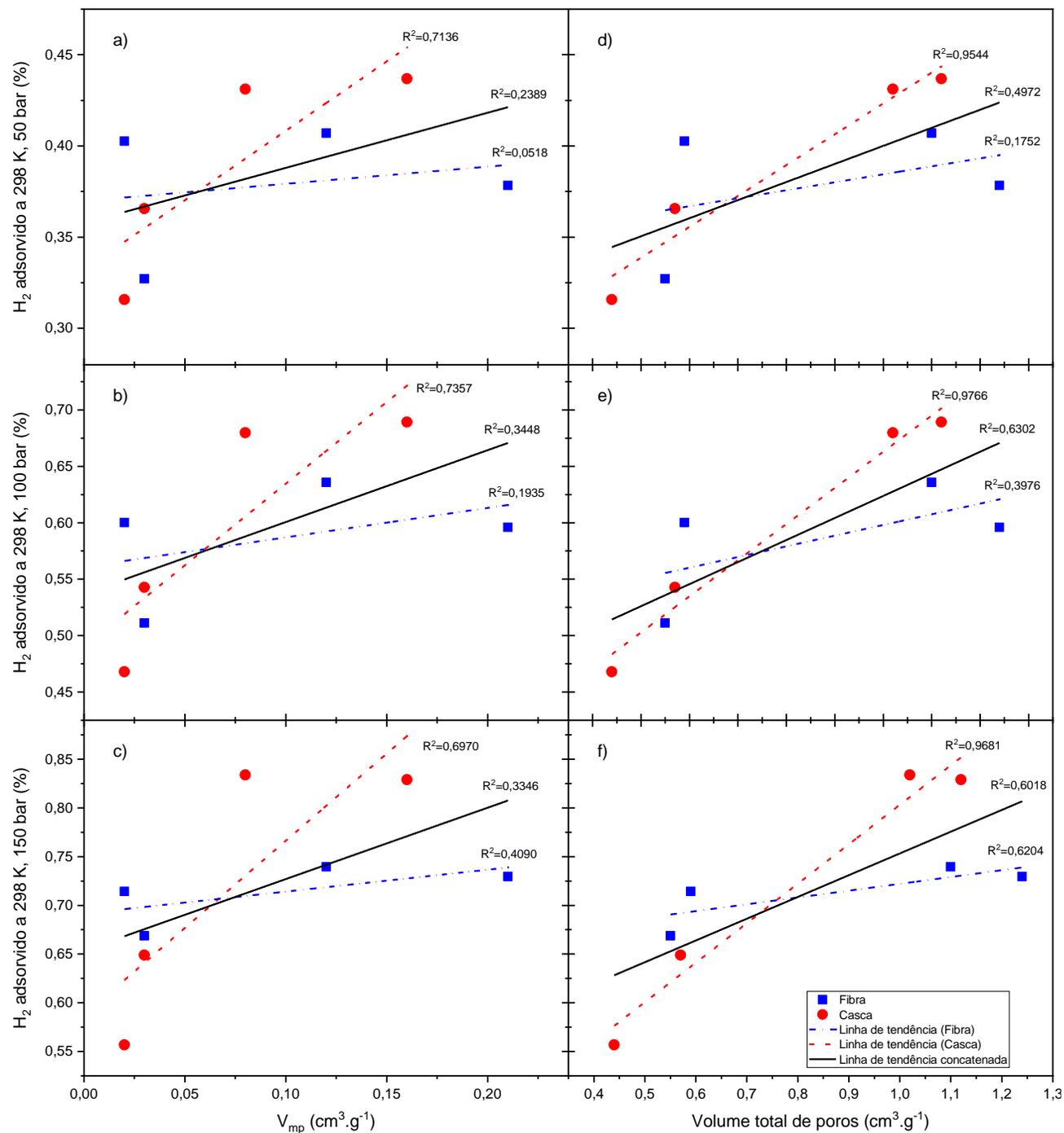
Fonte: Autor.

Figura 48. Hidrogênio adsorvido no excesso superficial (298 K) a diferentes pressões em função da área superficial (pelo método BET) e em função do volume de microporos (método DR), obtidos a partir de isotermas de N₂ a 77 K, dos carvões ativados por KOH: a) H₂ a 50 bar, área superficial; b) H₂ a 100 bar, área superficial; c) H₂ a 150 bar, área superficial; d) H₂ a 50 bar, volume de microporos (método DR); e) H₂ a 100 bar, volume de microporos (método DR); f) H₂ a 150 bar, volume de microporos (método DR).



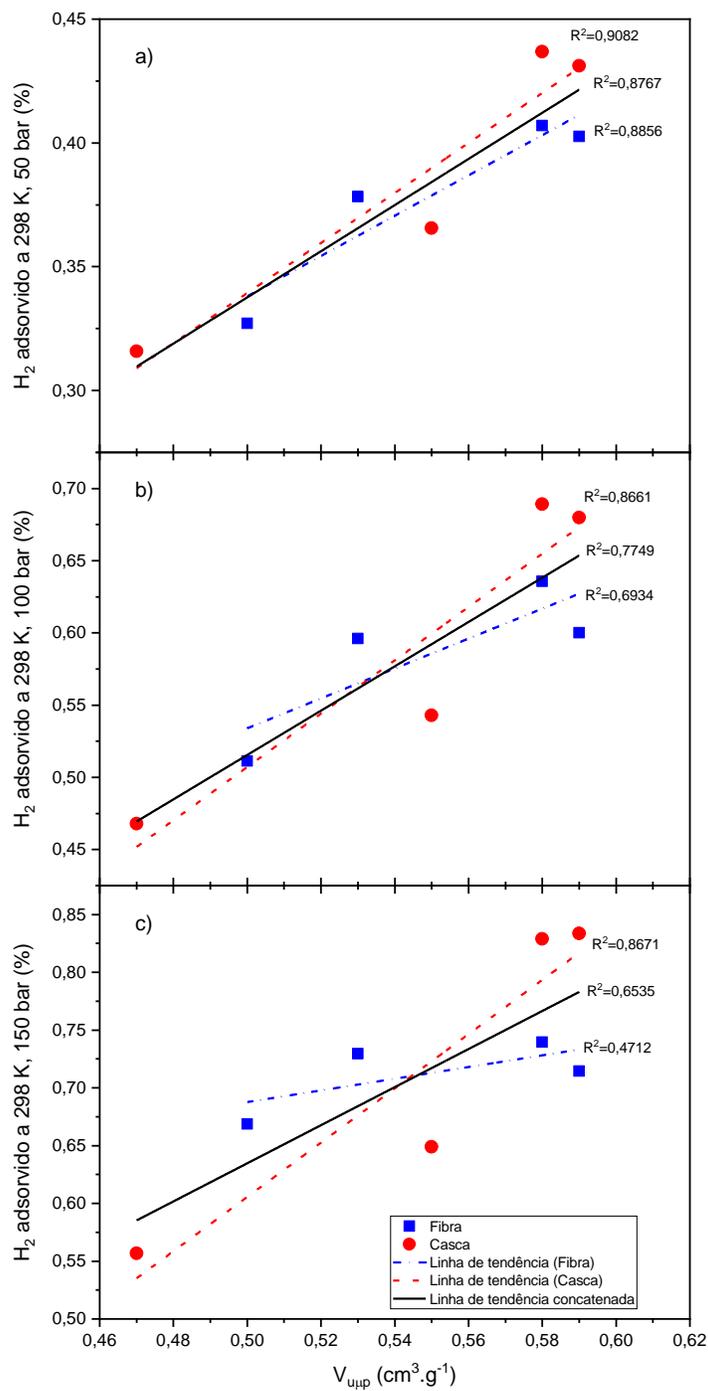
Fonte: Autor.

