



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUI**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS**  
**MATERIAIS**

**CARBONO ATIVADO POR PIRÓLISE A PARTIR DE BIOMASSA DE**  
**BABAÇU (*Orbignya speciosa*) E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE**

**Ariane Maria da Silva Santos**

**ORIENTADOR: Bartolomeu Cruz Viana Neto**

**Teresina - Piauí**

**2016**

**ARIANE MARIA DA SILVA SANTOS**

**CARBONO ATIVADO POR PIRÓLISE A PARTIR DE BIOMASSA DE  
BABAÇU (*Orbignya speciosa*) E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

**ORIENTADOR: BARTOLOMEU CRUZ VIANA NETO**

**Teresina-Piauí**

**2016**

FICHA CATALOGRÁFICA  
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco Serviço de  
Processamento Técnico

S237c

Santos, Ariane Maria da Silva.

Carbono ativado por pirólise a partir de biomassa de  
babaçu (*Orbignya speciosa*) e sua aplicação como adsorvente /  
Ariane

Maria da Silva Santos - 2016.  
105 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) -Universidade Federal do  
Piauí, 2016.

"Orientação: Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto."

1. Carbono Ativado 2. Pirólise. 3. Adsorção. I. Título.

CDD 546.681

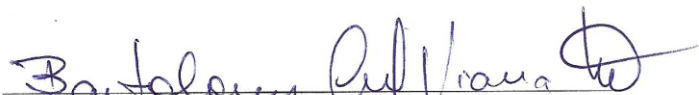
**ARIANE MARIA DA SILVA SANTOS**

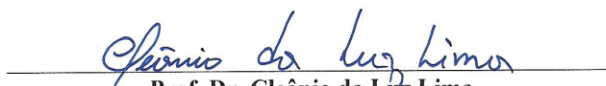
**“CARBONO ATIVADO A PARTIR DA BIOMASSA DO CÔCO BABAÇU E  
SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE”**

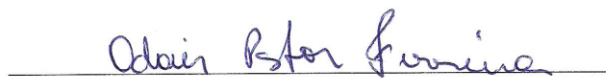
Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

**Aprovada em: 22/07/2016**

**Banca Examinadora:**

  
**Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto**  
Universidade Federal do Piauí  
Orientador

  
**Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima**  
Universidade Federal do Piauí  
Examinador Interno

  
**Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira**  
Universidade Federal do Ceará  
Examinador Externo

“Combati o bom combate, completei a corrida, guardei a fé.”

(2 Tm 4, 7)

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Irene e Arimatéa, por todo o amor, incentivos e apoio em todos os sentidos, durante toda a minha vida.

À minha irmã, Arilene, sempre disposta a ajudar. Ao meu namorado, Wenner pela paciência e companheirismo. Aos meus familiares e a todos os meus amigos que de alguma forma contribuíram para a finalização deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo o que faz por mim, por me ajudar a entender que Seus planos são melhores que os meus.

Aos meus maravilhosos pais, Irene e Arimatéa, por me apoiarem nessa jornada, mesmo eu ficando mais tempo na universidade do que em casa. Obrigada pela compreensão.

A minha irmã linda, Leninha, por sempre querer me ajudar nos momentos difíceis e me fazer rir, quando eu precisava.

Ao meu amado namorado, Wenner, pela paciência, compreensão, incentivo e apoio, sempre incondicionais.

Ao meu orientador, Bartolomeu, pelo grande exemplo profissional .

A Anupama pessoa que, movida pelo amor à pesquisa e à transmissão do conhecimento, dedicou boa parte do seu tempo a ensinar-me no laboratório e na vida, MEU MUITO OBRIGADA, nada e nem palavras são suficientes para agradecer.

Aos professores do laboratório FISMAT, principalmente os professores Cleânio, Milton e Rômulo por sempre me ajudarem quando eu precisei.

Ao professor Odair que, mesmo de longe, me auxiliava com minhas dúvidas e questionamentos.

Aos queridos amigos do Laboratório FISMAT, especialmente Joyce, Fernando, Suzi, Rubens, Carlane, Ludiane, Amandinha, Gi, Thalles, Marcos Guilherme, Rejane, Miltinho e Elizete pela companhia nesta jornada de trabalho. A ajuda de vocês foi muito importante na realização deste trabalho. Obrigada pela companhia e pelo afeto.

Aos meus queridos da turma do mestrado em ciência dos materiais 2014.2, Thátilla, Josany, Avilnete, Carla, Marcos Araújo e Júnior. Vocês serão eternamente queridos.

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

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>Referências .....</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
<b>1. Introdução .....</b>	<b>8</b>
<b>1.1 Biomassa .....</b>	<b>10</b>
<b>1.2 Carvão Ativado .....</b>	<b>11</b>
<b>1.3 Adsorção .....</b>	<b>13</b>
<b>1.3.1 Adsorção Física .....</b>	<b>14</b>
<b>1.3.2 Adsorção Química .....</b>	<b>15</b>
<b>2. Parte Experimental.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Técnicas de Conversão de Biomassa .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1.1 Técnicas de Conversão Bioquímicas .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1.2 Técnicas de Conversão Termoquímicas .....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Métodos de Preparação de Carvão Ativado .....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.1 Ativação Física .....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.2 Ativação Química .....</b>	<b>24</b>
<b>3. Aplicações do Carvão Ativado .....</b>	<b>26</b>
<b>4. Conclusão .....</b>	<b>28</b>
<b>5. Referências .....</b>	<b>29</b>
<b>CAPÍTULO 2: ARTIGO 1 .....</b>	<b>35</b>
<b>1. Introdução .....</b>	<b>38</b>
<b>2. Metodologia.....</b>	<b>39</b>
<b>3. Resultados e Discussão .....</b>	<b>40</b>
<b>3.1 Patentes.....</b>	<b>40</b>
<b>3.2 Artigos Científicos .....</b>	<b>45</b>
<b>4. Conclusão .....</b>	<b>49</b>
<b>5. Referências .....</b>	<b>50</b>
<b>CAPÍTULO 3: ARTIGO .....</b>	<b>52</b>
<b>1. Introdução .....</b>	<b>56</b>
<b>1.1 Babaçu .....</b>	<b>56</b>
<b>1.1.1 Mesocarpo .....</b>	<b>57</b>



<b>1.2 Carbonização Convencional ou Pirólise .....</b>	<b>59</b>
<b>1.3 Aplicações .....</b>	<b>61</b>
<b>2. Parte Experimental.....</b>	<b>63</b>
<b>2.1 Materiais e Reagentes.....</b>	<b>63</b>
<b>2.2 Pré-tratamento e impregnação do agente ativante na matéria-prima .....</b>	<b>63</b>
<b>2.3 Pirólise .....</b>	<b>64</b>
<b>2.4 Lavagem, centrifugação e secagem das amostras.....</b>	<b>64</b>
<b>2.5 Adsorção .....</b>	<b>65</b>
<b>2.6 Caracterizações Experimentais .....</b>	<b>65</b>
<b>2.6.1 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>65</b>
<b>2.6.2 Espectroscopia Raman .....</b>	<b>66</b>
<b>2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>66</b>
<b>2.6.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....</b>	<b>66</b>
<b>2.6.5 Propriedades Texturais.....</b>	<b>66</b>
<b>2.6.6 Espectrofotometria de absorção na região do UV-Visível (UV-VIS) ...</b>	<b>66</b>
<b>2.7 Ponto de Carga Zero .....</b>	<b>66</b>
<b>2.8 Teste de Adsorção .....</b>	<b>67</b>
<b>3. Resultados e Discussão .....</b>	<b>68</b>
<b>3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>68</b>
<b>3.2 Espectroscopia Raman .....</b>	<b>70</b>
<b>3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>71</b>
<b>3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....</b>	<b>73</b>
<b>3.5 Propriedades Texturais.....</b>	<b>74</b>
<b>3.6 Ponto de Carga Zero .....</b>	<b>76</b>
<b>3.7 Teste de Adsorção .....</b>	<b>77</b>
<b>4. Conclusão .....</b>	<b>79</b>
<b>5. Referências .....</b>	<b>80</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>85</b>

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1- Estrutura química da celulose, formada por monômeros de glicose ligados por ligações glicosídicas .....	9
Figura 2 - Estrutura química dos constituintes da hemicelulose (a) manose, (b) galactose e(c) xilose.....	9
Figura 3 - Estrutura química dos constituintes da lignina (a) Guaiacol, (b) Siringol e (c) Hidroquinona.....	10
Figura 4 - Distribuição dos principais subcomponentes da biomassa na parede celular dos vegetais.....	10
Figura 5 - Esquema de adsorção física em uma única camada de átomos ou moléculas.....	14
Figura 6 - Adsorção química entre corante e argila em um processo de troca catiônica.....	15
Figura 7 - Esquema da planta de pirólise rápida com reator de leito fluidizado .....	19
Figura 8 - Esquema de um reator de cone rotativo.....	19
Figura 9 - Esquema de reator tubular utilizado na pirólise lenta.....	20
Figura 10 – Processo esquemático da carbonização hidrotérmica com precursores típicos .....	22
Figura 11- Esquema da ativação física para o carvão ativado usando um gás oxidante .....	24
Figura 12 - Esquema das etapas de preparação do carvão ativado por ativação química .....	25
Figura 13 - Esquema geral de produção de um carvão ativado por ativação química e física.....	25

### CAPÍTULO 2: ARTIGO 1

Figura 14 - Patentes por Código de Classificação Internacional para os termos “Carbonização (Carbonization) AND <i>Orbignya Phalerata</i> or babaçu (babassu) .....	41
Figura 15 - Patentes por Código de Classificação Internacional para a combinação “ <i>Orbignya Phalerata</i> or babaçu (babassu) AND Carvão (charcoal)” .....	42
Figura 16 - Áreas com maior número de publicações de patentes .....	44
Figura 17 - Empresas com Maior Número de Patentes Depositadas .....	45
Figura 18 - Levantamento da quantidade de artigos a cada ano, no período de 2010 a 2014 .....	46
Figura 19 - Países com maior número de publicações de artigos com as palavras-chave “Carbonização (carbonization) AND Biomassa (biomass)” .....	47

Figura 20 - Áreas que mais publicaram artigos com o termo “ <i>Orbignya Phalerata</i> or babaçu (babassu) AND Carvão (charcoal)” .....	48
--	----

### **CAPÍTULO 3: ARTIGO 2**

Figura 21 - Componentes básicos do coco babaçu ( <i>Orbygnia sp</i> ) mostrando sua composição em porcentagem no fruto.....	57
Figura 22 - Esquema do reator tubular de alumina utilizado .....	59
Figura 23 - Aplicações do carvão ativado utilizado como adsorvente e diferentes materiais .....	61
Figura 24 - Etapas do pré-tratamento e impregnação do agente ativante no mesocarpo <i>in natura</i> . .....	63
Figura 25 - Estrutura química do corante azul de metileno utilizado nos testes de adosorção.....	65
Figura 26 – Espectros de FTIR do mesocarpo <i>in natura</i> e dos carbonos não ativados produzidos a 600 e 800C. ....	68
Figura 27 – Espectros de infravermelho dos carbonos ativados CA 1 e CA 2.....	69
Figura 28 – Espectros Raman dos carbonos não ativados a 600°C e 800°C e dos ativados CA 1 e CA2.....	70
Figura 29 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de mesocarpo <i>in natura</i> .....	71
Figura 30 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos carbonos não ativados a 600°C e 800°C.....	72
Figura 31 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos carbonos ativados CA 1 e CA 2.....	73
Figura 32 - Isotermas Adsorção-Dessorção de N <sub>2</sub> para a amostra CA 1.....	75
Figura 33 - Gráfico do experimento de ponto de carga zero para os carbonos CA 1 e CA 2 .....	76
Figura 34 - Curvas de adsorção do corante Azul de Metileno .....	77

## LISTA DE TABELAS

### **CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Tabela 1 - Classificação de poros dos adsorventes em relação ao tamanho segundo a IUPAC .....	12
Tabela 2 - Principais diferenças entre a adsorção física e química .....	16
Tabela 3 - Tipos de pirólise, com seus parâmetros de síntese e rendimento médio de seus produtos. ....	18

### **CAPÍTULO 2: ARTIGO 1**

Tabela 4 - Número de patentes encontradas por palavra chave e combinações.....	40
Tabela 5 - Número de artigos encontrados por palavra chave e combinações.....	46

### **CAPÍTULO 3: ARTIGO 2**

Tabela 6 - Composição média da farinha de mesocarpo de babaçu (%). ....	58
Tabela 7 - Condições de síntese e identificação das amostras ativadas .....	64
Tabela 8 - Condições de síntese e identificação das amostras que não foram ativadas e apenas pirolisadas. ....	65
Tabela 9 - Constituintes presentes nos carbonos e mesocarpo <i>in natura</i> em porcentagem atômica .....	74
Tabela 10 - Propriedades texturais nos carbonos e mesocarpo <i>in natura</i> .....	

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BET = Brunauer, Emmett e Teller  
BJH = Barret, Joyner and Halenda  
CA 1 = carbono ativado a 600°C  
CA 2 = carbono ativado a 750°C  
Cr = Cromo  
Ce = concentração de equilíbrio da solução do soluto  
Cd = Cádmio  
CH<sub>4</sub> = Metano  
CO = Monóxido de Carbono  
CO<sub>2</sub> = Dióxido de Carbono  
DRX = Difractometria de raios X  
EDSX = Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X  
FTIR = Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier  
ΔG = Variação da energia livre de Gibbs  
H = Entalpia  
HCl = Ácido Clorídrico  
HCT = Carbonização Hidrotérmica  
Hg = Mercúrio  
INPI = Instituto Nacional de Propriedade Industrial do Brasil  
IUPAC = União Internacional de Química Pura e Aplicada  
KOH = Hidróxido de Potássio  
M600 = Mesocarpo pirolisado a 600°C  
M800 = Mesocarpo pirolisado a 800°C  
MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura  
NaCl = Cloreto de sódio  
Ni = Níquel  
PET = polietilenoteraftato  
Pb = Chumbo  
S = Entropia

## RESUMO

Existe um crescente interesse na busca de resíduos sólidos que possam ser reutilizados na produção de carbono, como carvão ativado. Para tal, um bom material é aquele que possui um elevado teor de carbono em sua composição, como cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, ossos de animais, caroços de frutas, dentre outros de origem biológica. Dessa forma, comumente são utilizados resíduos agrícolas como matéria prima para a fabricação do carvão ativado, por serem materiais ricos em lignocelulose (carbono). Dentre as características do carvão ativado estão estrutura porosa, altas áreas superficiais e grande capacidade de adsorção. Uma via de ativação alternativa que poderia dar uma melhor estrutura aos poros envolve a impregnação do precursor por um agente químico, chamada de ativação química que promove reações de reticulação, levando à formação de uma estrutura rígida, mediante tratamento térmico. A adsorção tem enfoque dentre as inúmeras aplicações para o carvão ativado, e para isto podem ser usados diversos tipos de resíduos sólidos para preparação dos adsorventes, substituindo assim, o carvão ativado comercial e oferecendo utilidade aos resíduos sólidos produzidos localmente.

Palavras-Chave: carvão ativado, ativação, adsorção

## ABSTRACT

There is a growing interest in the research involving the reuse of solid waste in the production of activated carbon. A good precursor for this should have a high carbon content in its composition, good example being coconut and other nut shells, rice husk, mineral coal, wood, animal bones, fruit kernels, among other biological origins. Thus, these lignocellulose-rich agricultural residues are used as raw material for the manufacture of activated carbon. The activated carbon has a porous structure, high surface area and high adsorption capacity. An alternative pathway activation that would give a better structure of the pores involves impregnating the precursor by a chemical agent that promotes crosslinking reactions by chemical activation, leading to the formation of a rigid structure upon heat treatment. Among the numerous applications of activated carbon, adsorption has been focused in this work. Various types of solid waste can be used for preparation of adsorbents, thus replacing the commercial activated carbon and offering utility to local solid waste.

Key-words: activated charcoal, activation, adsorption

## 1 INTRODUÇÃO

O carvão ativado comercial é um dos materiais que apresenta grande capacidade de adsorção de compostos orgânicos, metais, entre outros, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes. No entanto, as perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, torna sua utilização dispendiosa. Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados na produção do carvão ativado.

Um bom material precursor para a produção de carvão é aquele que possui um elevado teor de carbono em sua composição, como cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, ossos de animais, caroços de frutas, grão de café, madeira entre outros. Caso a porosidade dos carbonos produzidos seja baixa, é necessário ativá-los de forma química ou física. (Hayashi, *et al.* 2000; Illán-Gómez, *et al.* 1996)

Dessa forma, comumente são utilizados resíduos agrícolas como matéria prima para a fabricação do carvão ativado, por serem materiais ricos em compostos carbonosos, já que a tendência atual é para o aumento da utilização de precursores baratos e prontamente disponíveis. (Hayashi, *et al.* 2000; Illán-Gómez, *et al.* 1996)

Em um processo de adsorção a área superficial é uma variável crítica, pois o desempenho do sistema depende de como os adsorventes sólidos se comportam em relação a cinética de adsorção. Os carvões ativados possuem características como estrutura porosa, com altas áreas de superfície e gerando grande capacidade de adsorção. Estas características são influenciadas tanto pelo material precursor, quanto como o método utilizado para a sua preparação. (Dural, *et al.* 2011)

O carvão ativado produzido a partir de resíduos sólidos poderia reduzir a pressão sobre as florestas, pois a madeira é também comumente utilizada para esta finalidade. Muitos subprodutos agrícolas, tais como casca de coco e sorgo, cascas de grãos de café, serragem de madeira de borracha, madeira de castanheiro, e cascas de frutas, são utilizados como precursores adequados para a produção de carvão ativado devido ao seu alto teor de carbono e baixo teor de cinzas. (Prahas, *et al.* 2008)

Uma via de ativação alternativa que poderia dar uma melhor estrutura de poros envolve a impregnação do precursor por um agente químico, geralmente  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ , ou hidróxidos de metais alcalinos e, em seguida, o tratamento térmico. Tal ativação química promove reações de reticulação, levando à



formação de uma estrutura rígida mediante tratamento térmico. O passo subsequente faz com que a gaseificação parcial do material amorfo resulte na formação da estrutura final de carbono. Durante esta etapa, a aromatização do esqueleto de carbono e a criação da estrutura de poro são também observadas. (Dural, *et al.* 2011; Olivares-Marín, Fernández-González, Gómez-Serrano, 2006)

## REFERÊNCIAS

Dural, M. U. *et al.* (2011). Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 168, 77-85.