Figura 49. Hidrogênio adsorvido no excesso superficial (298 K) a diferentes pressões em função do volume de mesoporos (calculado pela diferença entre o volume total de poros e o volume de microporos do método DR) e em função do volume total de poros, obtidos a partir de isotermas de N₂ a 77 K, dos carvões ativados por KOH: a) H₂ a 50 bar, volume de mesoporos; b) H₂ a 100 bar, volume de mesoporos; c) H₂ a 150 bar, volume de mesoporos; d) H₂ a 50 bar, volume total de poros; e) H₂ a 100 bar, volume total de poros; f) H₂ a 150 bar, volume total de poros.



Fonte: Autor.

Figura 50. Hidrogênio adsorvido no excesso superficial (298 K) a diferentes pressões em função do volume de ultramicroporos calculado pelo método DR, obtido a partir de isotermas de CO₂ a 273 K, dos carvões ativados por KOH: a) H₂ a 50 bar; b) H₂ a 100 bar; c) H₂ a 150 bar.



Fonte: Autor.

Nota-se que os resultados se ajustam melhor quando estão separados em função do precursor utilizado para a fabricação do carvão ativado, mostrando que a adsorção de hidrogênio por carvões ativados não depende exclusivamente de suas características porosas, mas também do precursor utilizado para fabricá-los. Entretanto, os resultados dos carvões de casca se ajustaram melhor às linhas de tendência linear que os resultados dos carvões de fibra.

Dos resultados de adsorção de hidrogênio em função das características texturais dos carvões de casca, obtidas a partir das isotermas de N₂ a 77 K (Figura 47 à Figura 49), se pode concluir que há correlação linear da adsorção de hidrogênio (a 50, 100 e a 150 bar) com todos os parâmetros analisados, com exceção do volume de mesoporos e volume total de poros (Figura 49), o que era de se esperar, já que a adsorção de hidrogênio a temperatura ambiente se dá principalmente nos microporos [94], que são predominantes no material estudado. Contudo, os resultados dos carvões de fibra mostraram que, analisando os mesmos parâmetros anteriores, conforme se aumenta a pressão de hidrogênio, a correlação aumenta (com valores de R² maiores que 0,6), também com exceção do volume de mesoporos e volume total de poros, mostrando que as características texturais obtidas pelas isotermas de N₂ a 77 K são mais relevantes quanto maior for a pressão utilizada para adsorver o hidrogênio.

Os resultados que mais se ajustaram a ambos os precursores foram os de adsorção de hidrogênio a 150 bar em função do volume de microporos menores que 1 nm (Figura 47, item c)), e em seguida foram os resultados de adsorção de H₂ a 50 bar em função do volume de ultramicroporos (Figura 50, item a)). Nota-se que a correlação entre a quantidade de H₂ adsorvida e o volume de microporos menores que 1 nm aumenta com o aumento da pressão, enquanto a correlação entre a quantidade de H₂ adsorvida e o volume de ultramicroporos diminui com o aumento de pressão. Diversos estudos mostraram (teoricamente e experimentalmente) que poros menores que 1 nm têm grande importância na adsorção de hidrogênio devido à alta força de atração das múltiplas paredes dos poros, e que poros com tamanhos próximos de 0,7 nm são ideais para armazenamento em diversos intervalos de pressões devido a sua capacidade de segurar múltiplas camadas de adsorbato enquanto mantém uma força atrativa relativamente alta [95]. Então, o motivo pelo qual a correlação entre os resultados de

adsorção de H₂ em função do volume de ultramicroporos diminui com o aumento da pressão é que esses poros muito pequenos são os primeiros a serem preenchidos a baixas pressões, enquanto os poros um pouco maiores (porém ainda menores que 1 nm) são preenchidos em altas pressões.

Fica claro que eficiência da adsorção de H₂ em carvões ativados é altamente dependente da microporosidade, em especial dos poros menores que 1 nm (ultramicroporos). Os ultramicroporos maiores (que são calculados pelas isotermas de N₂ a 77 K) são importantes para o armazenamento de hidrogênio (a 298 K) a pressões acima de 50 bar, enquanto os ultramicroporos menores (que são calculados pelas isotermas de CO₂ a 273 K) são importantes para o armazenamento de hidrogênio (a 298 K) a pressões até 50 bar.

5.3.2. Eliminação de contaminantes (Cu²⁺)

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos do estudo da eliminação de cátions metálicos em dissolução. Para isso foi utilizado o Cu²⁺ como cátion modelo e como adsorventes foram empregados os carvões ativados por ácido fosfórico. Como mostrado no capítulo 5.2.2, a ativação com ácido fosfórico produz carvões ativados com forte caráter ácido, o que favorece a adsorção de cátions em solução.