Hayashi, J. *et al.* (2000). Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*, 38, 1873-1878.

Illán-Gómez, A. *et al.* (1996). Activated carbons from spanish coals. 2. Chemical activation. *Energy & Fuels*, 10, 1108-1114.

Olivares-Marín, M., Fernández-González, A., Gómez-Serrano V. (2006). Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with  $ZnCl_2$ . *Appl. Surf. Sci.*, 252, 5967–5971.

Prahas, D. *et al.* (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by  $H_3PO_4$  chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, 140, 32–42.

**CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**  
**CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BIOMASSA: MÉTODOS DE PREPARO E**  
**APLICAÇÕES**

**CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BIOMASSA: MÉTODOS DE PREPARO E  
APLICAÇÕES**

*Ariane Maria da Silva Santos<sup>1</sup>, Bartolomeu Cruz Viana Neto<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Laboratório de Física dos Materiais - FISMAT, Centro de Ciências da Natureza-CCN, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI, CEP 64049-550*

## RESUMO

O carvão ativado é considerado um dos mais eficientes adsorventes de baixo custo. Ele pode ser obtido a partir de diferentes materiais, inclusive de resíduos de material vegetal. A biomassa funcionando como material de partida e aliada a técnicas de modificação química, apresenta vantagens na obtenção de novos materiais carbonáceos. As técnicas de conversão termoquímicas são baseadas na degradação térmica dos materiais. Esses processos incluem carbonização convencional ou pirólise, carbonização hidrotérmica, combustão e gaseificação. Assim, os carvões ativados são obtidos através de duas etapas: a carbonização do material precursor, através da queima e a ativação propriamente dita, por processos físicos ou químicos, que visam à obtenção de carvão com alta porosidade e área superficial, com a retirada de componentes orgânicos que possam obstruir os poros. Os carvões ativados provenientes de diferentes precursores têm sido muito utilizados como adsorvente, pois suas propriedades texturais únicas e a presença de heteroátomos em sua superfície são as duas principais características que o tornam materiais com grande eficiência na remoção de contaminantes.

Palavras-Chave: carvão ativado, adsorção, ativação

## **ABSTRACT**

Activated charcoal is considered one of the most efficient and low-cost adsorbents. It can be made from different materials, including waste plant material. Use of the biomass as the starting material in active carbon production through chemical modification techniques has many advantages. The thermochemical conversion techniques are based on the thermal degradation of materials. These processes include conventional carbonization or pyrolysis, hydrothermal carbonization, combustion and gasification. Thus, the activated charcoals are obtained through two steps: the carbonization of the precursor material by heat activation and by physical or chemical activation, aimed to obtain active carbon with high porosity and surface area, with the removal of organic components that can clog pores. The activated carbons from different precursors have been widely used as adsorbent because of its unique textural properties and the presence of heteroatoms on its surface, which two main features that make this material very in removing contaminants.

Key-words: activated charcoal, adsorption, activation

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Biomassa

Define-se biomassa como todo recurso renovável de origem animal ou vegetal cuja composição seja basicamente matéria orgânica. Consiste basicamente em elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio. (Aneel, 2008; Vieira, Nunes, Teixeira, 2014).

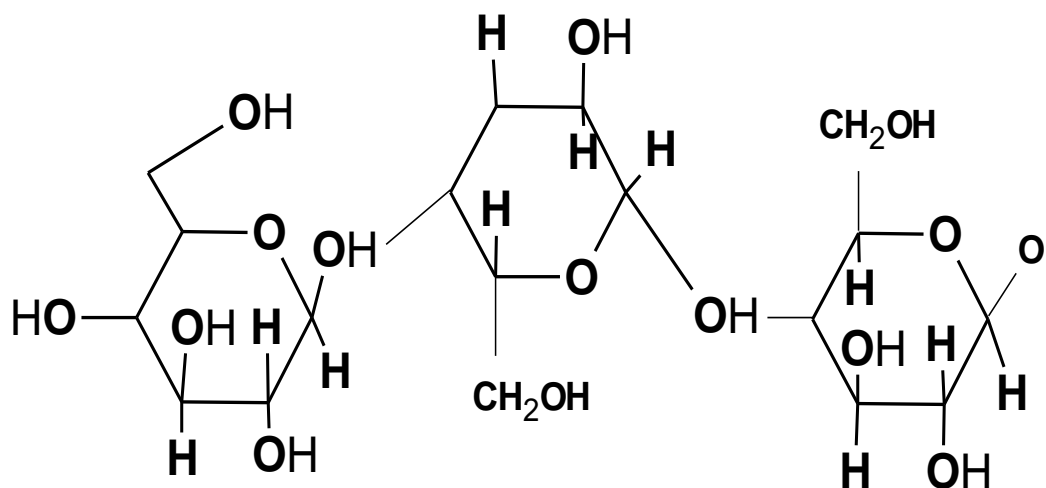
Segundo Tripathi e colaboradores (2016), a biomassa é classificada em cinco grupos diferentes dependendo da fonte a partir da qual é obtida. Podendo ser arbórea, agrícola, aquática, biomassa de dejetos humanos e animais, e ainda biomassa de resíduos industriais. A maior parte da biomassa é a arbórea que envolve caule, ramo, folhas, cascas, caroços entre outros, sendo a fonte principal deste tipo de biomassa, as áreas florestais. A biomassa agrícola é uma fonte de biomassa que envolve uma ampla gama de materiais como talos, palha, flores, gramíneas. Diferentes tipos de microalgas, plantas, fungos e micróbios encontrados na água formam uma outra classe de biomassa chamada biomassa aquática. A biomassa animal e dejetos humanos é a próxima categoria da biomassa que compreende estrume de animais, alimentos cozidos ou crus, papel e outros resíduos.

A utilização de biomassa, aliada a técnicas de síntese termoquímicas, apresenta as seguintes vantagens na obtenção de novos materiais carbonáceos com aplicações diferenciadas: baixo custo, grande disponibilidade na natureza e rápida regeneração. Além de ser um possível material de partida para produção de nanoestruturas carbonáceas, funcionalizadas e ambientalmente atraentes. O maior obstáculo ao uso das tecnologias de conversão de biomassa é atualmente a disponibilidade e viabilidade da tecnologia em si. Porém, nos próximos anos, o maior obstáculo passará a ser a disponibilidade e custo da biomassa. Sendo assim, o Brasil encontra-se em situação privilegiada, por haver uma grande diversidade de biomassas disponíveis a baixo custo. (Seabra, 2008; Santos, 2011).

A biomassa vegetal possui como constituintes principais celulose, hemicelulose e lignina. A celulose  $(C_6H_{10}O_5)_n$  é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante na natureza. A celulose é constituída por moléculas de glicose unidas linearmente por ligações glicosídicas, é insolúvel em água à temperatura ambiente, mas é parcialmente solúvel em 302 °C e completamente

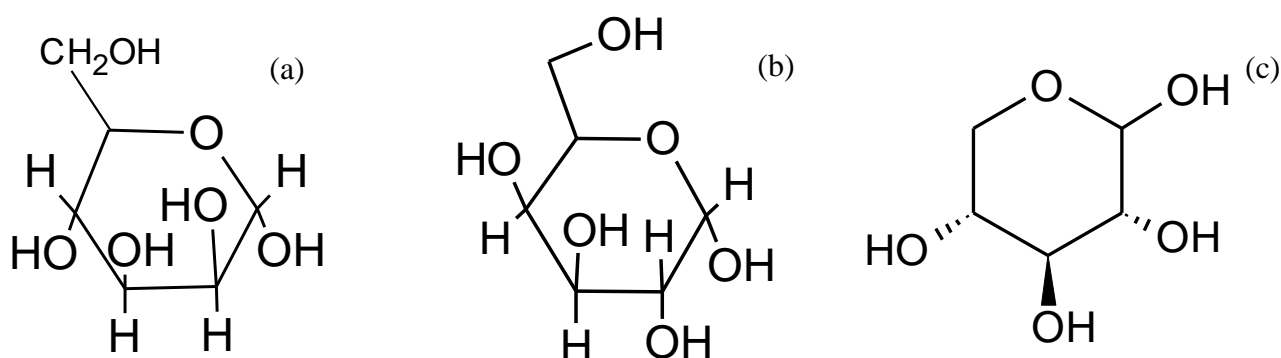
solúvel, a 330 °C (Santos, 2011; Kubilay, Selhan, Sema, 2014). A estrutura química da celulose é ilustrada na figura 1:

Figura 1- Estrutura química da celulose, formada por monômeros de glicose ligados por ligações glicosídicas.



A hemicelulose é um conjunto de polímeros ramificados e amorfos, com baixos graus de polimerização (50 a 300 unidades glicosídicas) e facilmente hidrolisáveis, sendo composta basicamente por xilose, manose, glicose e outros. A hemicelulose é mais instável do que a celulose e, com isso degrada-se mais facilmente quando submetida a tratamentos térmicos, possivelmente devido às lacunas de cristalinidade (Santos, 2011). A figura 2 ilustra alguns constituintes da hemicelulose que podem ser manose, galactose, xilose (principal componente da hemicelulose), arabinose, ácido glucurônico e ácido metilglucourônico.

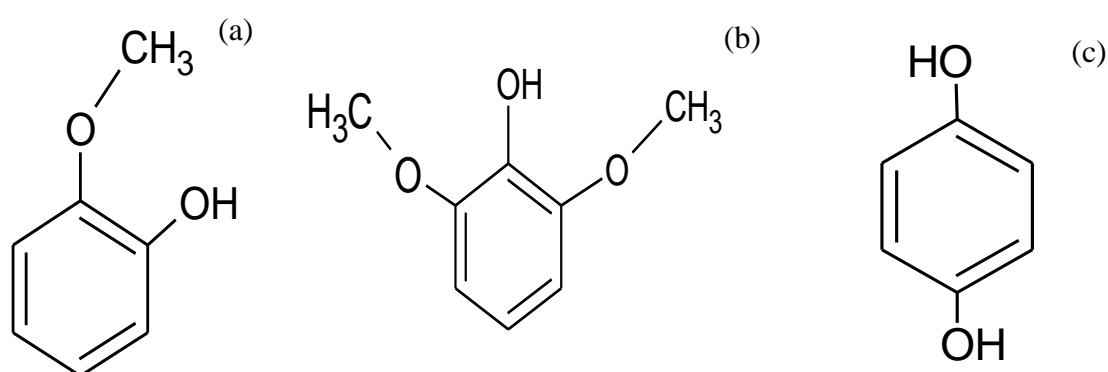
Figura 2 - Estrutura química dos constituintes da hemicelulose (a) manose, (b) galactose e (c) xilose.





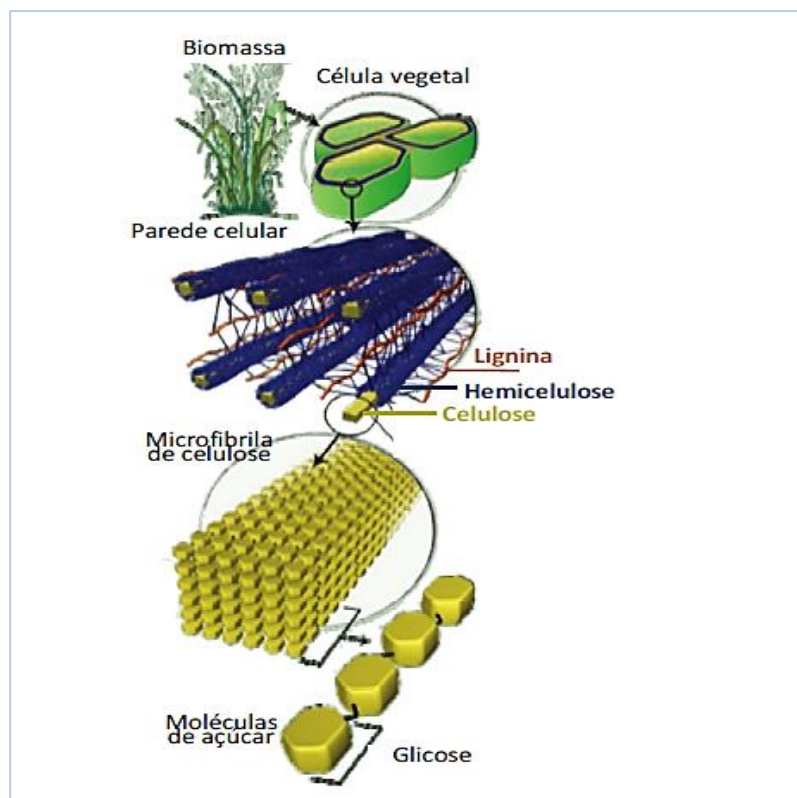
A lignina é um polímero amorfo e heterogêneo de natureza química totalmente diferente da celulose e da hemicelulose. A função da lignina é de proteger os elementos vasculares, além de ser um elemento de suporte para toda a célula, conferindo propriedades de elasticidade e resistência (Santos, 2011). A figura 3 ilustra os constituintes da lignina que são guaiacol, siringol, hidroquinona.

Figura 3 - Estrutura química dos constituintes da lignina (a) Guaiacol, (b) Siringol e (c) Hidroquinona.



As células das plantas possuem na parede celular, um orgânulo citoplasmático responsável pela fotossíntese, o plasto. Além disso, quando adultas, a maioria das células vegetais possui uma grande bolsa membranososa na região central do citoplasma, o vacúolo central, que acumula uma substância aquosa de sais e açúcares. Assim, a figura 4 resume em um esquema representativo a constituição da parede celular dos vegetais, mostrando que a lignina forma uma camada protetora ao redor da celulose e da hemicelulose. (Yarris, 2009)

Figura 4 - Distribuição dos principais subcomponentes da biomassa na parede celular dos vegetais.



Fonte: Yarris (2009)

## 1.2 CARVÃO ATIVADO

O carvão é um material formado por cadeias de carbono em cujas extremidades podem existir diferentes elementos, sendo os mais comuns o oxigênio e o hidrogênio, constituindo grupos funcionais carbonila, carboxila, hidroxila e enóis. Existem vários tipos de carvão, sendo as principais diferenças decorrentes da forma de obtenção, porosidade e área superficial. Os mais comuns são o carvão mineral, o vegetal e o ativado. (Mimura, Sales, Pinheiro, 2010)

A estrutura do carvão ativado é constituída por um conjunto irregular de camadas de carbono e os espaços entre as camadas constituem a porosidade do material. Esta constituição evita a formação de grafite, mesmo quando o carvão é aquecido a 300 °C. É exatamente esta característica que contribui para a sua propriedade adsorvente mais importante, isto é, a presença de uma estrutura porosa interna altamente desenvolvida e, ao mesmo tempo, acessível para diversos adsorbatos. O termo carvão ou carbono hidrotérmico distingue-se pelo fato de ser produzido a partir da reação hidrotérmica da

biomassa. Em geral, o bio-carvão ou apenas, carbono pirolítico é produzido por pirólise da biomassa (Roy, 1995; Ahmad, *et al.* 2014)

Na década de 1940, carvão ativado foi introduzido pela primeira vez como principal adsorvente padrão da indústria de água para a recuperação de águas residuais municipais e industriais para a qualidade da água potável (Hokkanen, Bhatnagar, Sillanpaa, 2016). O carvão ativado é um material de alta porosidade que é útil na adsorção de gases e solutos a partir de solução aquosa. Por isso, tem sido amplamente utilizado em filtros para a separação de gases, na recuperação de solventes, na remoção de poluentes orgânicos e como suporte para catalisador. Como a poluição ambiental é um problema crescente, a necessidade de carvão ativado está crescendo. (Hayashi, 2000)

Em relação ao desempenho do carvão ativado quanto à sua porosidade, a quantidade, morfologia e tamanho dos poros irá determinar quais e como determinadas moléculas são adsorvidas. Baseando-se nesta propriedade, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) estabelece a classificação do carvão ativado quanto ao tamanho dos poros da seguinte maneira ilustrada na tabela 1.