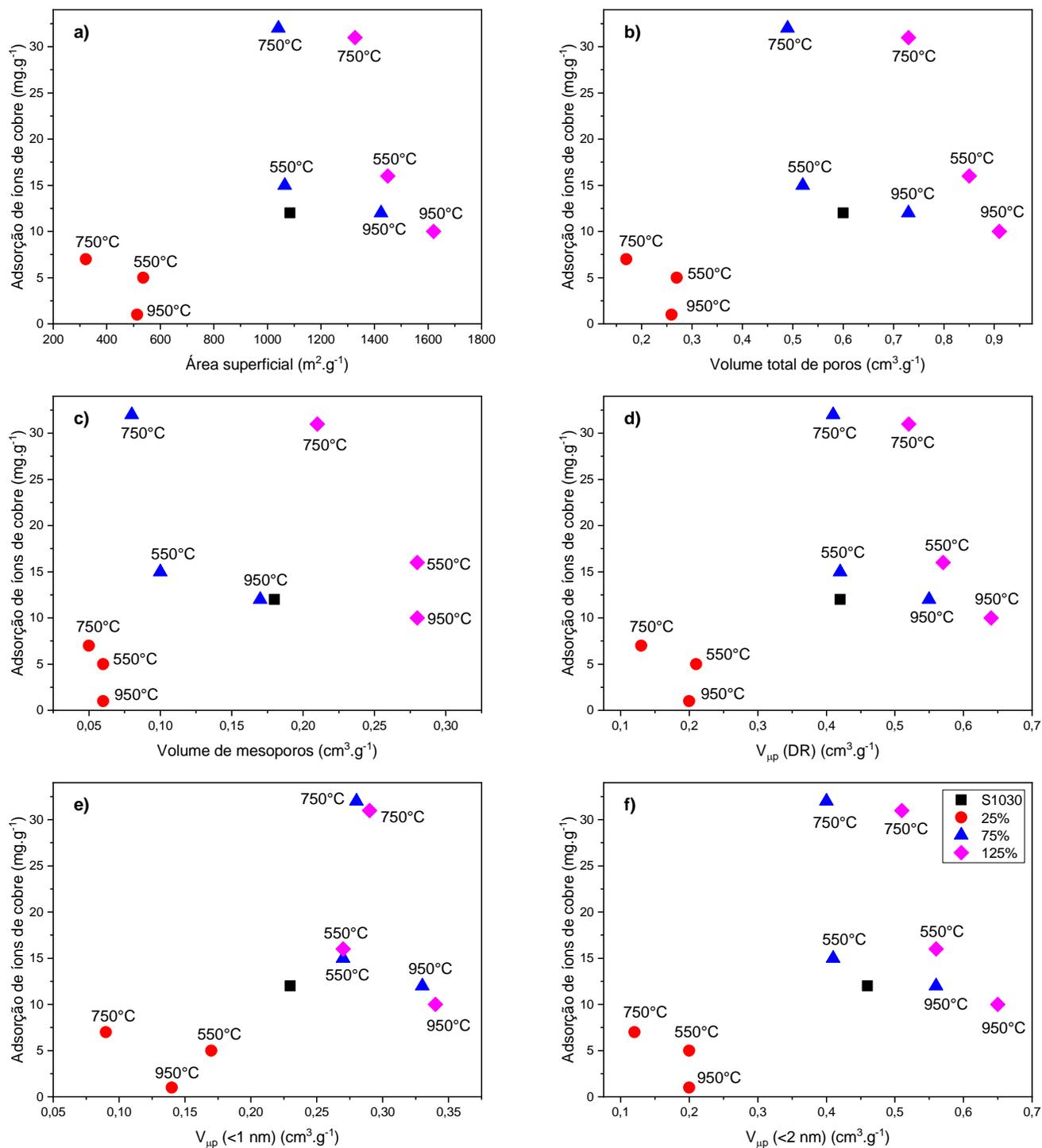
A Tabela 23 mostra os resultados dos ensaios de adsorção de íons de cobre II.

Tabela 23. Adsorção de íons de Cu²⁺ em carvões de fibra ativados com H₃PO₄ e em carvão comercial.
Adsorção em mg de íons Cu²⁺ por grama de carvão ativado.

Amostra	pH=2		pH=4	
	Remoção de íons de cobre (%)	Adsorção de íons de cobre (mg.g ⁻¹)	Remoção de íons de cobre (%)	Adsorção de íons de cobre (mg.g ⁻¹)
S1030	4,0	12	3,7	11
25550	1,6	5	3,9	11
25750	2,2	7	5,3	16
25950	0,3	1	4,2	13
75550	4,7	15	9,5	28
75750	10,8	32	14,3	44
75950	4,0	12	6,4	19
125550	5,4	16	8,6	26
125750	10,2	31	13,1	41
125950	3,5	10	6,3	20