**Tabela 1.** Classificação de poros dos adsorventes em relação ao tamanho segundo a IUPAC.

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

D= diâmetro

Fonte: IUPAC (1985)

A área superficial do carvão ativado está diretamente relacionada com a sua capacidade de adsorção. Um dos meios mais comuns na determinação da área superficial de um sólido, baseia-se na determinação da quantidade de um adsorbato necessária para recobrir uma monocamada na superfície de um adsorvente e os adsorbatos normalmente usados para esse fim são gases. Assim, quando um sólido é exposto a um gás ou vapor, em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás. A determinação experimental da área da superfície total dos sólidos porosos pode ser realizada pelo método BET - Brunauer, Emmett e Teller. (Suzuky, 1990)

O modelo BET não é o mais indicado para materiais como a maioria dos carvões ativados, pois não prevê a condensação capilar, e serve apenas como comparação entre adsorventes. Para melhor caracterizar materiais microporosos recomenda-se a determinação do volume de poros pelo método BJH (Barret, Joyner and Halenda) (Suzuky, 1990)

### **1.3 ADSORÇÃO**

Quando se mistura um sólido finamente dividido a uma solução diluída de um corante, e observa-se que a intensidade da coloração decresce pronunciadamente, pode-se ter nesta situação, o corante sendo adsorvido sobre a superfície do sólido. A intensidade do efeito depende da temperatura, da natureza da substância adsorvida (adsorbato), do estado de agregação do adsorvente (sólido finamente dividido) e da concentração do corante. (Castellan, 1986)

Os fatores mais importantes no processo de adsorção para ser economicamente viável são a eficiência (capacidade de adsorção) e o custo do adsorvente usado. No entanto, a eficiência de adsorção depende de vários fatores, incluindo a concentração inicial do adsorbato sob investigação, a competição entre os poluentes no efluente, o método analítico utilizado para testes de adsorção (método de batelada, coluna), entre outros. (Hokkanen, Bhatnagar, Sillanpaa, 2016)

Se entre o adsorbato e a superfície do adsorvente agirem apenas forças de van der Waals, a adsorção é denominada física ou de van der Waals. As moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos. O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida. (Castellan, 1986) Assim, o processo de adsorção pode ser classificado segundo as forças de interação entre o adsorbato e adsorvente em adsorção física (fisissorção), ocorrendo em multicamadas, ou adsorção química (quimissorção), ocorrendo em monocamadas.

A capacidade de adsorção de um adsorvente é determinada principalmente pela sua textura (área superficial e porosidade). Desta forma, a caracterização dos adsorventes torna-se importante, uma vez que sua aplicação industrial se baseia tanto em suas características texturais, quanto em sua estrutura química. (Youssef, El-Nabarawy, Samra, 2004)

Várias tecnologias de tratamento estão disponíveis para reduzir as concentrações dos corantes e poluentes em águas residuais, incluindo a oxidação química e a redução, separação por membranas, troca iônica, tratamento eletrolítico, coagulação, precipitação, adsorção. Porém, esses métodos diferem na sua eficácia e custo. Entre as várias tecnologias de tratamento, a adsorção por carvão ativado tem sido considerada como um dos melhores tratamentos alternativos para águas residuais, devido à sua alta eficiência de remoção de poluentes sem a produção de subprodutos nocivos. (Hokkanen, Bhatnagar, Sillanpaa, 2016)

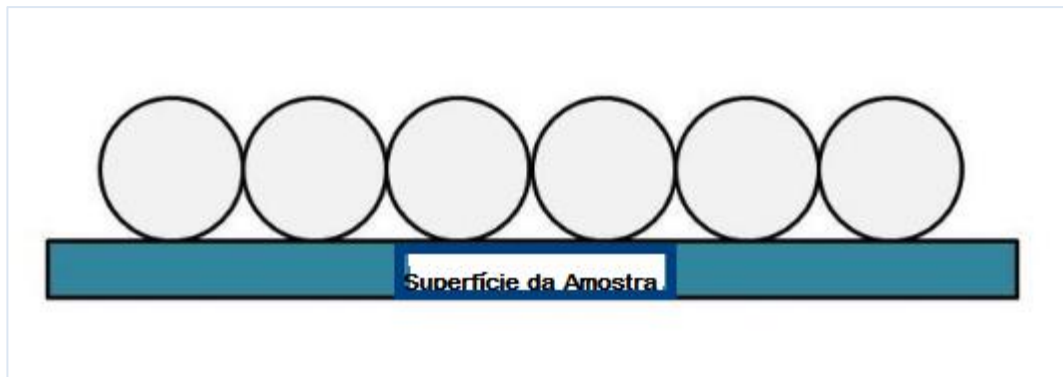
A produção de adsorventes além do carvão ativado é de extremo interesse industrial, pois podem ser usados diversos tipos de resíduos sólidos para preparação dos adsorventes, substituindo assim, o carvão ativado comercial a custo relativamente baixo. Além do mais, em alguns casos, existe a possibilidade de recuperação do adsorvente sem perda de sua identidade física e química. (Gonçalves, *et al.* 2007)

### 1.3.1 Adsorção Física

Na adsorção física, também conhecida como fisissorção a interação entre as moléculas do meio e do sólido é fraca, com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de Van der Waals e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo elétrico. Normalmente, a adsorção física ocorre rapidamente a baixas temperaturas, é reversível e exotérmica. (Ruthven, 1984)

A força das interações pode ser estimada pela energia de adsorção que está compreendida entre 10 e 50 kJ mol<sup>-1</sup>, considerada como fraca. Assim, na adsorção física, moléculas do gás ou líquido alcançam a superfície do adsorvente e permanecem aderidos a ele sem reação química. (Ruthven, 1984) A figura 5 ilustra um modelo esquemático de adsorção física de moléculas de gás sobre a superfície de um sólido, demonstrando a adsorção de uma única camada como sugerido pela teoria de Langmuir.

Figura 5 – Esquema de adsorção física em uma única camada de átomos ou moléculas.



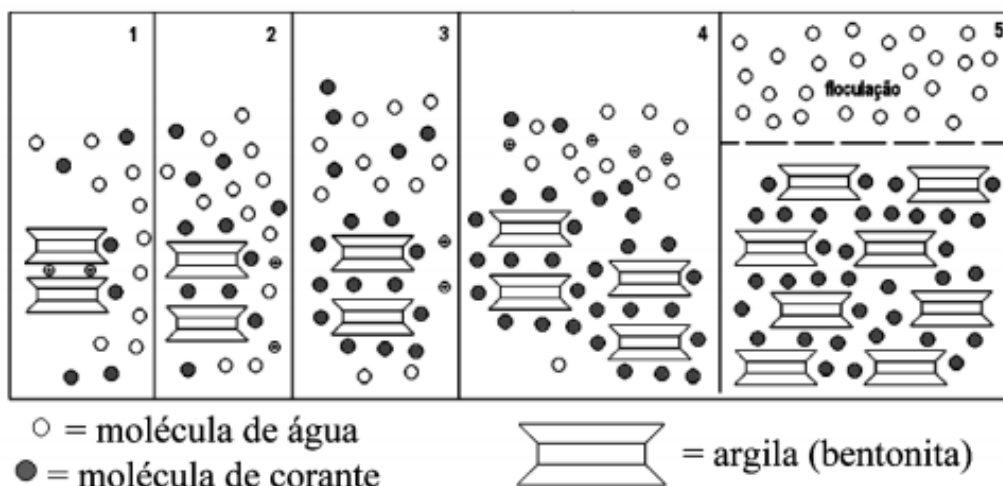
Fonte: Amaral (2013)

A figura 5 ilustra um modelo esquemático levando-se em consideração que as bolinhas representadas fossem moléculas de gás que ficam retidas sobre a superfície de um sólido.( como sugerido pela teoria de Langmuir).

### 1.3.2 Adsorção Química

Quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície, o fenômeno é denominado adsorção química. Este tipo de adsorção não prossegue além da formação do tipo de Langmuir, que prevê uma única camada e nada mais. (Castellan, 1986) Rossetto e colaboradores (2009), exemplificaram um esquema de adsorção química entre corante e argila, mostrado na figura 6, onde o corante apresenta afinidade pela região interlamelar da argila em um processo de troca catiônica, etapas 2 e 3. Neste ponto começam a ocorrer interações entre as partículas de argilas adsorvidas com o corante, etapa 4. Chega-se então num ponto, etapa 5, onde existe a atração de muitas partículas de argilas adsorvidas com o corante e ocorre a floculação da argila. Neste ponto a solução aquosa fica incolor e a concentração do corante de equilíbrio tende a zero.

Figura 6 - Adsorção química entre corante e argila em um processo de troca catiônica



Fonte: Rossetto et al., (2009)

Neste caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica. Ocorre uma ligação química entre a molécula do meio e a do sólido, o que altera a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a extremamente reativa (Fogler, 1999).

Ao contrário da adsorção física, as temperaturas deste processo são altas, porém é necessário que a reação seja conduzida numa faixa de temperatura na qual a quimissorção dos reagentes é apreciável. A energia de adsorção está compreendida entre 50 e 200 kJ mol<sup>-1</sup>, tornando o processo irreversível e lento. (Fogler, 1999)

Para a adsorção ocorrer, a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) precisa ser também negativa e, sendo  $G = H - TS$ , segue que  $(H - TS) < 0$ , isto requer que H seja negativo, ou seja, adsorção exotérmica. Na adsorção química, eventualmente, pode haver um processo endotérmico quando envolver dissociação da molécula e completa mobilidade bidimensional dos adsorbatos, causando aumento do grau de liberdade e valores positivos para S e H (Scheer, 2002).

Na tabela 2 tem-se um comparativo das principais características das adsorções física e química, explicitando suas principais diferenças.

**Tabela 2.** Principais diferenças entre a adsorção física e química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons, porém	Ocorre transferência de elétrons

pode ocorrer polarização do adsorbato	causando ligações entre adsorbato e superfície.
<b>Não específica</b>	<b>Altamente específica</b>
Ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de Van der Waals e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo.	Forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica

Fonte: Ruthven (1984), Fogler (1999).

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 TÉCNICAS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

As técnicas utilizadas para converter biomassa em carbono podem ser classificadas em dois principais grupos – i) Conversão bioquímica, na qual se degrada a biomassa com enzimas e microorganismos. ii) . Conversão termoquímica, nas qual a biomassa é degradada com o calor (Kubilay, Selhan, Sema, 2014).

Alguns dos processos mais relevantes de conversão termoquímica são combustão, carbonização hidrotérmica (HCT) e a pirólise (ou carbonização convencional). Estes métodos destinam-se a preparação de materiais com diferentes morfologias, porosidades, bem como, variados tamanhos e composição química.



### **2.1.1 Tecnologias de conversão bioquímicas**

A degradação da biomassa por meio de processos bioquímicos ocorre naturalmente. Estes processos, que incluem degradações aeróbias e anaeróbias, fermentação e hidrólise enzimática, são realizados por enzimas bacterianas e microrganismos (Kubilay, Selhan, Sema, 2014).

A tecnologia de conversão bioquímica é menos dispendiosa e mais amigável ao meio ambiente em comparação com a técnica de conversão termoquímica, mas a taxa de produção e o rendimento é bastante baixo. Além disso, um dos maiores desafios na conversão bioquímica é a rápida e completa conversão da biomassa de modo eficiente. Esta limitação da técnica bioquímica tem desviado a atenção de alguns pesquisadores para técnicas termoquímicas (Tripathi, *et al.* 2016).

### **2.1.2 Tecnologias de conversão termoquímicas**

A tecnologia de conversão termoquímica é baseada na degradação térmica do material precursor. Esse processo inclui carbonização convencional ou pirólise, carbonização hidrotérmica, combustão e gaseificação. A combustão é o mais antigo processo conhecido e mais amplamente utilizado. A energia da biomassa é convertida sob a forma de calor, por sua queima direta na presença de oxigênio, assegurando a oxidação completa da biomassa em temperaturas na faixa de temperatura de 800 - 1000°C, recuperando-se quase toda a energia química em energia térmica disponível. (Kubilay, Selhan, Sema, 2014; Tripathi, *et al.* 2016)

Embora a combustão possa ser utilizada para qualquer tipo de biomassa, isto só é possível se o teor de umidade desta, for inferior a 50%. Na maioria das situações de combustão direta não é muito eficiente, assim um pré-tratamento da biomassa antes da combustão pode aumentar a eficiência do processo. Embora o processo de pré-tratamento aumente o custo da combustão, a alta eficiência da combustão recupera o aumento do custo. (Kubilay, Selhan, Sema, 2014; Tripathi, *et al.* 2016)

A pirólise é um processo de decomposição termoquímica em que a biomassa é submetida a aquecimento na ausência de oxigênio. Resulta na formação de três produtos

principais: um sólido rico em carbono (carvão), um líquido (óleo) e os chamados gases "não-condensáveis" como CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. (Kambo & Dutta, 2015)

A pirólise geralmente é dividida em rápida, lenta e flash, dependendo do tempo de residência e da temperatura, como resume a tabela 3.

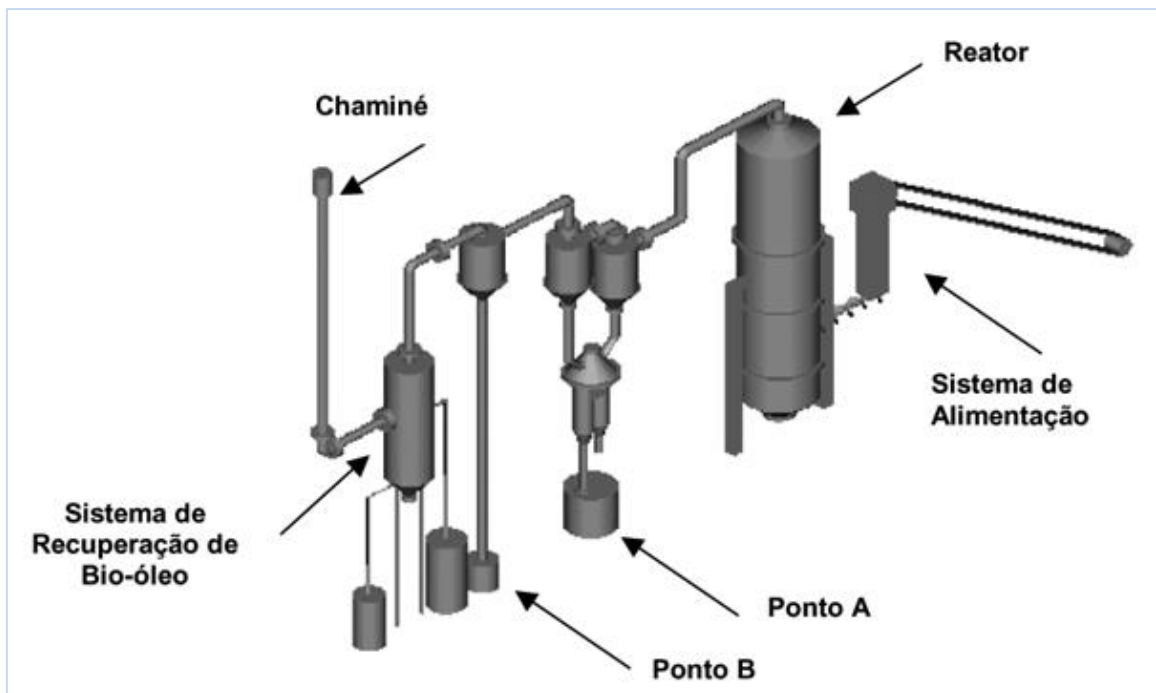
**Tabela 3.** Tipos de pirólise, com seus parâmetros de síntese e rendimento médio de seus produtos.

PROCESSO	T (°C)	TEMPO DE RESIDÊNCIA	PRODUTOS		
			Líquido (bio-óleo) (%)	Sólido (carvão) (%)	Gás (%)
Pirólise Rápida	300-1000	0,5 - 10s	75	12	13
Pirólise Flash	900-1200	0,1 – 1s	25	5	70
Pirólise Lenta	100-1000	Minutos ou horas	30	35	35

Fonte: Ahmad, *et al.* (2014), Tripathi, *et al.* (2016)

A pirólise rápida ocorre com um tempo de residência muito curto e é muitas vezes é usada para produzir bio-óleo a partir da biomassa obtendo-se um rendimento de cerca de 75% deste produto. Dentre os equipamentos utilizados para pirólise, os que mais se adequam ao processo da pirólise rápida são: leito de jorro; leito fluidizado (borbulhante e circulante); ciclones; cone rotativo, reator de prato rotativo; reator de vórtice; reator de pirólise a vácuo (Tripathi, *et al.* 2016; Vieira, 2014). A figura 7 ilustra um esquema de pirólise realizada em leito fluidizado. As principais partes da planta são: um reator do tipo de leito fluidizado, uma bateria de ciclones (2 ciclones) de eficiência média que separam os finos de carvão até uma determinada classe de tamanhos (Ponto A), uma segunda bateria de ciclones (1 ciclone) de alta eficiência para separar partículas de carvão de menor tamanho (Ponto B), um sistema de recuperação de bio-óleo, e um sistema de alimentação de biomassa. (Pérez, *et al.* 2002).

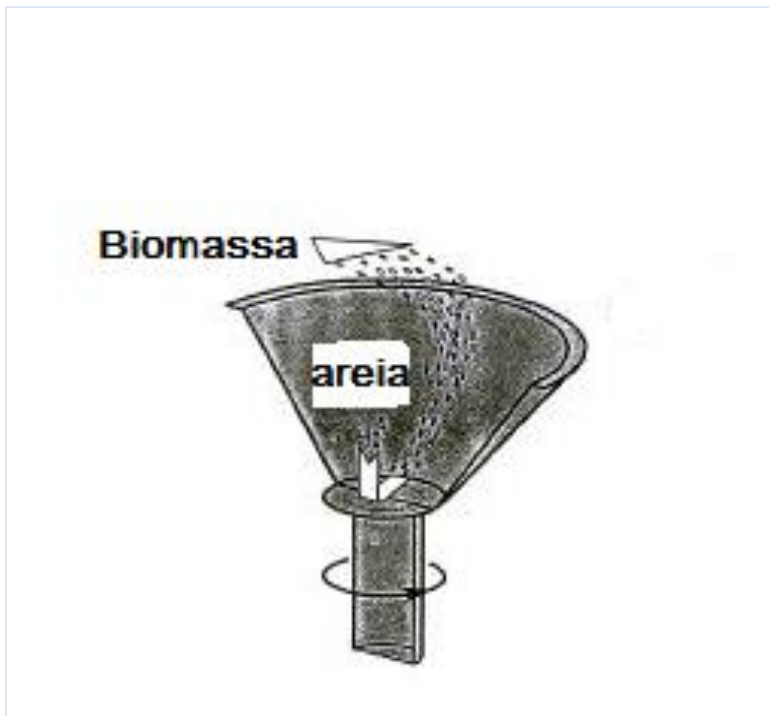
Figura 7 - Esquema da planta de pirólise rápida com reator de leito fluidizado.