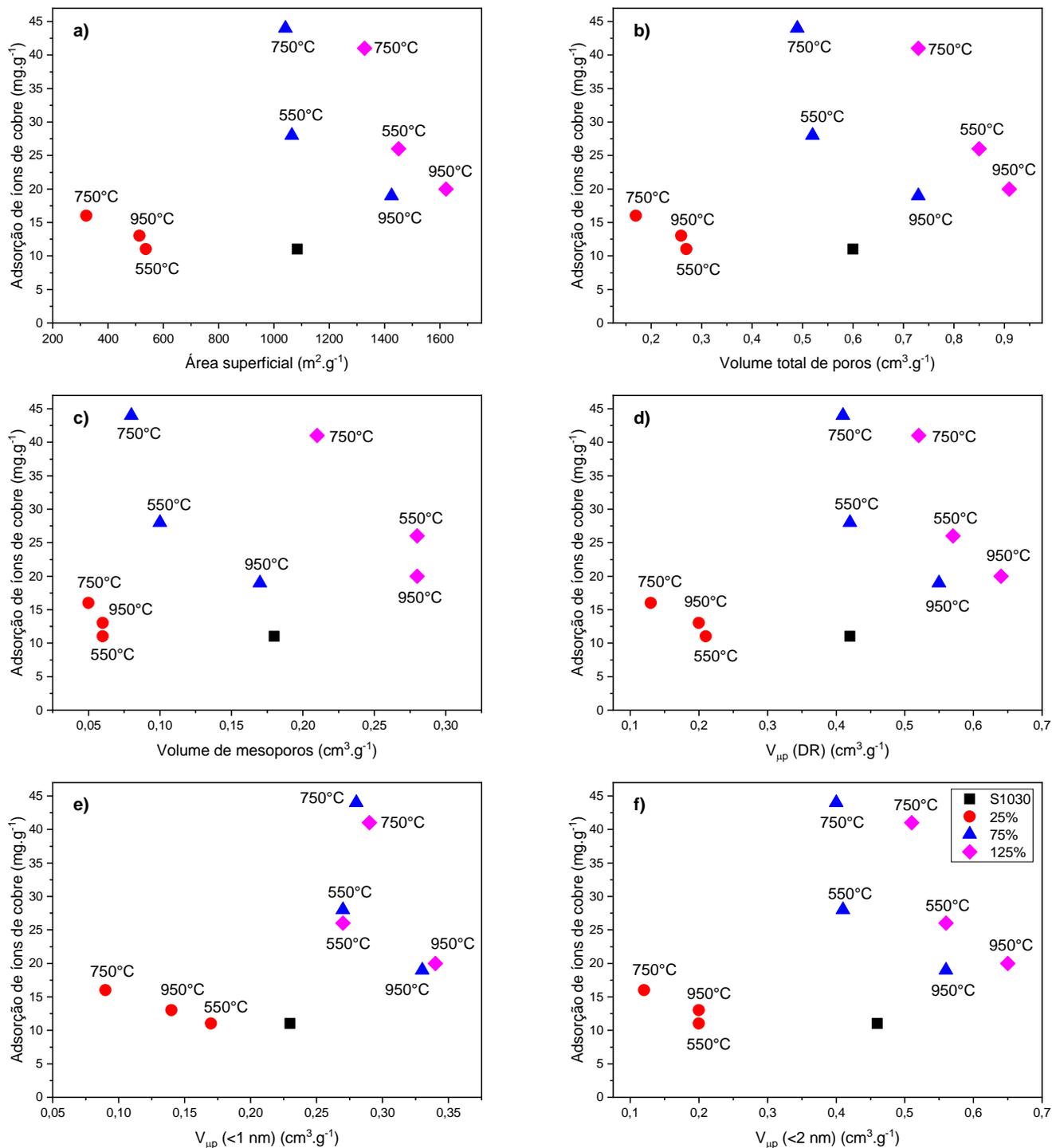
Fonte: Autor.

Figura 51. Adsorção de íons Cu^{2+} em solução ($\text{pH} = 2$) em função das características texturais dos carvões ativados com H_3PO_4 e do carvão comercial: a) área superficial; b) volume total de poros; c) volume de mesoporos; d) volume de microporos (pelo método DR); e) volume de microporos menores que 1 nm (pelo método DFT); f) volume de microporos menores que 2 nm (pelo método DFT).



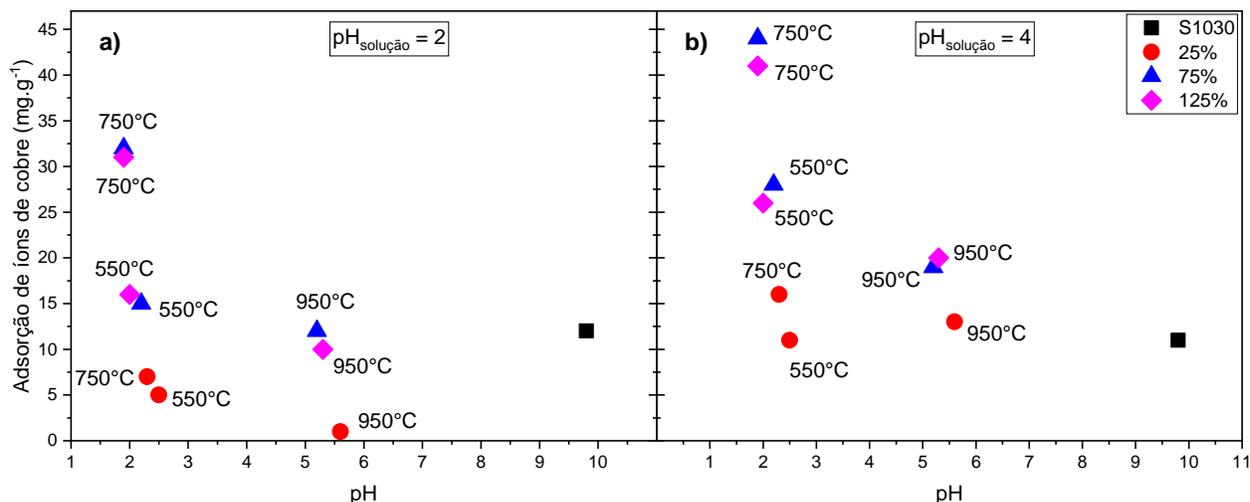
Fonte: Autor.

Figura 52. Adsorção de íons Cu^{2+} em solução ($\text{pH} = 4$) em função das características texturais dos carvões ativados com H_3PO_4 e do carvão comercial: a) área superficial; b) volume total de poros; c) volume de mesoporos; d) volume de microporos (pelo método DR); e) volume de microporos menores que 1 nm (pelo método DFT); f) volume de microporos menores que 2 nm (pelo método DFT).



Fonte: Autor.

Figura 53. Adsorção de de íons Cu^{2+} em solução em função do ponto de carga zero (pH) dos carvões ativados com H_3PO_4 . a) solução com pH igual a 2; b) solução com pH igual a 4.



Fonte: Autor.

Nota-se que ao aumentar o pH da solução de íons de cobre, a adsorção é favorecida nos carvões ativados com H_3PO_4 (caráter superficial ácido) e é desfavorecida no carvão comercial (caráter superficial básico), Figura 51 à Figura 53. Ao aumentar o pH da solução, a superfície dos carvões ativados com H_3PO_4 se torna mais negativa pois desloca o equilíbrio na direção da doação de prótons para a solução. Esse caráter mais negativo da superfície aumenta a adsorção dos íons de cobre, que são positivos.

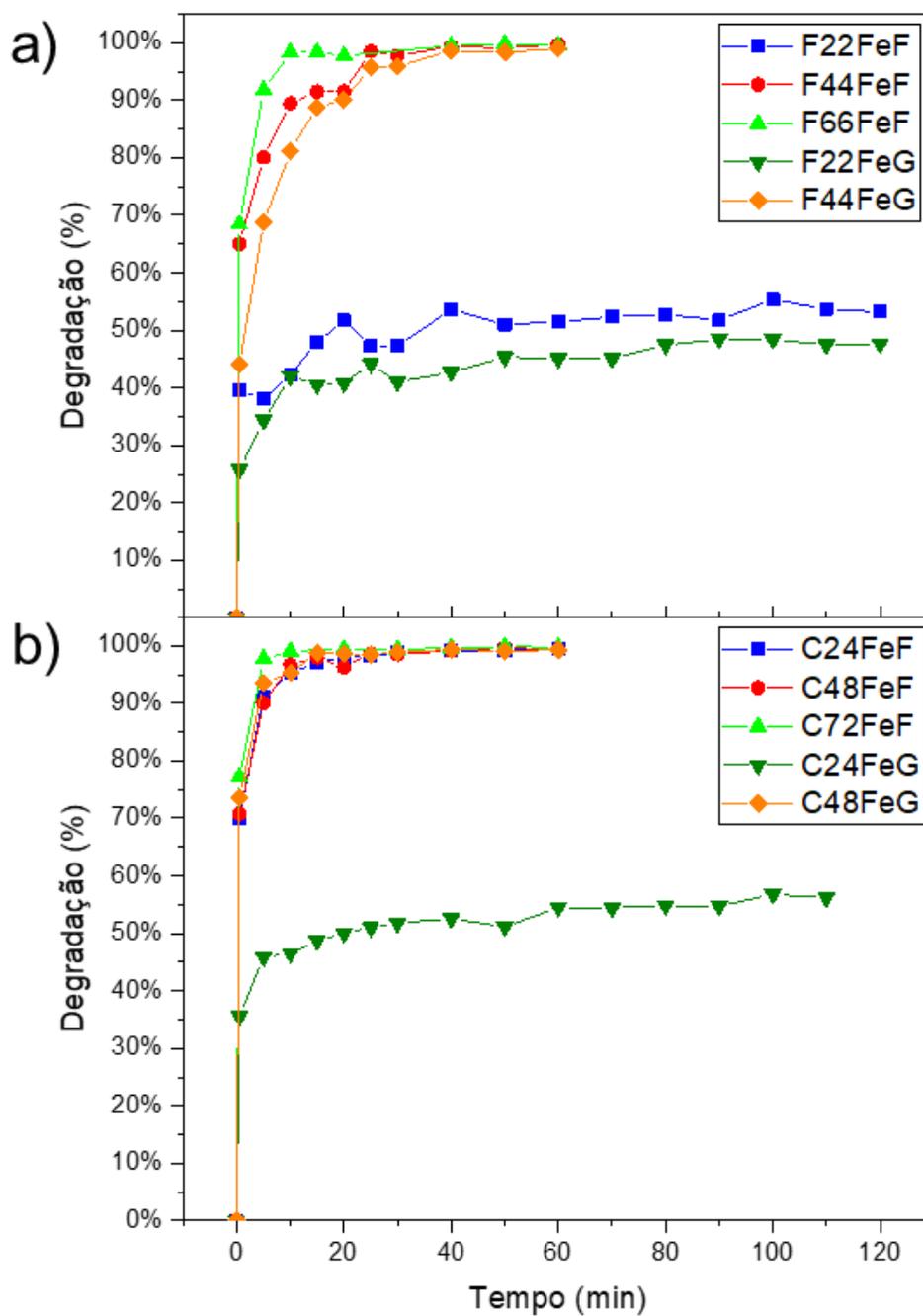
Dentro de uma mesma proporção de H_3PO_4 , as amostras que tiveram melhor desempenho na adsorção dos íons de cobre foram as tratadas a 750 °C, enquanto as de pior desempenho foram as tratadas a 950 °C, com exceção da amostra ativada com 25% de H_3PO_4 em solução de pH 4. As amostras tratadas a 750 °C (fixando-se a proporção de H_3PO_4) foram as que apresentaram a maior acidez superficial (Figura 53) e a menor área superficial (Figura 51a e Figura 52a), demonstrando que a distribuição de cargas na superfície do carvão ativado, nesse caso a maior acidez, é mais importante na adsorção dos íons de cobre que a geração de mais porosidade. Esse efeito também é notado ao se comparar as amostras S1030 (carvão ativado comercial) com as amostras 75550 e 75750 que tem características texturais semelhantes. A adsorção foi superior nas amostras ativadas com H_3PO_4 , que são ácidas, enquanto a amostra comercial é básica.

As amostras que tiveram maior desempenho foram as ativadas com 75 e 125% de H_3PO_4 , tratadas a 750 °C. Elas foram as que apresentaram maior acidez superficial. Conforme discutido no capítulo 5.2.2, o pH dessas amostras não pôde ser definido, mas sabe-se que para ambas o pH é menor que 1,9. Apesar de a amostra 125750 apresentar uma porosidade mais desenvolvida, a amostra 75750 teve desempenho superior, portanto, provavelmente a superfície dessa amostra é mais ácida.

5.3.3. Processo Fenton

A Figura 54 mostra os resultados de degradação do azul de metileno em função do tempo pelo processo Fenton.

Figura 54. Degradação do azul de metileno pelo processo Fenton. a) fibra; b) casca.



Fonte: Autor.

A eficiência dos catalizadores no processo Fenton é diretamente proporcional à quantidade e ao tamanho de partícula do ferro no catalizador. As características texturais do carvão, aparentemente, não tiveram influência na degradação (ou no caso de carvões ativados, a adsorção) do azul de metileno.

Os catalizadores produzidos a partir da casca foram mais eficientes que os produzidos a partir da fibra. Provavelmente, isso foi devido à estrutura do ferro reduzido pela casca, que apresenta muitos poros, enquanto o ferro reduzido pela fibra se apresenta como filamentos.

6. CONCLUSÕES

Precusores:

- A fibra compõe a maior parte do coco verde, com 71% em peso. Porém, grande parte dela é composta por umidade. Considerando apenas a fibra seca, ela compõe 10% do peso do coco verde e a casca seca, 4%;
- A análise elementar dos precursores mostrou que a composição de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio da fibra e da casca são praticamente iguais;
- A diferenciação entre a fibra e a casca se deu pela análise imediata e pelas curvas de termogravimetria. A quantidade de cinza da fibra (3,70%) é maior que da casca (1,69%), e a quantidade de voláteis da fibra (68,58%) é maior que da casca (78,29%), e, portanto, o carbono fixo da fibra (27,72%) é maior que da casca (20,02%). Pela análise imediata, ambos os precursores são apropriados para a fabricação de carvões ativados. Pela termogravimetria pode-se concluir que a casca é mais rica em hemicelulose e celulose, enquanto a fibra é mais rica em lignina.