Fonte: Pérez, et al. (2002)

Outro tipo de reator que ocorre a pirólise rápida é o reator de cone rotativo que é baseado na rápida transferência de calor desde a superfície sólida de um cone rotativo para pequenas partículas do material sólido a ser pirolisado. Assim, as partículas carregadas no leito são succionadas pela ação rotativa do cone, em um movimento na forma de uma espiral ascendente ao longo das paredes do cone quente desde o fundo até o topo do reator, como esquematiza a figura 8. (Rocha, Pérez, Cortez, 2004)

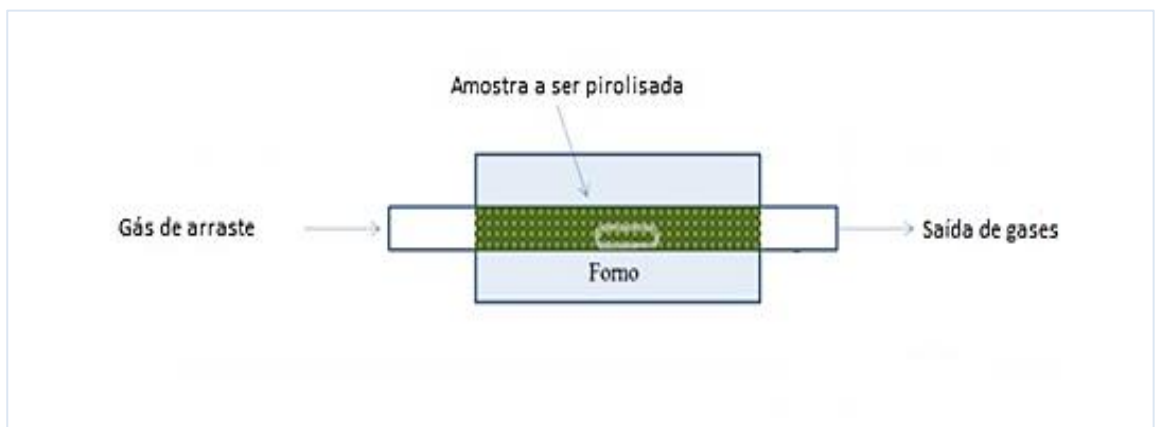
Figura 8 - Esquema de um reator de cone rotativo baseado transferência de calor das partículas do material sólido a ser pirolisado.



Fonte: Rocha, Pérez, Cortez (2004)

Processos de pirólise lenta ocorrem com um tempo de permanência de alguns minutos a várias horas ou até mesmo, dias e favorecem a produção de carbono com um maior rendimento (25 - 35%). (Ahmad ,*et al.* 2014; Tripathi, *et al.* 2016) A figura 9 ilustra o funcionamento de um forno tubular utilizado para pirólise lenta. Ocorre a entrada de um gás inerte por uma das extremidades do tubo e em outra, há a saída de gases expelidos durante a síntese.

Figura 9 - Esquema de reator tubular utilizado na pirólise lenta.



Fonte: Delgado (2011)

A pirólise flash ocorre com um tempo muito menor que as demais e a taxa de aquecimento rápida combinada com alta temperatura e baixo tempo de residência conduzem a formação de gás com um rendimento elevado. (Ahmad, *et al.* 2014; Tripathi, *et al.* 2016)

O maior desafio em usar a pirólise flash na escala industrial é configurar um reator

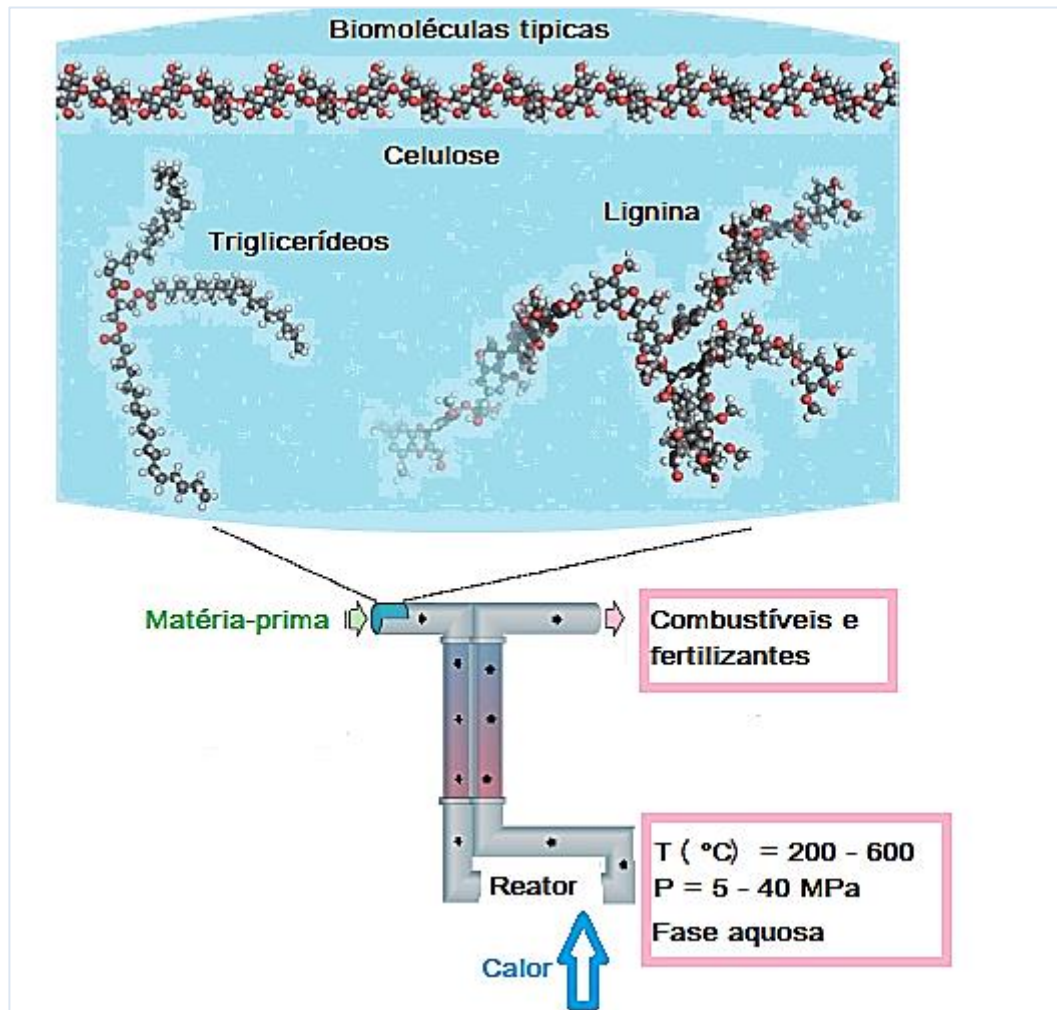
no qual a biomassa de entrada possa residir por um período de tempo muito curto sob uma elevada taxa de aquecimento. Além disso, estes reatores afetam a estabilidade e qualidade do bio-óleo, uma vez que é fortemente afetado pela grande quantidade de cinzas presentes. (Tripathi, *et al.* 2016)

O chamado bio-carvão produzido na pirólise contém uma alta energia, que em alguns casos é comparável ao carvão utilizado nas indústrias devido a sua estrutura microporosa e alto teor de carbono. Na agricultura é usado para melhorar a qualidade do solo e aumentar a taxa de sequestro de carbono. Ele retarda a taxa de decomposição de nutrientes e, conseqüentemente, melhora a qualidade do solo. Na indústria de adsorção é utilizado para remover os metais pesados, tais como Cr, Cd, Ni, Hg, Pb e compostos orgânicos. (Tripathi, *et al.* 2016)

O bio-carvão pode ser utilizado com sucesso na remoção de corantes, na geração de energia e também pode ser utilizado como combustível pois possui uma elevada percentagem de carbono. (Tripathi, *et al.* 2016)

A carbonização hidrotérmica (HTC) é um processo termoquímico que converte matéria-prima orgânica em um produto com alto teor de carbono (carbono hidrotérmico). É um processo exotérmico onde a biomassa em suspensão em água é submetida a temperaturas relativamente baixas (130 – 260°C), em sistema fechado e sob pressão autógena não necessita de catalisadores e surfactantes. O teor de carbono produzido é menor do que na pirólise. (Costa, 2015; Kambo & Dutta, 2015) A figura 10 mostra um esquema do processo de carbonização hidrotérmica, em que a biomassa incluindo celulose, lignina e triglicerídeos são sintetizados em fase aquosa em um reator para a formação de produtos com diferentes aplicabilidades, incluindo combustível e fertilizante. (Peterson, *et al.* 2008)

Figura 10 – Processo esquemático da carbonização hidrotérmica com precursores típicos.



Fonte: Peterson (2008)

Gaseificação é o processo em que a biomassa é convertida em combustíveis gasosos contendo quantidades variáveis de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ , em temperaturas na faixa entre  $600 - 1200^\circ C$  por um tempo de residência curto (10-20 s). Neste processo, o rendimento de carbono é muito pequeno ( $< 10\%$ ) (Kubilay, Selhan, Sema, 2014; Kambo & Dutta, 2015). Ao contrário de combustão, a gaseificação é a oxidação parcial da biomassa, que extrai a energia presente nesta e empacota em ligações químicas sob a forma de produtos gasosos. Neste processo, a energia química intrínseca de carbono presente na biomassa é convertida em gases combustíveis inflamáveis. (Tripathi, *et al.* 2016)

## 2.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Materiais carbonosos são amplamente utilizados como adsorventes para o tratamento de águas residuais. Eles têm sido usados para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em meios aquosos. O carvão ativado é um adsorvente que possui uma grande área superficial e volume de poros que permite a remoção de poluentes. O termo "ativado" é utilizado para descrever a área de superfície aumentada de carvão por tratamento térmico ou químico. (Saleh & Gupta, 2014)

Os carvões ativados são obtidos através de duas etapas: a carbonização do material precursor, através da queima e a ativação propriamente dita. A carbonização para remover componentes voláteis a uma temperatura elevada e a ativação produz os poros pela reação com os agentes de ativação. (Chen, *et al.* 2013)

O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Antes da ativação propriamente dita, é feita uma preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Assim, a carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do material precursor em atmosfera inerte. (Illán-Gómez, *et al.* 1996)

Esses processos de ativação visam à obtenção de carvão poroso pela retirada de componentes orgânicos que possam obstruir os poros, levando à formação de sítios eletricamente insaturados, contribuindo para a melhora de sua propriedade adsorvente. (Rocha, *et al.* 2006)

### 2.2.1 Ativação Física

A ativação física envolve dois passos, carbonização e ativação. A carbonização inclui um tratamento térmico de um precursor carbonoso a temperaturas moderadas, abaixo de 700 ° C, em uma atmosfera de oxidação parcial, usualmente o vapor d' água, gás carbônico ou ar atmosférico, usados individualmente ou combinados. A estrutura porosa é criada devido à eliminação de matérias voláteis durante a etapa de carbonização (Schettino Jr, 2007; Hayashi, *et al.* 2002). A figura 11 ilustra um esquema mostrando a geração de porosidade no sólido durante a preparação de carvão ativado pelo método de ativação física, onde o material previamente carbonizado é gaseificado com vapor d'água e/ou gás carbônico e durante o processo de ativação o gás oxidante

queima as porções mais reativas da matriz carbônica, eliminando-as em forma de monóxido e dióxido de carbono. (Loannidou & Zabaniotou, 2007)

Figura 11- Esquema da ativação física para o carvão ativado usando um gás oxidante.



Fonte: Loannidou & Zabaniotou (2007)

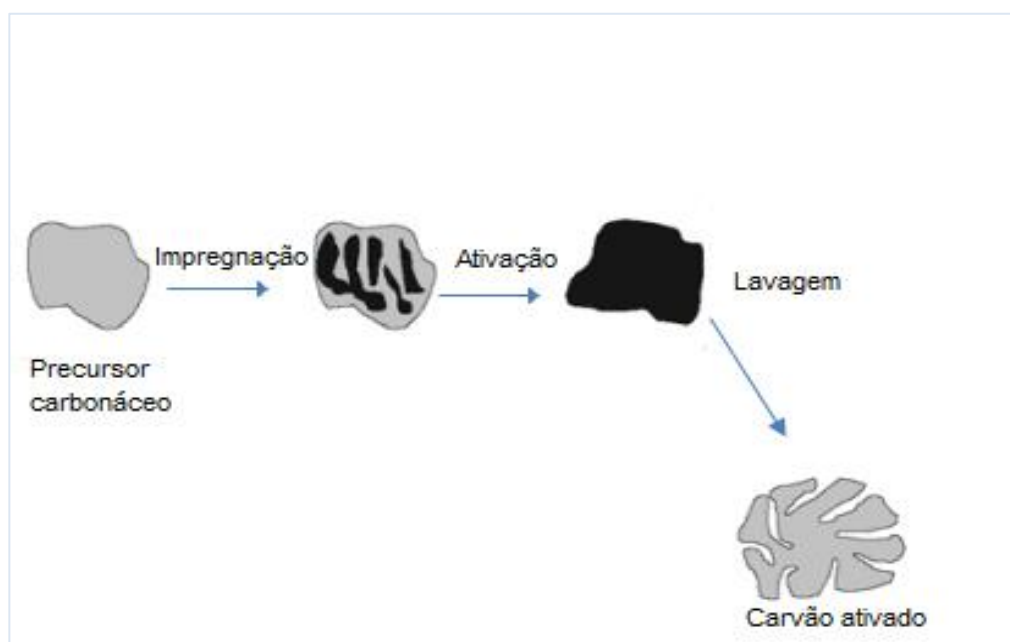
### 2.2.2 Ativação Química

A técnica de ativação química é um processo de um só passo onde a carbonização e ativação ocorrem simultaneamente. Durante a ativação química, o material é submerso em um composto de desidratação resultando na difusão do reagente químico e a sua incorporação na estrutura de carbono. Em seguida, há o aquecimento sob uma atmosfera inerte. Isto conduz à despolimerização da celulose, hemicelulose ou lignina pelo reagente químico, seguido por desidratação e condensação que conduz à formação de outros produtos aromáticos e reativos. Além disso, em alguns casos, os metais alcalinos são incorporados ao carbono criando alguma porosidade pela oxidação do material (Hayashi, *et al.* 2002).

Os agentes ativantes (compostos de desidratação) podem ser o cloreto de zinco, o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, entre outros, pois estes reagentes possuem propriedade desidratante que influencia na decomposição por pirólise, inibindo a formação de betuminosos no interior dos poros. (Schettino Jr, 2007) A figura 12 ilustra um esquema das etapas de ativação química para preparação de carvão ativado, onde há a impregnação com o agente ativante, ativação para obtenção da elevada área superficial e estrutura porosa e por fim, por lavagem com água e ácido para a desobstrução dos poros.



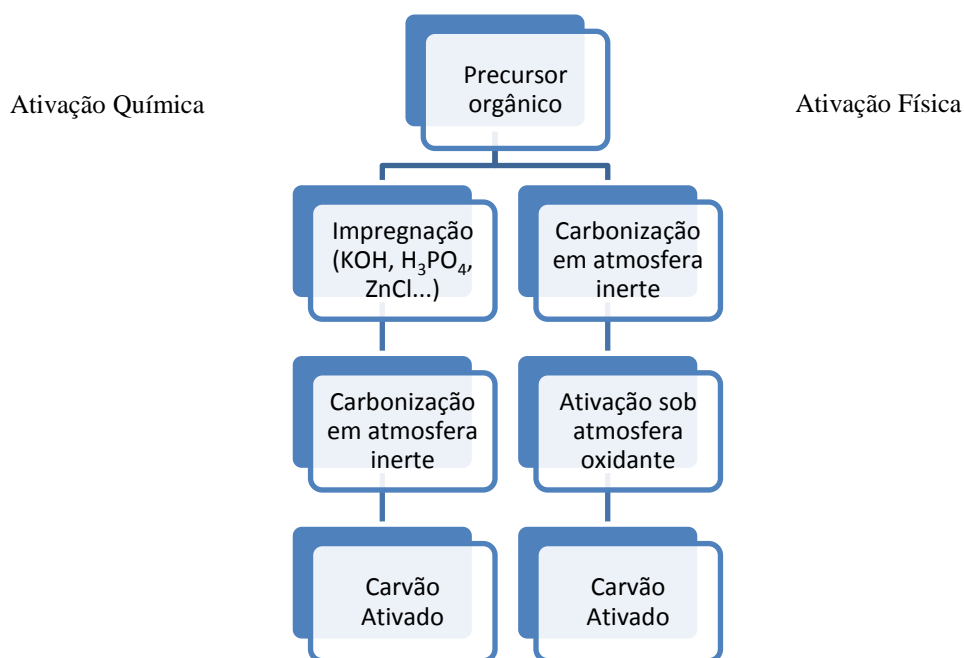
Figura 12 - Esquema das etapas de preparação do carvão ativado por ativação química.