Ativação de fibra e de casca de coco verde por KOH:

- A ativação de carvões de fibra e de casca por KOH a temperaturas de 700 e 800 °C gera carvões ativados com grande área superficial (de 1077 até 2610 m².g⁻¹) com predominância de ultramicroporos (<1 nm).;
- A quantidade de KOH tem grande influência no desenvolvimento de porosidade dos carvões. O aumento da proporção de 1:1 para 4:1, fez com que tanto a área superficial quanto o volume total de poros dobrassem de valor;
- Para as amostras com proporção 1:1 de KOH, o aumento de temperatura de ativação gerou um aumento na microporosidade (<2 nm). Para as amostras com proporção 4:1, o aumento de temperatura de ativação teve mais efeito no desenvolvimento de mesoporosidade;
- O aumento de temperatura de ativação nas amostras de proporção 1:1 de KOH aumentou a geração de ultramicroporosidade nos carvões. Nas amostras de

proporção 4:1, o aumento de temperatura de ativação diminuiu o volume de ultramicroporos;

- As amostras ativadas com proporção de 1:1 de KOH são compostas principalmente de ultramicroporos, ao passo que as amostras ativadas com proporção 4:1 a contribuição de microporos largos no desenvolvimento da porosidade é importante. Em todos os carvões ativados por KOH, o volume de mesoporos é desprezível;
- Em proporções 1:1 de KOH, os carvões produzidos a partir da fibra tiveram desempenho melhor que os produzidos a partir da casca na adsorção de H₂. Já em proporções 4:1, os carvões produzidos a partir da casca tiveram desempenho melhor que os produzidos a partir da fibra;
- A adsorção de hidrogênio em carvões ativados por resíduos de coco verde (fibra e casca) é governado principalmente por duas características texturais:
 - volume de ultramicroporos estimado pelas isotermas de N₂ a 77 K, que são importantes para o armazenamento de H₂ a pressões acima de 50 bar;
 - volume de ultramicroporos estimado pelas isotermas de CO₂ a 273 K, que são importantes para o armazenamento de H₂ a pressões abaixo de 50 bar.

Ativação de fibra de coco verde por H₃PO₄:

- O ácido fosfórico reage com a fibra a baixas temperaturas (até 110 °C), quebrando as cadeias poliméricas das macromoléculas (hemicelulose, celulose e lignina) que compõe o precursor. Essas quebras mudam o perfil de decomposição térmico da fibra e o efeito é diretamente proporcional à quantidade de ativador;
- Em temperaturas entre 150 e 450 °C, o H₃PO₄ reage com as moléculas geradas pela quebra das macromoléculas formando ligações cruzadas (*cross-links*) o que faz com que a volatilização da fibra diminua, aumentando o rendimento em carvão;
- Os carvões ativados por H₃PO₄ têm caráter superficial ácido (pH entre 1,9 e 5,6). As reações do fósforo com o precursor em temperaturas até 750 °C geram

ligações que tornam a superfície do carvão mais ácida. As amostras ativadas a 950 °C são as que têm o pH menos ácido.

- Os carvões tratados a 750 °C tem a menor porosidade da série devido a dois fenômenos: pela contração da estrutura que ocorre em temperaturas acima de 450 °C; e pela maior quantidade de grupos funcionais criados entre 550 e 750 °C, que bloqueiam a entrada dos poros;
- Em temperaturas de ativação de 950 °C, a porosidade volta a aumentar devido às reações de redução que ocorrem em temperaturas acima de 870 °C;
- A geração de porosidade por H₃PO₄ em fibra de coco verde ocorre principalmente pela criação de microporosidade larga (entre 1 e 2 nm) e mesoporos (entre 2 e 10 nm);
- A adsorção de íons de cobre II em carvões ativados sofre mais influência da acidez de suas superfícies do que de sua porosidade. Os carvões mais ácidos (tratados a 750 °C) foram os que obtiveram os melhores resultados de adsorção de Cu²⁺.

Ativação de fibra e casca de coco verde por Fe₂O₃:

- A temperatura de início das reações de redução de ferro pela fibra é afetada por dois fatores: a quantidade de carbono e o tamanho de partícula do minério. Quanto maior a quantidade de fibra e quanto menor o tamanho do minério, menor será a temperatura de início da redução. Para a casca, apenas o efeito do tamanho do minério foi notado na temperatura de início de reação, porém, para as amostras de casca com o minério fino, quanto maior a quantidade de carbono, maior é a velocidade de reação;
- Na fibra, o minério fino (P80 = 0,0375 mm) favorece mais a criação de microporos que o minério grosso (P80 = 0,0625 mm). Na casca, se observa o oposto. O minério grosso gera mais volume de poros e mais microporos, enquanto o minério fino gera mais mesoporos;
- A redução do minério pela fibra gera um ferro metálico filamentosos e a redução pela casca gera um ferro metálico particulado e poroso;

- Os carvões produzidos com o minério fino foram mais eficientes catálise da reação de Fenton e os produzidos a partir da casca foram mais eficientes que os produzidos a partir da fibra.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. et al. **Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment.** [s.l.] InTech, 2012.
2. **Global Activated Carbon Market: By Type: PAC, GAC, Others; By Applications: Water Treatment, Air Treatment, Gold Treatment, Respirators, Solvency Recover; By Feedstock: Coconut Shell, Wood/Coal; Regional Analysis; Historical Market and Forecast (2015-2025.** Disponível em: <<https://www.expertmarketresearch.com/reports/activated-carbon-market>>. Acesso em: 22 nov. 2020.
3. **Activated Carbon Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Powdered, Granular), By Application (Liquid, Gas), By End Use (Water Treatment, Air Purification), By Region, And Segment Forecasts, 2019 - 2025.** Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/activated-carbon-market>>. Acesso em: 22 nov. 2020.
4. FAOSTAT. **Production quantities of coconuts by country.** Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat>>.
5. MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon. In: **Activated Carbon.** [s.l.] Elsevier Ltd, 2006. p. 554.
6. MONTOYA, V. H.; PETRICIOLET, A. B. (EDS.). **Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment.** [s.l.] InTech, 2012.
7. THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
8. HASSLER, J. W. **Activated Carbon** Chemical Publishing Company, , 1963.
9. BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2–3, p. 277–296, 1 mar. 2010.

10. IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, dez. 2007.
11. CHEN, X.; JEYASEELAN, S.; GRAHAM, N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. **Waste Management**, v. 22, n. 7, p. 755–760, 2002.
12. ESFANDIARI, A.; KAGHAZCHI, T.; SOLEIMANI, M. Preparation and evaluation of activated carbons obtained by physical activation of polyethyleneterephthalate (PET) wastes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 4, p. 631–637, 2012.
13. ZHAO, X. et al. Preparation and characterization of activated carbon foam from phenolic resin. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. SUPPL. 1, p. 121–123, 2009.
14. AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 471–479, 1996.
15. CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. **Carbon**, v. 43, n. 15, p. 3132–3143, 2005.
16. MACIÁ-AGULLÓ, J. A. et al. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1367–1370, jan. 2004.
17. YE, J. L.; CAO, Q.; ZHAO, Y. S. Co-pyrolysis of Polypropylene and Biomass. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 30, n. 18, p. 1689–1697, 2008.
18. BERNARDO, M. et al. Physico-chemical properties of chars obtained in the co-pyrolysis of waste mixtures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219–220, p. 196–202, 2012.
19. RONSSE, F.; NACHENIUS, R. W.; PRINS, W. **Carbonization of Biomass**. [s.l.] Elsevier B.V., 2015.
20. CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMES, E. O. Biomassa para energia. **Editora Unicamp**, p. 1–29, 2008.
21. IWAI, C. K.; ASSUMPÇÃO, M. H. P. L.; SOARES, M. DE S. **Inventário estadual de**

resíduos sólidos urbanos 2015. São Paulo: CETESB, 2016.

22. YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

23. MARTINS, C. R.; JUNIOR, L. A. J. Produção e comercialização de coco no Brasil frente ao comércio internacional: panorama 2014. **Comitê Local de Publicações da Embrapa Tabuleiros Costeiros**, v. 1, n. 1, p. 53, 2014.

24. ESMERALDO, M. A. et al. Dwarf-green coconut fibers: A versatile natural renewable raw bioresource. Treatment, morphology, and physicochemical properties. **BioResources**, v. 5, n. 4, p. 2478–2501, 2010.

25. CORRADINI, E. et al. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 3, p. 837–846, 2009.

26. VAN DAM, J. E. G. et al. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk. Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. **Industrial Crops and Products**, v. 19, n. 3, p. 207–216, 2004.

27. BENASSI, A. C. **Caracterizações Biométrica , Química E Sensorial De Frutos De Coqueiro Variedade Anã Verde**. [s.l.] UNESP, 2006.

28. JERONIMO, C. E.; SILVA, G. O. Estudo De Alternativas Para O Aproveitamento De Resíduos Sólidos Da Industrialização Do Coco. **Revista Monografias Ambientais**, v. 10, n. 10, p. 2193–2208, 2013.

29. VELOSO, Y. M. DA S. et al. Reutilização da fibra da casca do coco verde para a produção de matéria prima industrial. **Cadernos de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 1, n. 17, p. 91–98, 2013.

30. VAN DAM, J. E. G. Coir processing technologies: improvement of drying, softening, bleaching and dyeing coir fibre/yarn and printing coir floor coverings. **Common Fund For Commodities**, n. 6, p. 51, 2002.

31. CORRADINI, E. et al. Effect of coconut, sisal and jute fibers on the properties of starch/ gluten/glycerol Matrix. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 17, n. 1, p. 1–9, 2009.

32. FROLLINI, E. et al. Poly(butylene succinate) reinforced with different lignocellulosic fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 160–169, 2013.

33. SAJITH, S.; ARUMUGAM, V.; DHAKAL, H. N. Comparison on mechanical properties of lignocellulosic flour epoxy composites prepared by using coconut shell, rice husk and teakwood as fillers. **Polymer Testing**, v. 58, p. 60–69, 2017.
34. SAW, S. K.; SARKHEL, G.; CHOUDHURY, A. Preparation and characterization of chemically modified Jute-Coir hybrid fiber reinforced epoxy novolac composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 4, p. 3038–3049, 15 ago. 2012.
35. FAHMA, F. et al. Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk. **Cellulose**, v. 18, n. 2, p. 443–450, 2011.
36. VAN DAM, J. E. G.; VAN DEN OEVER, M. J. A.; KEIJSERS, E. R. P. Production process for high density high performance binderless boards from whole coconut husk. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 1, p. 97–101, 2004.
37. GONÇALVES, F. A. et al. Bioethanol production from coconuts and cactus pretreated by autohydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 1–12, 2015.
38. DING, T. Y.; HUI, S. L.; ONG, L. G. A. Comparison of Pretreatment Strategies for Conversion of Coconut Husk Fiber To Fermentable Sugars. **BioResources**, v. 7, n. 2, p. 1540–1547, 2012.
39. HORNING, A. Pyrolysis. In: HORNING, A. (Ed.). . **Transformation of Biomass: Theory to Practice**. New Delhi: John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
40. SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. A comparative study of the thermal decomposition of apple pulp in the absence and presence of phosphoric acid. **Polymer Degradation and Stability**, v. 75, n. 2, p. 375–383, 2002.
41. ANTAL JR, M. J. et al. Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 11, p. 4024–4031, 2000.
42. REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. **Trends in Biotechnology**, v. 23, n. 1, p. 22–27, 2005.
43. DAUD, W. M. A. W.; ALI, W. S. W. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. **Bioresource Technology**, v. 93, n. 1, p. 63–69, 2004.
44. SAURA-CALIXTO, F.; CAÑELLAS, J.; GARCIA-RASO, J. Determination of hemicellulose, cellulose and lignin contents of dietary fibre and crude fibre of several seed

hulls. Data comparison. **Zeitschrift fur Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung**, v. 177, n. 3, p. 200–202, 1983.

45. BASAK, M. K.; BHADURI, S. K.; PAUL, N. B. Nature of the microbiologically extracted coir fibre from green coconut husks-An agro-waste. **Agricultural Wastes**, v. 5, n. 1, p. 51–58, 1983.

46. VAN DAM, J. E. G. et al. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk. Part 2: Coconut husk morphology, composition and properties. **Industrial Crops and Products**, v. 24, n. 2, p. 96–104, 2006.