Fonte: Oliveira, Sapag, Pereira (2008)

A energia necessária para o processo de ativação química é consideravelmente menor que a do método de ativação física. Além de menor tempo de reação e emprego de um tratamento de etapa única. Na maioria dos casos, tanto o rendimento em carbono e a área de superfície específica para o material produzido por ativação química são mais elevados do que os do método de ativação física. Estas duas razões são responsáveis para a mais vasta aplicação do método de ativação química em comparação com a física. (Hadi, *et al.* 2015) A figura 13, ilustra resumidamente as etapas de produção de carvão ativado pelas ativações química e física.

Figura 13 - Esquema geral de produção de um carvão ativado por ativação química e física



Fonte: Autora

### 3. APLICAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO

Os carvões ativados têm sido muito utilizados como adsorvente de diversos poluentes. Suas propriedades texturais e heteroátomos em sua superfície são as duas principais características que o tornam materiais com grande eficiência em remoção de poluentes. Embora, carvões ativados comerciais têm sido amplamente utilizados para remover poluentes em águas residuais, seu uso foi recentemente desafiado por seu alto custo. Assim, diferentes materiais precursores de custo baixo têm sido investigados para serem usados na produção de carvão ativado, como furfural (Yardim, *et al.* 2003), casca de noz (Zabihi, *et al.* 2010), de resíduos sólidos agrícolas (Kadirvelu, *et al.* 2003), casca de algodão de seda (Roberts e Rowland, 1973), dentre outros. (Hadi, *et al.* 2015)

Os metais pesados não se submetem a biodegradação podendo, assim, acumular-se no meio ambiente. Assim, Cullen e colaboradores investigaram a adsorção de vários íons metálicos tais como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  a partir de solução amoniacal. Verificou-se que as adsorções de metais aumentaram com o tempo de contato, e diminuiram com o aumento do tamanho das partículas de carvão,

concentração de íon amônio, e com a concentração do metal, a tempos de contato longos. (Simate, *et al.* 2016)

No que se refere a adsorção de corantes, Li e colaboradores (2010) relataram a possível utilização de pneus velhos para produzir carvão ativado. Os resultados mostraram maior capacidade de adsorção do que a maioria dos adsorventes para com a remoção do corante Rodamina (catiônico). Alguns parâmetros tais como pH da solução e temperatura exercem influência significativa sobre a adsorção. (Saleh & Gupta, 2014)

Resíduos de garrafas PET (polietilenotetraftalato), e de outros materiais plásticos, foram também estudados como precursores de carvões ativados. Akmil-Basar e colaboradores, (2005) e Sych e colaboradores, (2006) obtiveram bons resultados de adsorção para o corante tipo básico e um corante reativo. Papéis de jornais foram também aplicados para o mesmo fim, segundo diferentes métodos e condições de ativação, tendo-se obtido materiais com áreas superficiais de 1090 e 1740 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, nas condições ótimas de ativação física e química, respectivamente. Um outro estudo de Okada e colaboradores (2003) com elevadas quantidades adsorvidas do corante Azul de Metileno pelos carvões produzidos, especialmente pelos ativados por via química, para os quais se verificaram resultados superiores aos obtidos em carvões ativados por via física e carvões ativados comerciais (Santos, 2009).

Em relação à adsorção de gases, Fuertes e colaboradores (2011), usaram a serragem de eucalipto como precursor e KOH como agente ativante para preparar uma série de carvões ativados em diferentes proporções de KOH / precursor e temperatura, para adsorção de gás carbônico, onde a área superficial obtida foi de 1400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Concluiu-se que a adsorção de CO<sub>2</sub> em carvões ativados é muito rápida e o equilíbrio de adsorção é geralmente alcançado em poucos minutos. (Chen, *et al.* 2013)

Resinas preparadas pelo método de policondensação orgânica podem ser utilizadas como precursor de carvão ativado. Durante o processo de policondensação, os monômeros que contêm nitrogênio podem ser usados para preparar as resinas e, assim, os carvões ativados contêm os grupos contendo nitrogênio. Dessa maneira, Drage e colaboradores (2009) sintetizaram a ureia-formaldeído e resinas de melamina-formaldeído, utilizando ureia e melamina como os precursores e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como agente ativante. Eles descobriram que o carvão ativado preparado a partir de resina melamina-formaldeído adsorvia em menor quantidade o CO<sub>2</sub> por causa da baixa área superficial dos carvões preparados (1,283 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), sendo muito menor do que a de ureia-

formaldeído ( $56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) o que causou a diferença de adsorção entre eles.. (Chen, *et al.* 2013)

#### **4. CONCLUSÃO**

Dentre inúmeros adsorventes sólidos os carvões ativados são considerados muito eficientes. Estes adsorventes podem ser preparados a partir de uma vasta variedade de precursores, dentre eles, a biomassa, que é amplamente disponível no Brasil. A utilização da biomassa no processo de síntese de carbono ativado pode gerar materiais com alta qualidade e com características e propriedades únicas que abrem novos campos de aplicação para o carbono ativado, ainda permitindo o uso nas tradicionais aplicações, como a adsorção.

Uma das tecnologias de conversão de biomassa utilizadas para a ativação, a pirólise, é um processo de decomposição termoquímica em que a biomassa é submetida a aquecimento na ausência de oxigênio. A ativação propriamente dita se dá por processos físicos ou químicos visando a obtenção de carvão com alta porosidade e área superficial, obtendo assim carbono ativado com excelentes propriedades adsorptivas para diferentes adsorbatos.

## 5. REFERÊNCIAS

Aksu, Z.; Tezer, S. (2000). Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of remazol black b by *rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochemistry*, 36,431-439.

Ahmad, M.; Upamali, A.; Lim, J.A. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19–33.

Amaral, R. (2013). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Disponível em: <[https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AAdsorption\\_of\\_Gases\\_in\\_Multimolecular\\_Layers.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AAdsorption_of_Gases_in_Multimolecular_Layers.jpg)> Acesso em julho de 2016.

Bezerra, R. D.S., *et al.* (2016). Development of new phosphated cellulose for application as na efficient biomaterial for the incorporation/release of amitriptyline. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 362–375.

Castellan, G. (1986). *Fundamentos de físico-química*. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, (Capítulo 18). Pags. 460-463.

ChemSketch (2010) – Freeware Version. Product Version 12.01 (Build 38526). Disponível em: <[www. Acdlabs. com](http://www.acdlabs.com)> Acesso 02 jul 2016.

Chen , Z. *et al.* (2013). Activated carbons and amine-modified materials for carbono dioxide capture — a review. *Environ. Sci. Eng.*, 7, 326–340.

Costa, R.S. (2015). Preparação de Materiais Carbonáceos a partir de Biomassa da Cadeia Produtiva do Babaçu (*Attalea Speciosa*). Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Piauí.

DELGADO, P.S. (2011). O bambu como material eco-eficiente: caracterização e estudos exploratórios de aplicações. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Minas Gerais.

Febrianto, J., et al. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616–645.

Fogler, H. S. (2002). *Elementos de engenharia das reações químicas*. Rio de Janeiro: LTC, Pags. 744 – 756.

Gonçalves, M. et al. (2007). Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. *Revista Ciência Agrotécnica*, 31, 1386-1391.

Hadi, P., et al. (2015). Aqueous mercury adsorption by activated carbons. *Water Research*, 73, 37 -5 5.

Hayashi, J. et al. (2000). Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*, 38, 1873-1878.

Hayashi, J. et al. (2002). Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with  $K_2CO_3$ : preparation and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 55, 63–68.

Hokkanen, S., Bhatnagar, A., Sillanpaa, M. (2016). A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, 91, 156-173.

Illán-Gómez, A. et al. (1996). Activated carbons from spanish coals. 2. Chemical activation. *Energy & Fuels*, 10, 1108-1114.

Kambo, H. S., Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359–378.

Kubilay, T., Selhan K., Sema B. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673–687.

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

Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Mcgraw Hill: Metcalf e Eddy, Inc., 1819 p.

Mimura, A. M., Sales, J. R., Pinheiro, P. C. (2010). Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão. *Química Nova na Escola*, 53, 32.

Pérez, J. M., et al. (2002). Tecnologia de leito fluidizado para pirólise rápida de biomassa vegetal. *Enc. Energ. Meio Rural*, 4, 1 – 7.

Peterson, A. A., et al. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water Technologies. *Energy & Environmental Science*, 1, 32 – 65.

Rocha, J.D.; Pérez, J.M.M.; Cortez, L.A.B. (2004). *Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa*. Curso internacional “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool” , UNIFEI.

Rocha, W. D. *et al.* (2006). Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz de macadâmia e de semente de goiaba. *Revista Escola de Minas*, 59, 409-414.

Rossetto, E., et al. (2009). Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. *Quim. Nova*, 32, 2064-2067.

Roy, G. M. (1995). *Activated carbon applications in the food and pharmaceutical industries*. Pennsylvania : Technomic Publishing Company, Inc. Basel. Págs. 4-8.

Ruthven, D. M. (1984). Principles of adsorption and adsorption process. *Wiley – Interscience Publication*, 1 – 13, 221 – 270.

Saleh, T. A.; Gupta, V.K. (2014). Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 211, 93–101.

Santos, S. C. R. (2009). Adsorção de corantes têxteis em materiais naturais e residuais de matriz inorgânica. Dissertação de mestrado. Universidade do Porto. Faculdade de Engenharia.

Santos, K.G. (2011). Aspectos Fundamentais da Pirólise de Biomassa em Leito de Jorro: Fluidodinâmica e Cinética do Processo. Tese de doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia.

Scheer, A. P. Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. Campinas, 2002, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

Schettino Jr, M. A. *et al.* (2007). Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Revista Química Nova*, 30, 1663-1668.

Seabra, J. E. A. (2008). Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil. Tese de doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos. Universidade Estadual de Campinas.

Silva, V.R., *et al.* (2011). Avaliação do processo de adsorção e processo oxidativo fenton para a remoção de corante de efluente da indústria têxtil. *Revista Tecnológica Maringá*, 20, 55-62.

Simate, G., *et al.* (2016). Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 2291–2312.



Sing, K. S. W. *et al.* (1985). International union of pure and applied chemistry physical chemistry division commission on colloid and surface chemistry including catalysis reporting physisorption data for Gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity - IUPAC. *Pure & App. Chem.*, 57, 603—619.

Suzuky, M. (1990). *Adsorption Engineering*. Amsterdam: Elsevier, (Capítulo 3). V. 25, Págs. 35-60.

Tripathi, M.; Sahu, J.N.; Ganesan, P. (2016) Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467–481.

Vieira, G. E., Nunes, A. P., Teixeira, L. F. (2014). Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. *Revista Liberato*, 15, 105-212.

Yarris, L. (2009) *The Evolutionary Road to Biofuels*. University of California. Disponível em: <<http://www.lbl.gov/Publications/YOS/Feb/>> Acesso 02 jan 2015.

Youssef, A. M., El-Nabarawy T. Samra, S. E. (2004). Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cádmium (II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 235, 153 – 157.

Zhou, C. *et al.* (2015). Preparation, characterization and adsorption evaluation of spherical mesoporous Al-MCM-41 from coal fly ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 52, 147–157.

**CAPÍTULO 2: ARTIGO 1**  
**CARBONIZAÇÃO DE BIOMASSA DE BABAÇU: UMA PROSPECÇÃO**  
**TECNOLÓGICA**

**CARBONIZAÇÃO DE BIOMASSA DE BABAÇU: UMA PROSPECÇÃO  
TECNOLÓGICA**

*Ariane Maria da Silva Santos<sup>1</sup>, Bartolomeu Cruz Viana Neto<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Laboratório de Física dos  
Materiais - FISMAT, Centro de Ciências da Natureza-CCN, Universidade Federal do  
Piauí-UFPI, Teresina-PI, CEP 64049-550*

## RESUMO

Agregar valor à biomassa, em geral, tem sido um aspecto importante em pesquisa científica, pois fornece uma variedade de benefícios socioeconômicos. O babaçu (*Orbignya phalerata*) é uma das espécies vegetais nativas comuns no centro-norte do território brasileiro. Este fruto apresenta relevante potencial tecnológico, sobretudo somado a uma das técnicas mais promissoras de conversão de biomassa, a carbonização e, dessa forma, a biomassa adquire um maior valor agregado. O objetivo desse estudo é realizar um rastreamento das pesquisas já desenvolvidas e com resultados patenteados, discutindo os resultados com as palavras-chave: carbonização, carbonização hidrotérmica, babaçu, carvão, biomassa e suas combinações. A prospecção foi realizada a partir de pesquisas nas bases de dados do Instituto Nacional de Propriedade Industrial do Brasil (INPI) e Derwent Innovations Index, e para a busca de artigos, na base de periódicos Google Scholar (Google Acadêmico) e Scopus. Os resultados obtidos na prospecção para o INPI, foram insatisfatórios, em relação ao Derwent Innovations Index, sendo necessárias mais pesquisas que levem a um maior entendimento e descoberta de novas tecnologias de utilização desta biomassa e suas aplicações, principalmente no Brasil.

Palavras- chave: carbonização, babaçu, carvão, biomassa.

## **ABSTRACT**

Adding value to biomass in general, has been an important aspect of scientific research, it provides a variety of socio-economic benefits. The babassu (*Orbignya phalerata*) is a common native plant species in north-central Brazil. This result shows a significant addition to the biomass conversion techniques through carbonization to add great values to the biomass. The aim of this study is to conduct a thorough search in the already developed and patented results with the keywords: carbonization, hydrothermal carbonization, babassu oil, coal, biomass, and their all possible combinations. The survey was carried out in the database of National Institute of Industrial Property of Brazil (INPI), Derwent Innovations Index Google Scholar (Google Scholar) and Scopus. The results of the survey to the INPI, were unsatisfactory in relation to Derwent Innovations Index, and more research was needed and that lead to a greater understanding to the utilization of biomass and its applications, especially in Brazil.

Key-words: carbonization, babassu, charcoal, biomass.

## 1. INTRODUÇÃO

A finalidade de uma prospecção tecnológica é buscar conhecimentos, fazendo uma análise de estudos científicos com foco no presente e no futuro, avaliando seus impactos socioeconômicos. Dessa forma, o babaçu que possui relevante potencial econômico para a nossa região, e foi objeto deste estudo. Esta palmeira está entre as espécies vegetais nativas comuns no centro-norte do território brasileiro e ocorre em uma zona de transição entre as florestas úmidas da bacia amazônica e as terras semiáridas do Nordeste com maior destaque.

A palmeira de babaçu, de nome científico *Orbignya phalerata* ou ainda *Orbignya speciosa*, é do tipo monocaule, que produz frutos de coloração marrom com polpa fibrosa e tegumento composto por 3 a 6 amêndoas. Frutifica o ano todo com pico de produção de agosto à dezembro (Carvalho, 2007; Costa, 2015).

A cadeia produtiva do babaçu é uma das mais representativas do extrativismo vegetal no Brasil, e em razão de sua área de abrangência, bem como das inúmeras potencialidades e atividades econômicas que podem ser desenvolvidas a partir dela, é de suma importância para famílias que sobrevivem da agricultura de subsistência associada à sua exploração, e da forte mobilização social e política em favor do acesso livre aos babaçuais. (Brasil, 2009)

Em termos de produção, a cadeia produtiva do babaçu é relativamente simples. Ela abrange a extração dos cachos com cocos na floresta e sua condução até uma área de processamento, na qual se separam a casca do coco (a parte fibrosa externa) e a parte dura (endocarpo) que contém as amêndoas que produzirão o óleo de babaçu. Do mesocarpo extraído depois de arrancar a casca é possível produzir uma farinha para multi-misturas de alto valor nutritivo e que pode ser utilizada como parte da dieta humana e animal. Cerca de 64 produtos, tais como carvão, etanol, metanol, celulose, farináceas, ácidos graxos e glicerina podem ser produzidos a partir do babaçu (Sousa, 2008; Nascimento, 2004).

No que se refere aos produtos extrativos vegetais, no qual o babaçu está inserido, o carvão vegetal é o mais importante. Este carvão possui baixa densidade e baixa força de compressão, além de possuir outras características vantajosas para a queima: teor de enxofre e fósforo extremamente baixo, reatividade mais elevada que a do coque, além de ser um verdadeiro combustível renovável (Emmerich & Luengo, 1996).

Dentre os processos mais relevantes de conversão termoquímica da biomassa estão a combustão ou pirólise e a carbonização hidrotérmica. A carbonização hidrotérmica (HTC) é uma das técnicas indicadas para a conversão de biomassa ou seus derivados em (nano) materiais carbonosos. Além do caráter ecológico, traz outras vantagens como baixas temperaturas de processamento (130 – 250 °C), pressão autogerada, reaproveitamento de resíduos, faz uso de meio reacional aquoso, pode ocorrer na ausência de catalisadores e surfactantes, secagem desnecessária do precursor, elevada taxa de conversão em carbono (60%), baixo consumo de energia, processamento simples e boa capacidade de produção em larga escala (Castro, 2013).

A carbonização convencional ou pirólise é considerada a mais promissora das tecnologias de conversão térmica, visto que o processo permite ser direcionado para a produção de subproduto (líquido, sólido ou gasoso). Os rendimentos e a qualidade destes produtos dependem dos parâmetros de síntese (Castro, 2013; Gómez 2002).

O objetivo deste trabalho foi realizar uma prospecção tecnológica a respeito de carbonização convencional ou pirólise, à base de biomassa do babaçu (*Orbignya phalerata*), analisando a evolução das competências tecnológicas traduzidas no número de patentes e artigos.

## 2. METODOLOGIA

No presente trabalho, a prospecção foi baseada na pesquisa de patentes e artigos científicos. Foram utilizadas para a busca de patentes as bases de dados fornecidas pela CAPES: Instituto Nacional de Propriedade Industrial do Brasil (INPI) e Derwent Innovations Index, e para a busca de artigos, na base de periódicos Google Scholar (Google Acadêmico) e Scopus, utilizando as palavras chaves, citadas abaixo.