47. ANIA, C. O. et al. **Green Carbon Materials**. [s.l.] Pan Stanford Publishing, 2014.

48. RAVEENDRAN, K.; GANESH, A. Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char. **Fuel**, v. 77, n. 7, p. 769–781, 1998.

49. RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, n. 8, p. 987–998, 1996.

50. ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. [s.l.] Tapir Academic Press, 2004.

51. SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Pyrolysis of apple pulp: Chemical activation with phosphoric acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, n. 2, p. 283–301, 2002.

52. JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. **Carbon**, v. 36, n. 7–8, p. 1085–1097, 1998.

53. MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**. [s.l.] Elsevier, 2006.

54. BANDOSZ, T. J.; ANIA, C. O. Chapter 4 Surface chemistry of activated carbons and its characterization. **Interface Science and Technology**, v. 7, n. C, p. 159–229, 2006.

55. LEGA, F. et al. Influence of Pyro - Gasification and Activation Conditions on the Porosity of Activated Biochars : A Literature Review. **Waste and Biomass Valorization**, n. 0123456789, 2019.

56. MATINDE, E.; SASAKI, Y.; HINO, M. Phosphorus gasification from sewage sludge during carbothermic reduction. **ISIJ International**, v. 48, n. 7, p. 912–917, 2008.

57. TASCÓN, J. M. D. (ED.). **Novel Carbon Adsorbents**. [s.l.] Elsevier, 2012.

58. GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. Physicochemical properties of carbons prepared from

- pecan shell by phosphoric acid activation. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1513–1521, 2007.
59. PUZIY, A. M. et al. Synthetic carbons activated with phosphoric - Acid I. Surface chemistry and ion binding properties. **Carbon**, v. 40, n. 9, p. 1493–1505, 2002.
60. BADER, N.; OUEDERNI, A. Optimization of biomass-based carbon materials for hydrogen storage. **Journal of Energy Storage**, v. 5, p. 77–84, 2016.
61. FIERRO, V. et al. Experimental evidence of an upper limit for hydrogen storage at 77 K on activated carbons. **Carbon**, v. 48, n. 7, p. 1902–1911, 2010.
62. SETHIA, G.; SAYARI, A. Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage. **Carbon**, v. 99, p. 289–294, 2016.
63. MOURÃO, M. B.; TAKANO, C. Self-Reducing Pellets for Ironmaking: Reaction Rate and Processing. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 24, n. 3–4, p. 183–202, 2003.
64. TAKANO, C.; MOURÃO, M. B. Self-Reducing Pellets for Ironmaking: Mechanical Behavior. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 24, n. 3–4, p. 233–252, 2003.
65. LAM, D. VAN et al. Activated Carbon Textile via Chemistry of Metal Extraction for Supercapacitors. **ACS Nano**, v. 10, n. 12, p. 11351–11359, 2016.
66. NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review. **RSC Advances**, v. 5, n. 51, p. 40552–40577, 2015.
67. HUANG, D. et al. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1599–1610, 2017.
68. MEHRABADI, B. A. T. et al. **A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2017. v. 61
69. SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Pyrolysis of apple pulp: Effect of operation conditions and chemical additives. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 62, n. 1, p. 93–109, 2002.
70. ASTM. D3172 Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. **ASTM Standards**, p. 1–2, 2002.

71. ASTM. D3173 Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. **ASTM Standards**, v. 03, n. February 2008, p. 1–3, 2013.
72. ASTM. D3175 Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. **ASTM Standards**, v. 05, n. October, p. 3–7, 2009.
73. ASTM. D3174 Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. **ASTM Standards**, p. 1–5, 2013.
74. ASTM-D5373. Standard Test Methods for Determination of Carbon , Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke 1. **Annual Book of ASTM Standards**, p. 1–11, 2018.
75. ASTM D4239. Standard test methods for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion methods. ASTM D 4239. **American Society for Testing and Materials (ASTM)**, v. 552, p. 6, 2008.
76. SING, K.S.W., EVERET, D. H., HAUL, R. A. W. PROVISIONAL INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY SUBCOMMITTEE ON REPORTING GAS ADSORPTION DATA * REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of S. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
77. LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons. **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1233–1242, 2004.
78. BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
79. DUBININ, M. M.; ZAVERINA, E. D.; RADUSHKEVICH, L. V. Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 21, p. 1351–1362, 1947.
80. HORVATH, G.; KAWAZOE, K. Method for the calculation of effectiv pore size distribution in molecular sieve carbon. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 16, n. 6, p. 470–475, 1983.
81. OLIVIER, J. P. Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using

- density functional theory. **Journal of Porous Materials**, v. 2, n. 1, p. 9–17, 1995.
82. BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.
83. LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
84. SÁNCHEZ-SÁNCHEZ et al. PH-responsive ordered mesoporous carbons for controlled ibuprofen release. **Carbon**, v. 94, p. 152–159, 2015.
85. HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis, Seventh Edition**. [s.l: s.n.].
86. BERMEJO-BARRERA, A.; GUIASOLA-ESCUADERO, M. M.; BERMEJO-MARTINEZ, F. Spectrophotometric determination of copper with EDTA and NTA by derivative spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 33, n. 1, p. 52–61, 1986.
87. GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. [s.l: s.n.].
88. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
89. KUNOWSKY, M.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; LINARES-SOLANO, Á. Adsorbent density impact on gas storage capacities. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 173, p. 47–52, 2013.
90. BUTT, H.-J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and Chemistry of Interfaces**. [s.l.] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
91. GERMÁN-HEINS, J.; FLURY, M. Sorption of Brilliant Blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength. **Geoderma**, v. 97, n. 1–2, p. 87–101, 2000.
92. AL-DEGS, Y. S. et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 16–23, 2008.
93. GARRIDO, J. et al. Use of N₂ vs : CO₂ in the Characterization of Activated Carbons. **Langmuir**, v. 3, n. 1, p. 76–81, 1987.
94. YANG, S. J. et al. General relationship between hydrogen adsorption capacities at 77 and 298 K and pore characteristics of the porous adsorbents. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 19, p. 10529–10540, 2012.

95. VOSKUILEN, T. G.; POURPOINT, T. L.; DAILLY, A. M. Hydrogen adsorption on microporous materials at ambient temperatures and pressures up to 50 MPa. **Adsorption**, v. 18, n. 3–4, p. 239–249, 2012.