Foram exploradas patentes e artigos com os termos: “carbonização (carbonization)”; “carbonização (carbonization) AND biomassa (biomass)”; Carbonização (carbonization) AND *Orbignya phalerata* OR babaçu (babassu); “carbonização hidrotérmica (hydrothermal carbonization) AND *Orbignya phalerata* or babaçu (babassu)”; “*Orbignya phalerata* OR babaçu (babassu) AND carvão (charcoal)”.

A pesquisa com o nome popular, babaçu, não obteve grande expressão, assim também foi utilizado o nome científico *Orbignya phalerata*, já que esta nomenclatura é reconhecida mundialmente, abrangendo maiores resultados.

A pesquisa para o banco de patentes levou em consideração a base do INPI, que procedeu-se seguindo os seguintes passos: Tópico Patente – Busca – Pesquisa Avançada – Resumo. As palavras compostas como *Orbignya phalerata* e Carbonização Hidrotérmica foram colocadas entre parênteses e os conectivos *AND* e *OR* foram utilizados, pelo fato de ser orientação de pesquisa do banco de patente.

Em relação ao banco de dados do Web of Science, foi selecionada a opção *Derwent Innovations Index*, em seguida, as opções: Pesquisa rápida - Tópico. Para as combinações, foi selecionado a opção: adicionar outro campo. Para a base de dados de artigos Google Scholar, foi selecionado o tópico: pesquisar na Web e desmarcando a opção: incluir patentes e citações. Também foram utilizados os conectivos *AND* e *OR*.

E por fim, para a base Scopus, inicialmente foi selecionando a opção: *Document search*, e em seguida o tópico: *Article Title, Abstract, Keywords*. A pesquisa por artigos e patentes foi realizada nos meses de abril e maio de 2015.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 PATENTES

Na Tabela 4 estão demonstrados os números de patentes encontrados nas bases INPI Derwent Innovations Index relacionados às palavras chaves do trabalho analisado.

**Tabela 4.** Número de patentes encontradas por palavra chave e combinações.

<b>PALAVRAS CHAVES</b>	<b>INPI</b>	<b>Derwent Innovations Index</b>
Carbonização (Carbonization)	162	11.458
Carbonização (carbonization) AND Biomassa (biomass)	29	649
Carbonização (carbonization) AND <i>Orbignya phalerata</i> or babaçu (babassu)	1	448
Carbonização Hidrotérmica (Hydrothermal Carbonization) AND <i>Orbignya phalerata</i> or babaçu (babassu)	0	44



<i>Orbignya phalerata</i> or babaçu (babassu) AND Carvão (charcoal)	5	6
--	---	---

Fonte: Autora

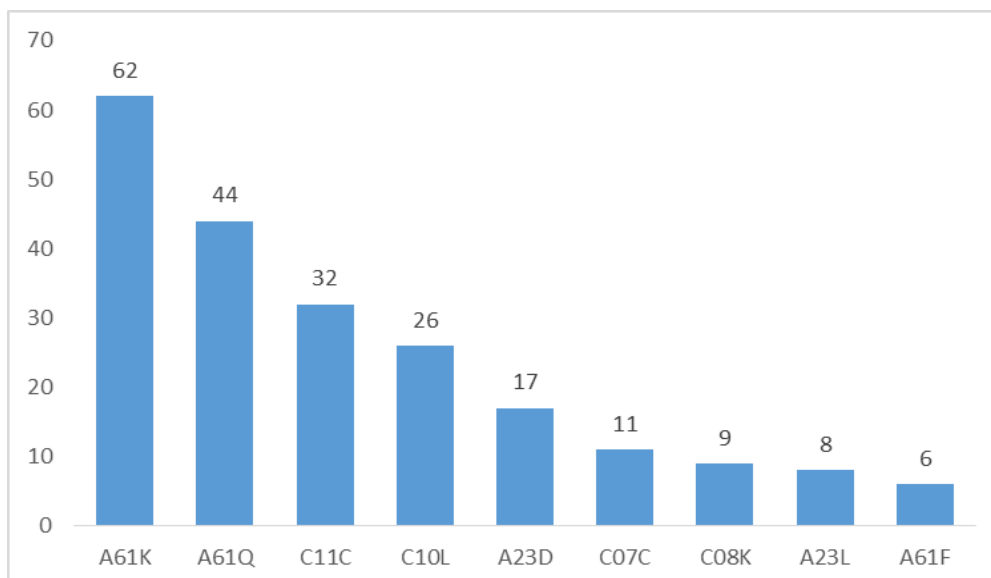
Não foi encontrado nenhuma patente no escritório nacional para a combinação “Carbonização Hidrotérmica (Hydrothermal Carbonization) AND *Orbignya phalerata* or babaçu (babassu)” o que é preocupante, já que o número de registros de patentes revela a propriedade sobre inventos gerados, sendo um entrave à inovação no país.

Apesar das potencialidades da carbonização como, caráter ecológico, baixo custo tecnológico, processamento simples e boa capacidade de produção em larga escala (Castro, 2013), os resultados obtidos na prospecção para o escritório nacional de patentes INPI, foram insatisfatórios, levando-se em consideração a pequena quantidade, em relação ao Derwent Innovations Index.

A prospecção efetuada, utilizando a combinação “Carbonização Hidrotérmica (Hydrothermal Carbonization) AND *Orbignya phalerata* or babaçu (babassu)”, não localizou nenhuma patente relacionada aos termos citados para o escritório do INPI.

A Classificação Internacional de Patentes (IPC) tem como objetivo inicial o estabelecimento de uma ferramenta de busca eficaz para o leitor, em relação a recuperação de documentos de patentes pelos escritórios de propriedade intelectual e demais usuários, (incluindo a avaliação do avanço técnico e resultados úteis ou utilidades) de divulgações técnicas em pedidos de patente. Assim, na figura 14 ilustra-se as patentes encontradas pelo IPC, que obtiveram mais resultados, para os termos truncados “Carbonização Hidrotérmica (Hydrothermal Carbonization) AND *Orbignya Phalerata* or babaçu (babassu)”, extraído da base Derwent Innovations Index.

Figura 14 - Patentes por Código de Classificação Internacional para os termos “Carbonização (Carbonization) AND *Orbignya Phalerata* or babaçu (babassu)”.



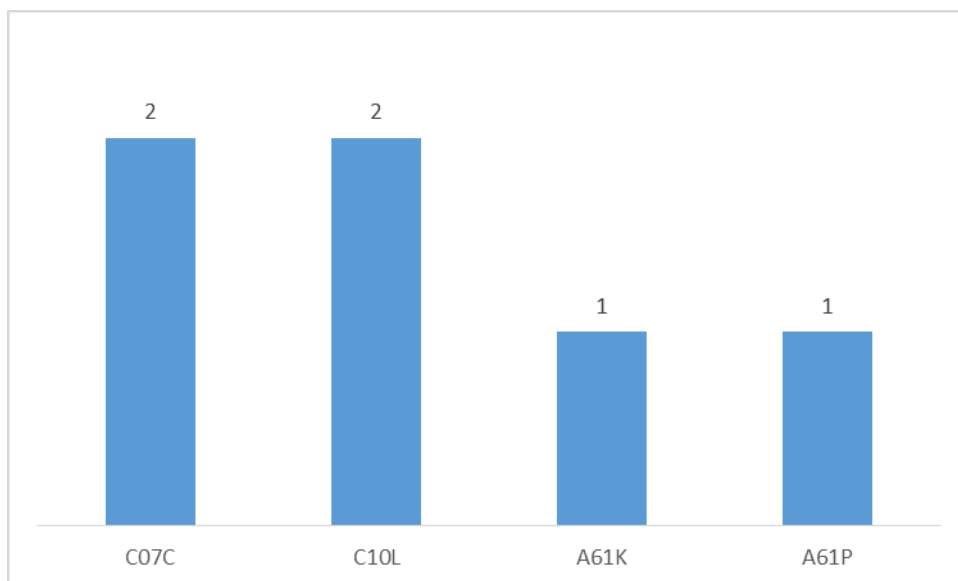
A61K: Finalidade médica, odontológica ou higiênica	C07C: Compostos acíclicos ou carboxílicos
A61Q: Cosméticos ou similares de higiene pessoal	C08K: Substâncias Orgânicas ou Inorgânicas
C11C: Ácidos graxos derivados de gorduras, óleos e ceras	A23L: Produtos alimentícios ou bebidas não
C10 L: Combustíveis não incluídos em outro local	A23D: Alimentos ou produtos alimentícios
A61F: Filtros; Dispositivos que promovem desobstrução de estruturas tubulares	

Fonte: Autora

A seção A trata de necessidades humanas e a seção C trata de química e metalurgia. Um grande número de patentes apresenta o código A61K, indicando que o produto pode ser adaptado para produtos farmacêuticos; seguido do código A61Q para utilização do babaçu em cosméticos, seguido do código C11C relacionado a recuperação de ácidos graxos a partir de material de refugo. O código C10L refere-se a gás natural, gás natural sintético e outros combustíveis obtidos por outros processos.

A figura 15 ilustra as Patentes por Código de Classificação Internacional para a combinação “*Orbignya Phalerata* or babaçu (babassu) AND Carvão (charcoal)”, extraído da base Derwent Innovations Index.

Figura 15 - Patentes por Código de Classificação Internacional para a combinação “*Orbignya Phalerata* or babaçu (babassu) AND Carvão (charcoal)”.



A61K: Finalidade médica, odontológica ou higiênica

A61P: Alimentos ou produtos alimentícios

C07C: Compostos acíclicos ou carboxílicos

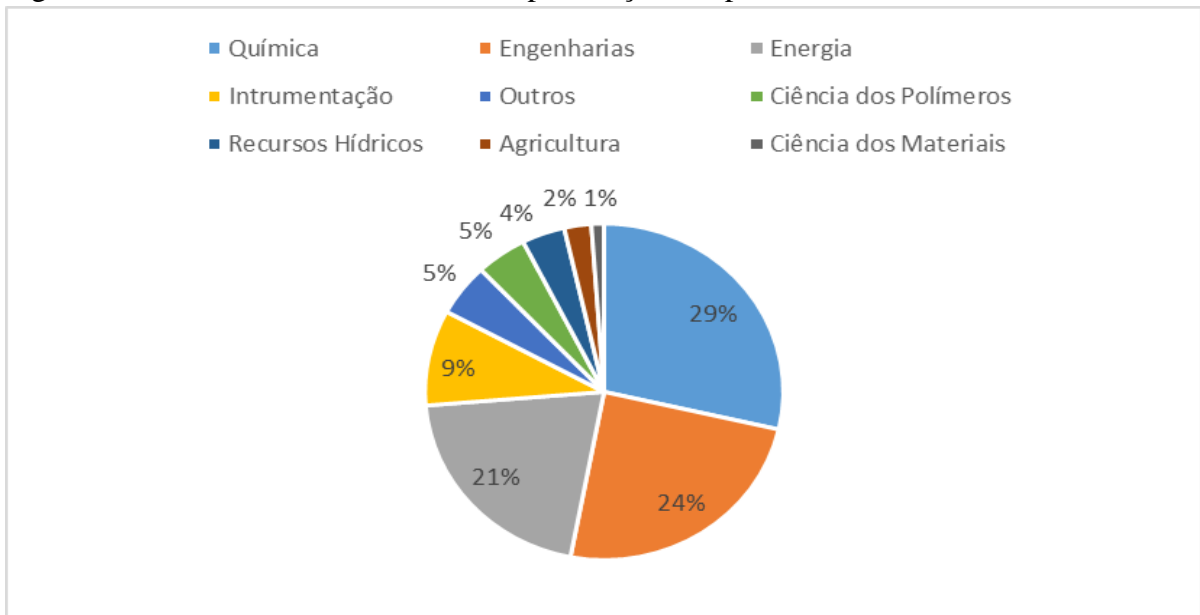
C10L: Combustíveis não incluídos em outro local

Fonte: Autora

O código A61K obteve mais resultados, já que pela sua classificação, trata-se de uma finalidade conhecida das pessoas em relação à higiene pessoal como os extratos de babaçu. O código A61P abrange o preparo e o tratamento da matéria-prima para ser utilizada como produto alimentício; logo em seguida aparece o código C07C, confirmando compostos que contêm carbono e por fim, o código C10L referindo-se a gás natural, gás natural sintético e outros combustíveis obtidos por outros processos.

A figura 16 ilustra as áreas que mais publicam patentes com as seguintes palavras-chave “Carbonização (carbonization) AND Biomassa (biomass)”, extraído da base Derwent Innovations Index.

Figura 16 - Áreas com maior número de publicações de patentes.

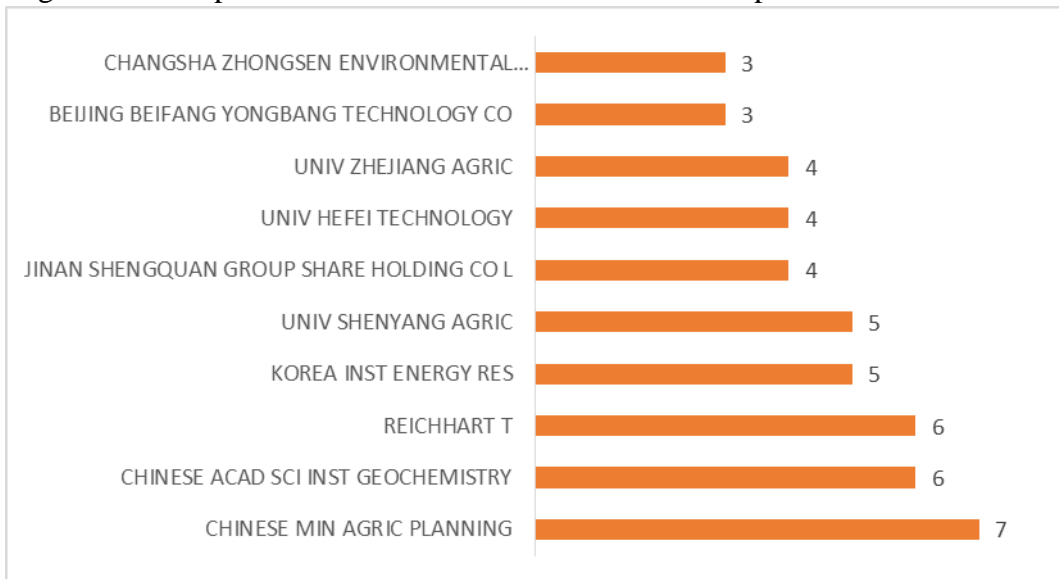


Fonte: Autora

Observa-se que as áreas de química, engenharias e energia pelas reações que ocorrem no processo de carbonização; pelos mecanismos que regem o processo de conversão térmica e pelo potencial energético tecnológico de natureza renovável do produto formado pela carbonização, respectivamente, foram as áreas com maiores resultados em relação as palavras-chave “Carbonização (carbonization) AND Biomassa (biomass)”. Também há o aparecimento da área de Ciência dos Materiais pelo fato de estudar a propriedade dos produtos gerados da técnica de carbonização.

Algumas empresas visando a obtenção de lucros e expansão de sua abrangência, além do desenvolvimento da inovação e de novas tecnologias, depositam patentes. A figura 17 mostra as empresas com maior número de patentes depositadas para as mesmas palavras-chave “Carbonização (carbonization) AND Biomassa (biomass)”, nas cinco primeiras páginas da base Derwent Innovations Index.

Figura 17 - Empresas com Maior Número de Patentes Depositadas.



Fonte: Autora

A chinesa Chinese Min Agric Planning foi a empresa com o maior número de depósitos, apresentando um total de 7 patentes, destacando-se na área de agricultura, processamento e produção de alimentos verdes. Logo em seguida aparece a também chinesa, Chinese Acad Sci Inst Geochemistry que é um instituto de geoquímica de grande importância, pois conduz importante recurso ambiental e investigação para resolver os problemas de sustentabilidade aos níveis nacional e regional, possuindo 6 patentes. Com o mesmo número de patentes depositadas, está a multinacional, com sede na Alemanha, Reichhart T. fabricante de componentes eletrônicos, mostrando as aplicações dos produtos gerados da carbonização.

O Brasil não aparece no ranking, servindo como um alerta para comunidade científica nacional.

### 3.2 ARTIGOS CIENTÍFICOS

Na Tabela 5 está representado o número de artigos encontrados na base de periódicos Google Scholar e Scopus, relacionadas às palavras chaves do trabalho analisado.

**Tabela 5.** Número de artigos encontrados por palavra chave e combinações.

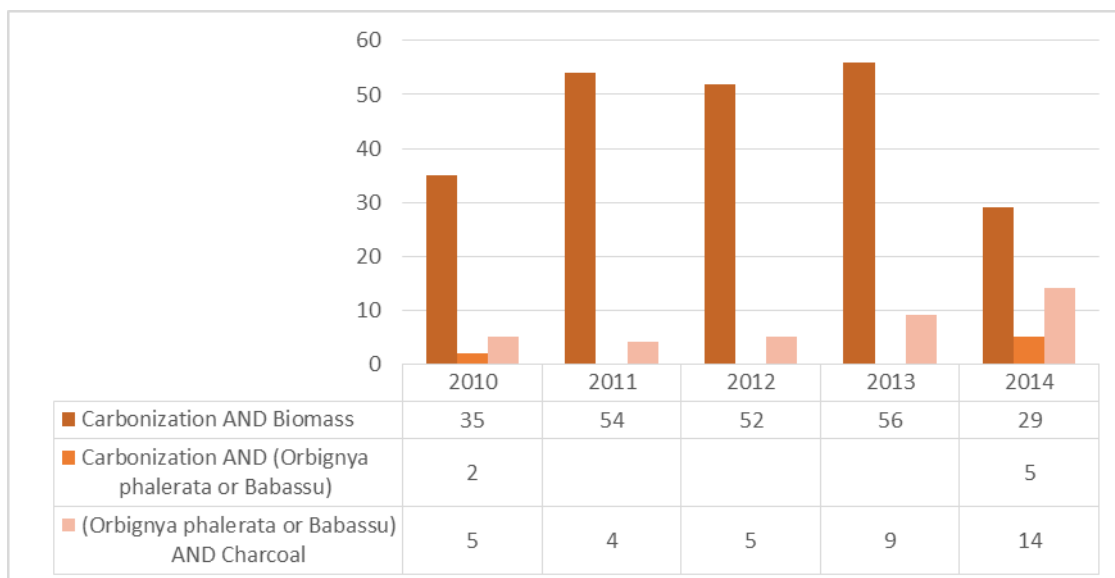
<b>PALAVRAS CHAVES</b>	<b>Google Scholar</b>	<b>Scopus</b>
Carbonization	64.200	15.570
Carbonization AND Biomass	19.900	798
Carbonization AND <i>Orbignya phalerata</i> or Babassu	11	15.570
Hydrothermal Carbonization AND <i>Orbignya phalerata</i> or Babassu	3	2
<i>Orbignya phalerata</i> or Babassu AND Charcoal	114	11

Fonte: Autoria própria

A combinação “Hydrothermal Carbonization AND *Orbignya phalerata* or Babassu” na base de dados Google Scholar, encontrou poucos resultados, o que demonstra que as pesquisas com o tema carbonização de babaçu são recentes ou que estes países não tem esta matéria-prima e não realizam pesquisas com ela, já que na maioria dos resultados, são brasileiros que publicam em revistas internacionais.

Foi analisada a quantidade de artigos publicados por ano extraído da base Google Scholar, a partir do ano 2010 a 2014 conforme mostra a Figura 18.

Figura 18 - Levantamento da quantidade de artigos a cada ano, no período de 2010 a 2014.

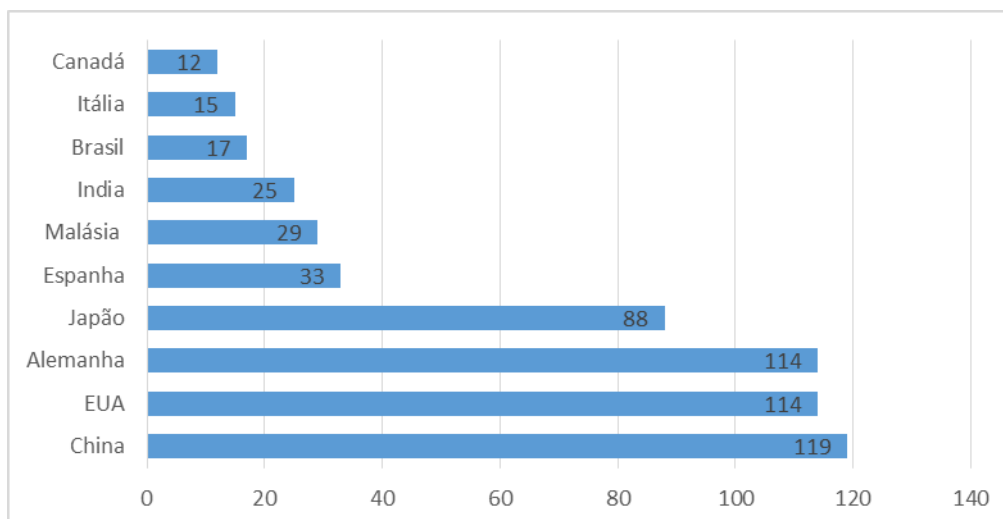


Fonte: Autora

Verifica-se que existe uma quantidade relevante de artigos sobre carbonização e biomassa, no intervalo entre 2010 – 2014, em compensação, a quantidade de artigos sobre carbonização e babaçu ainda é muito pequena, quando comparada com as quantidades encontradas para a primeira combinação. Isso provavelmente se deve ao fato de o babaçu ser uma palmeira nativa do centro-norte do Brasil.

Dentre os países que mais publicaram artigos com as palavras-chave “Carbonização (carbonization) AND Biomassa (biomass)”, na base de dados Scopus, destacam-se China, Estados Unidos, Alemanha e Japão como ilustra a figura 19. A posição do Brasil ainda é tímida, o que denota a necessidade de que os pesquisadores atuem e se envolvam mais no estudo de uma biomassa, disponível em larga escala no Brasil.

Figura 19 - Países com maior número de publicações de artigos com as palavras-chave “Carbonização (carbonization) AND Biomassa (biomass)”.

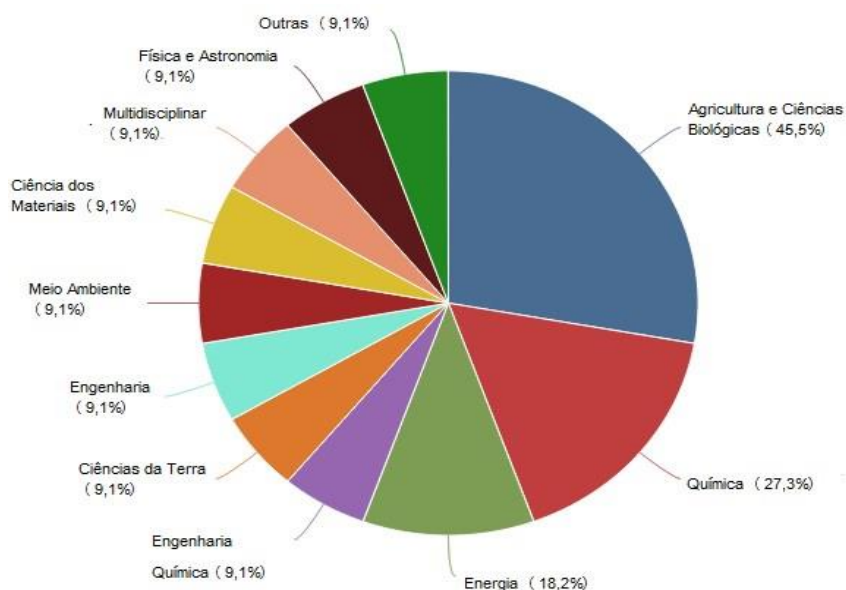


Fonte: Autora

Foram analisadas as áreas nas quais foram publicados mais artigos na base de periódicos Scopus com os termos “*Orbignya Phalerata* or babaçu (babassu) AND Carvão (charcoal)” como mostra a figura 20.

Figura 20 - Áreas do conhecimento que mais publicaram artigos científicos com o termo “*Orbignya Phalerata* or babaçu (babassu) AND Carvão (charcoal)”





Fonte: Autora

Para o termo “*Orbignya Phalerata* or babaçu (babassu) AND Carvão (charcoal)”, observa-se que a área de agricultura que estuda as aplicações do carvão e a área de ciências biológicas que estuda a aplicação biológica, possuem mais publicações; seguidas das áreas de química que estuda composição e estrutura destes produtos, de energia, que analisa o potencial de geração de energia limpa dos mesmos.

#### 4. CONCLUSÃO

Há um número satisfatório de patentes com as palavras-chave “Carbonização (carbonization) AND Biomassa (biomass)”, enquanto que não foram encontrados registros no escritório nacional do INPI para os termos truncados “Carbonização hidrotérmica AND *Orbignya Phalerata* or babaçu”. Além disso, os dados apresentados nesta prospecção mostraram que a carbonização hidrotérmica de babaçu possui um vasto campo para futuras pesquisas científicas.

A China é o principal detentor de depósitos de patentes na área e é o país que mais publica artigos com as palavras-chave “Carbonização (carbonization) AND Biomassa (biomass)”, na base de dados Scopus. Assim, a empresa chinesa Chinese Min Agric Planning foi a empresa que acrescentou o maior número de patentes depositadas na área.

Entretanto, ainda são necessárias mais pesquisas em relação a este produto de grande potencial energético, químico e alimentício. Contudo, o Brasil é um país privilegiado por abranger vastos territórios desta biomassa, podendo assim, explorar os aspectos tecnológicos relacionados à carbonização da mesma, com a possibilidade de rentabilidade a partir de resíduos provenientes da indústria do babaçu.

## 5. REFERÊNCIAS

Brasil. (2009). Plano Nacional de Promoção das Cadeias de Produtos da Sociobiodiversidade. Relatório: Workshop Nacional da Cadeia do Coco Babaçu, Brasília, DF, 48 p.

Carvalho, J.D.V. (2007). Dossiê Técnico: Cultivo de Babaçu e Extração do Óleo. CDT/UnB.

CASTRO, A.J.R. (2013). (Nano)materiais à base de carbono e nitrogênio obtidos a partir da carbonização hidrotérmica de biomassa. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Ceará.

Costa, R.S. (2015). Preparação de Materiais Carbonáceos a partir de Biomassa da Cadeia Produtiva do Babaçu (*Attalea Speciosa*). Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Piauí.

Emmerich, F.G.; Luengo, C.A. (1996). Babassu charcoal: a sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. *Biomass and Bioenergy*, 10, 41 – 44.

Google scholar. (2015). Disponível em: < <https://scholar.google.com.br/>>. Acesso 27 maio 2015.

Gómez, E. O. (2002). Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas – SP, Tese de doutorado.

Sousa, A.I.P. (2008). Efeitos do mesocarpo do babaçu sobre a bioquímica sanguínea em animais com tumor de Ehrlich. Dissertação de Mestrado em Saúde e Ambiente. Universidade Federal do Maranhão.

INPI. (2015). Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Disponível em: <<http://formulario.inpi.gov.br/MarcaPatente/servlet/PatenteServletController>> Acesso 27 maio 2015.

Nascimento, U.S. (2004). Carvão de Babaçu como Fonte Térmica para Sistema de Refrigeração por absorção no Estado do Maranhão. Dissertação de mestrado - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

Scopus. (2015). Disponível em: < <http://www.scopus.com/home.url>> Acesso 27 maio 2015.

Web of Science. (2015). Disponível em:< [http://apps.webofknowledge.com/UA\\_GeneralSearch\\_input.do?product=UA&search\\_mode=GeneralSearch&SID=2EwkTpcAtaXqNasgrp8&preferencesSaved=>](http://apps.webofknowledge.com/UA_GeneralSearch_input.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&SID=2EwkTpcAtaXqNasgrp8&preferencesSaved=>) Acesso 27 maio 2015.

**CAPÍTULO 3: ARTIGO 2**

**SÍNTESE DE CARBONO ATIVADO POR PIRÓLISE A PARTIR DE  
BIOMASSA DE BABAÇU E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DE  
CORANTE**

**SÍNTESE DE CARBONO ATIVADO POR PIRÓLISE A PARTIR DE  
BIOMASSA DE BABAÇU E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DE  
CORANTE**

*Ariane Maria da Silva Santos<sup>1</sup>, Bartolomeu Cruz Viana Neto<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Laboratório de Física dos Materiais - FISMAT, Centro de Ciências da Natureza-CCN, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI, CEP 64049-550*

## RESUMO

Foi realizado neste trabalho, o tratamento térmico de biomassa proveniente do mesocarpo de babaçu a partir da pirólise realizada em reator com atmosfera inerte usando um forno tubular. Material carbonáceo foi obtido e a ativação química do carbono foi realizada posteriormente com o intuito de aumentar sua porosidade e área superficial, que são características importantes que prometem eficiência elevada na adsorção de contaminantes. As amostras foram caracterizadas por FTIR, Raman e EDS para avaliar a estrutura e composição química; MEV para conhecer a sua morfologia; BET para examinar a área superficial. O experimento de ponto de carga zero foi realizado para conhecer em que os carbonos ativados apresentam liberação ou adsorção de cargas. Por fim, foi avaliado o potencial das amostras de carbono como adsorventes de efluente têxtil, mostrando resultados satisfatórios quando comparados ao um carvão ativado comercial.

Palavras-Chave: carbono ativado, pirólise, adsorção

## **ABSTRACT**

In this work, the thermal treatment coupled with chemical activation of the biomass from the babassu mesocarp was carried out in reactor with an inert atmosphere using a tube furnace to obtain carbonaceous material with increased porosity and surface area, which are important characteristics of a material which promise high efficiency in adsorption of contaminants. The samples were characterized by FTIR, Raman spectroscopy, EDS to assess the structure and chemical composition; SEM to know their morphology; BET to examine the surface area. The point of zero charge of experiment was conducted to know where the activated carbons exhibit release or adsorption of charges. Finally, we evaluated the potential of these activated carbon samples as textile effluent adsorbents showing satisfactory results when compared to an commercially available activated carbon.



## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Babaçu

O babaçu (*Orbignya sp*) é um tipo de palmeira nativa encontrada em território brasileiro e caracterizado pela graça e beleza da sua estrutura, sendo uma planta monocaule, chegando a atingir entre 10 a 20 metros de altura. Os estados do Maranhão, Piauí e Tocantins concentram as maiores extensões de matas onde predominam os babaçuais. (Albiero, 2007).

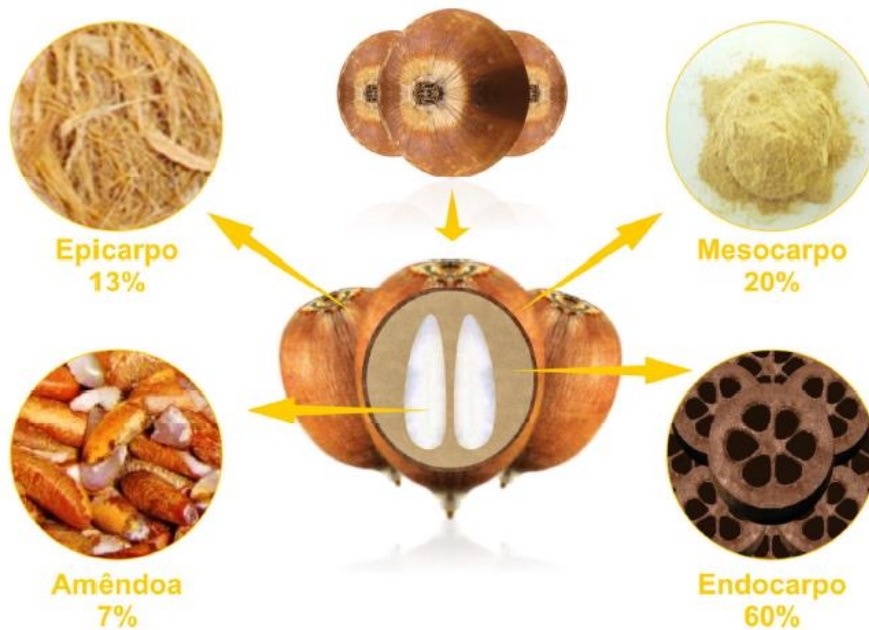
A palmeira do coco babaçu pertence à família *Palmae* e é classificada de diversas formas. Para Bezerra (1999), sua classificação pode ser nomeada *Orbignya speciosa* ou ainda, *Orbignya phalerata*. O Dossiê Técnico do Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico, Rangel (2011) e Soler (2007) confirmam a classificação para *Orbignya speciosa*. Por outro lado, Machado (2006) e Carrazza (2012) relatam como *Orbignya martiana* e *Attalea speciosa*, respectivamente.

A composição física do fruto indica quatro partes aproveitáveis: a camada externa mais resistente com composição fibrosa chamada de epicarpo (13%), seguida do mesocarpo (20%), endocarpo que é a parte lenhosa e interna do fruto (60%) e amêndoas (7%). O mesocarpo é composto, em sua maioria, de amido e a sua farinha pode ser utilizada como ração animal (Carvalho, 2007). Na indústria alimentícia é importante como suplemento alimentar na dieta humana, uma vez que é rica em hidratos de carbono e sais minerais (Azevedo, *et al.* 2007).

Muitos produtos podem ser extraídos a partir do coco babaçu. Entretanto, poucas iniciativas se concretizaram comercialmente, pois precisariam da garantia do fornecimento de matéria-prima em grandes quantidades para que pudessem ser viabilizadas economicamente. Por outro lado, as questões ambientais referentes à emissão de gases de efeito estufa e a escassez de lenha e carvão, visando atender às demandas das usinas de ferro gusa instaladas no Maranhão e Pará, criam hoje uma nova perspectiva de mercado para os coprodutos energéticos oriundos do babaçu. (Embrapa, 2008)

Algumas formas de aproveitamento da palmeira do babaçu são: madeira do tronco (construção); palhas (telhado, utensílios, lenha); palmito (alimentação e industrialização); amêndoas com múltiplos aproveitamentos (amido, óleo e farinha proteica da amêndoa) (Teixeira, 2003). A figura 21 ilustra os principais componentes do coco babaçu (*Orbygnia sp*) e suas proporções.

Figura 21 - Componentes básicos do coco babaçu (*Orbygnia sp*) mostrando sua composição em porcentagem no fruto.



Fonte: Silva (2011)

Toda a produção de babaçu é feita em regime de economia familiar. Este fruto é integralmente aproveitado pelas famílias que sobrevivem da agricultura de subsistência, associada à exploração da palmeira. (Brasil, 2009)

### 1.1.1 Mesocarpo

O mesocarpo do babaçu (*Orbignya sp*) é a camada localizada entre o epicarpo e o endocarpo, e que possui potencial para a indústria farmacêutica, além de propriedades que permitem seu uso na indústria alimentícia como importante complemento alimentar na dieta humana e animal, como pode ser visto na tabela 6, onde são mostrados os principais componentes do mesocarpo (Filho, 2000). Porém, é necessário considerar que este produto é rico em alguns compostos tóxicos como taninos e saponinas, o que poderia ser potencialmente tóxico quando usado em doses elevadas, ou de forma contínua. (Barroqueiro, *et al.* 2011)

Tendo em vista as diversas potencialidades do mesocarpo, busca-se, atualmente, o desenvolvimento tecnológico de novos produtos a partir do mesocarpo do babaçu (*Orbignya sp.*). Porém, apesar de ser vasta a bibliografia a respeito do babaçu como

planta oleaginosa, poucos são os trabalhos e as pesquisas dedicadas exclusivamente ao mesocarpo, quanto às suas características físico-químicas. Os conhecimentos sobre a caracterização físico-química e efeitos tóxicos do mesocarpo do babaçu (*Orbignya sp.*) proporcionam dados importantes no desenvolvimento de novas tecnologias a serem utilizadas na indústria alimentícia, farmacêutica e/ou de cosméticos, mas poucos são voltados para a utilização do mesocarpo do babaçu como uma matéria-prima renovável.

**Tabela 6.** Composição média da farinha de mesocarpo de babaçu (%).

COMPONENTES	DISTRIBUIÇÃO DE PESO (%)
Umidade	14
Amido	60
Proteína	2,3
Fibras	10
Lipídios	2,8
Carboidratos solúveis	1,3
Taninos	3,3

Fonte: Filho (2000), EMBRAPA (2001).

O mesocarpo é constituído, em sua maioria, por amido que é constituído de duas macromoléculas principais: a amilopectina, que é uma molécula ramificada, e a amilose, que é uma molécula essencialmente linear. (Souza & Andrade, 2000)

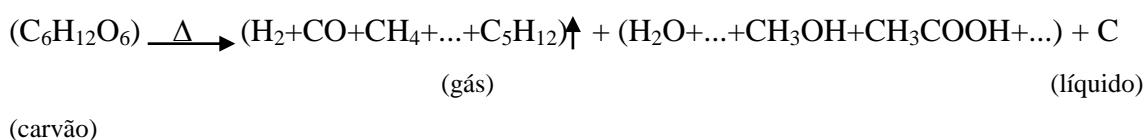
O amido se encontra amplamente distribuído em diversas espécies vegetais como um carboidrato de reserva. Ele é também a fonte mais importante de carboidratos na alimentação humana, representando 80% a 90% de todos os polissacarídeos da dieta. É obtido a partir de fontes renováveis, sendo biossintetizado e estocado pelas plantas na forma de grânulos de tamanhos variáveis. (Denardin & Silva, 2009; Souza & Andrade, 2000)

Além disso, o amido é o principal responsável pelas propriedades tecnológicas que caracterizam grande parte dos produtos processados, uma vez que contribui para diversas propriedades de textura em alimentos, possuindo aplicações industriais como espessante, estabilizador de colóides, adesivo, retenção de água, dentre outros. (Denardin & Silva, 2009)

## 1.2 CARBONIZAÇÃO CONVENCIONAL OU PIRÓLISE

A Carbonização convencional ou pirólise é uma reação de decomposição termoquímica na ausência de oxigênio. Esta técnica pode ser utilizada na produção de materiais carbonáceos, agregando valor à biomassa, utilizada como precursor, além de ser uma forma alternativa para utilização dos mesmos. (Williams; Reed, 2003). Os produtos oriundos da pirólise (sólido, líquido e gasoso) variam dependendo de vários fatores, como tipo de biomassa, temperatura de pirólise, tempo de residência, e a presença de um catalisador. A estrutura e composição da biomassa é um dos fatores mais importantes que determina a composição dos produtos obtidos da pirólise. (Kubilay, Selhan, Sema, 2014)

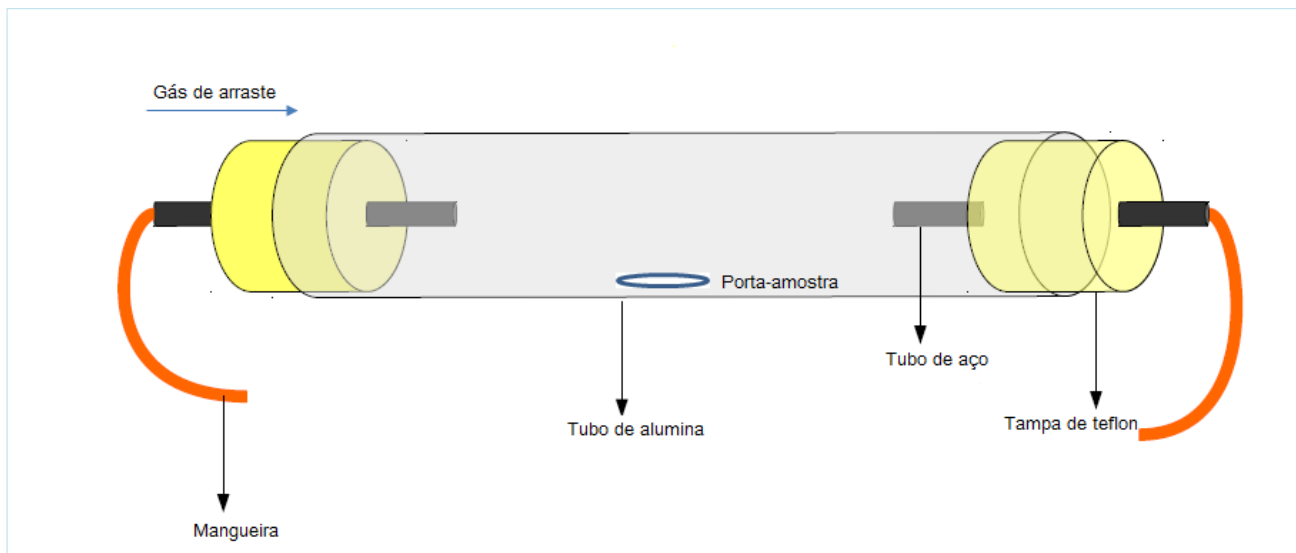
A equação 1, mostra segundo Shafizadeh (1985) a reação de pirólise lenta pode ser descrita como se segue:



Como resultado da ação de elevadas temperaturas, as substâncias orgânicas, quando são pirolisadas se decompõem, dando lugar a radicais livres e hidrocarbonetos saturados. Essas moléculas e radicais livres formados produzem reações de isomerização, condensação, polimerização, etc. A pirólise de materiais lignocelulósicos é uma reação complexa, cujos mecanismos não têm sido totalmente esclarecidos. (Rocha, *et al.* 2004)

A primeira etapa da decomposição de biomassa, que ocorre entre 120 e 210 °C, pode ser descrita em um rearranjo interno, como eliminação de água, quebra de ligações e aparecimento de radicais livres. A segunda etapa que ocorre entre 200 e 280 °C, são produzidos gases não combustíveis. Após os 280°C, inicia-se a terceira etapa, quando ocorre a reação de pirólise propriamente dita. As reações são exotérmicas e a decomposição térmica da biomassa pode se manter apenas com a energia liberada da quebra das ligações das unidades básicas de celulose, hemiceluloses e lignina (Shafizadeh, 1982). A massa sólida, resultante da pirólise, nesta última etapa, é o que se denomina, neste estudo, de carbono. A figura 22 esquematiza o funcionamento do reator de alumina aquecido forno tubular utilizado nos nossos experimentos.

Figura 22 - Esquema do reator tubular de alumina utilizado.



Fonte: Autora

Dos principais constituintes da biomassa, a hemicelulose é degradada em temperaturas entre 220 e 315 ° C, e a celulose, em 315 e 400 ° C. Em seguida, a lignina que contribui, predominantemente, para a formação de carbono, se decompõe em torno de 600°C. As cadeias alifáticas destacam-se das cadeias aromáticas e, finalmente, rompem-se as ligações carbono-carbono em temperaturas acima de 400°C. Este processo ocorre de uma forma mais lenta e, por isso, tal constituinte é o principal responsável pela formação do material residual sólido. (Protásio e colaboradores, 2014; Kambo & Dutta, 2015)

A pirólise de biomassa é considerada um processo de obtenção de energia renovável, visto que a biomassa libera sua energia em forma de calor e o carbono é reoxidado, ou seja, transformando em CO<sub>2</sub>. Assim, o processo só restitui à atmosfera o CO<sub>2</sub> absorvido pela planta durante seu crescimento, não contribuindo efetivamente para o efeito estufa, uma vez que o ciclo de crescimento e combustão é autossustentável. (Tripathi e colaboradores, 2016)

Em geral, materiais carbonizados são predominantemente microporosos e necessitam passar por um pré-tratamento de ativação, visando aumentar o número de poros, bem como aumentar o diâmetro destes, resultando numa rede porosa com alta

área superficial que pode assegurar um eficiente transporte do adsorbato aos sítios ativos (Macedo, *et al.* 2008).

### 1.3 APLICAÇÕES

Uma das mais importantes aplicações para carbono ativado são os processos que envolvem a adsorção de compostos, pois, baseiam-se na remoção dos contaminantes pela interação com o material adsorvente.

A grande área superficial e estrutura porosa dos carbonos ativados, são as características importantes que prometem eficiência elevada na remoção de contaminantes. Os contaminantes podem incluir metais pesados, poluentes orgânicos, entre outros, como ilustra a figura 23. (Tan, *et al.* 2015)

Figura 23 - Aplicações do carvão ativado utilizado como adsorvente de diferentes materiais.



Fonte: Tan, *et al.* (2015), com adaptações

As indústrias têxteis têm grande dificuldade em tratar eficientemente as águas residuais geradas em sua complexa cadeia produtiva, particularmente em relação à remoção de corantes desses efluentes que, mesmo em pequenas quantidades, conferem cor intensa. Esses efluentes, em sua maioria, apresentam elevadas demandas química e bioquímica de oxigênio, grande quantidade de sólidos suspensos e coloração bastante acentuada, constituindo um dos efluentes mais complexos e problemáticos a serem tratados. (Vasques, *et al.* 2011)

Devido à baixa biodegradabilidade dos corantes, os processos convencionais de tratamento biológico dos efluentes têxteis não são muito eficientes. A importância do uso do carvão ativado se dá porque uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores, logo apresenta uma elevada área superficial e porosidade altamente desenvolvida, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto em fase líquida quanto gasosa (Claudino; Minozzo, 2000; Vasques, 2011).

O objetivo deste trabalho é a preparação de carbonos a partir do mesocarpo de babaçu obtidos pelo método de ativação química com diferentes condições de ativação, caracterizar sua porosidade e avaliar sua aplicabilidade como adsorvente de corante.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais e reagentes

O material precursor utilizado foi o mesocarpo de babaçu (*Orbignya sp.*) adquirido do Projeto Babcoall (Incubação UFPI/ EMBRAPA/INCRA - INEAGRO).

Todos os reagentes químicos foram utilizados como recebidos, sem qualquer purificação adicional. Os reagentes utilizados foram Ácido Clorídrico - HCl P.A. (Dinâmica), Cloreto de Sódio - NaCl e Hidróxido de Potássio - KOH P.A. (Isifar) que foi usado como agente ativante. O corante utilizado foi o Azul de Metileno (Dinâmica). Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada.

### 2.2 Pré-tratamento e impregnação do agente ativante na matéria-prima.

A figura 24 ilustra um esquema das etapas do pré-tratamento do mesocarpo de babaçu e posterior impregnação com KOH.

Figura 24 - Etapas do pré-tratamento e impregnação do agente ativante no mesocarpo *in*





### 2.3 Pirólise

A mistura desidratada foi colocada na barca de alumina e, então, inserida no tubo de alumina com tampa de teflon. Este conjunto foi, por sua vez, colocado dentro da câmara de aquecimento do forno tubular com rampas e patamares de tempo e temperatura utilizados especificados a seguir, na tabela 7.

O tratamento térmico foi realizado sob fluxo de nitrogênio com vazão constante menor que  $1 \text{ L min}^{-1}$ . O fluxo deste gás de arraste foi controlado por um rotâmetro manual. A fração sólida permaneceu no forno e foi retirada após o resfriamento do sistema.

### 2.4 Lavagem, centrifugação e secagem das amostras

O carbono gerado foi, em seguida, resfriado até à temperatura ambiente e lavado com água deionizada para remoção de resíduos de KOH. Subsequentemente, as amostras foram transferidas para um béquer contendo 250 ml de solução de HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e agitados durante 1 h. Logo após, lavados novamente com água deionizada até que o pH da solução lavada fosse cerca de 6 a 7. Finalmente, o produto sólido foi seco em estufa ( $T = 75^\circ\text{C}$ ) para a obtenção de carbono ativado.

A tabela 7 resume as informações de condições de preparo e identificação das amostras de carbono ativado.

**Tabela 7.** Condições de síntese e identificação das amostras ativadas.

Amostra	Temperatura de pré-tratamento	Razão (meso/KOH) g/g	Temperatura	Velocidade da rampa ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	Tempo (h)
CA 1	$600^\circ\text{C}$	1/2	$600^\circ\text{C}$	$30^\circ\text{C}/\text{min}$	2 h
CA 2	$110^\circ\text{C}$	3/4	$400^\circ\text{C}$ $750^\circ\text{C}$	$10^\circ\text{C}/\text{min}$ $5^\circ\text{C}/\text{min}$	1h 3h

Em seguida, também são ilustrados resultados das amostras de carbono que não foram ativadas, apenas pirolisadas. Diante disso, a tabela 8 mostra as condições de preparo dessas amostras.

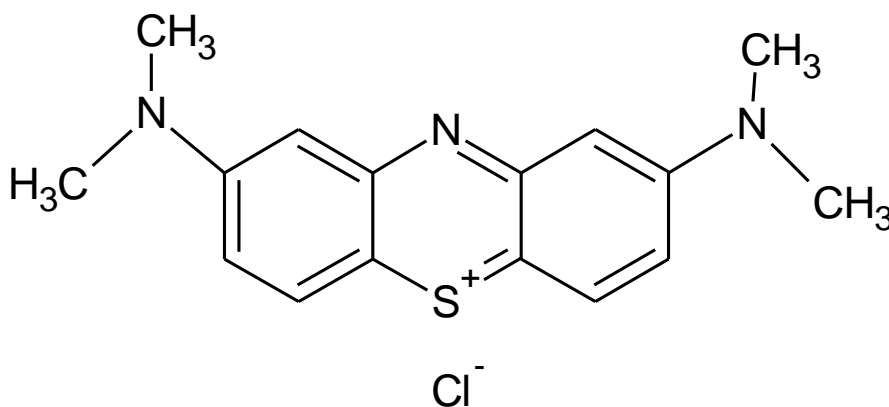
**Tabela 8.** Condições de síntese e identificação das amostras que não foram ativadas e apenas pirolisadas.

Amostra	Temperatura de tratamento	Velocidade da rampa (°C/min)	Tempo (h)
M 600	600°	30°C/min	1h
M 800	800°	30°C/min	1h

## 2.5 Adsorção

Para realização dos testes de adsorção foram utilizadas soluções aquosas do corante catiônico Azul de Metileno, que é do tipo básico, constituído de dois grupamentos amino e dois anéis aromáticos separados por heteroátomos de nitrogênio e enxofre e apresenta  $\lambda_{\text{max}}$  de adsorção de 665 nm, fórmula química  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ , massa molar de  $319,85 \text{ g mol}^{-1}$  (Karaer & Kaya, 2016). A figura 25 apresenta a estrutura deste corante.

Figura 25 - Estrutura química do corante azul de metileno utilizado nos testes de adsorção.



## 2.6 Caracterizações Experimentais

### 2.6.1 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelhos foram obtidos em uma faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 64 varreduras acumuladas, uma resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  em um espectrofotômetro Vertex 70 da Bruker, utilizando pastilhas de KBr em frações de 1/100 no modo transmitância.

### **2.6.2 Espectroscopia Raman**

As análises foram realizadas em um Espectrômetro RAMAN confocal da Bruker modelo SENTERRA, utilizando uma linha laser em 532 nm, potência de 10 mW de saída do laser, com resolução de 3,5  $\text{cm}^{-1}$ , na faixa espectral de 300 – 5000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia das amostras foi investigada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um equipamento FEI, Quanta FEG 250. As amostras carbonizadas foram depositadas em fita de carbono e recobertas com filme de ouro, antes de serem analisadas, com o intuito de melhorar a condutividade do material.

### **2.6.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)**

As análises foram realizadas no MEV utilizando um equipamento FEI, Quanta FEG 250 com o detector da Apolo acoplado. As amostras foram depositadas em porta amostra de alumínio.

### **2.6.5 Propriedades Texturais**

As propriedades texturais foram analisadas a partir das isotermas de adsorção – dessorção de nitrogênio em um equipamento BELSORP – mini II, BEL JAPAN, INC. As áreas superficiais foram obtidas a partir das isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$ , utilizando o método Brunauer-Emmet-Teller (BET). O volume e raio dos poros foram obtidos a partir do método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

### **2.6.6 Espectrofotometria de absorção na região do UV-Visível (UV-VIS)**

A espectroscopia UV-VIS foi utilizada nas soluções de corante estudadas e foi realizada em um aparelho UV-3600 da Shimadzu, numa faixa de varredura de 300 – 800 nm. Com o intuito de analisar a adsorção do corante pelos carbonos produzidos.

## **2.7 Ponto de Carga Zero**

O experimento de ponto de carga zero dos carbonos, CA 1 e CA 2, foi determinado pelo método de adição de sólidos, uma metodologia descrita por Bezerra e colaboradores (2013) e Deolin e colaboradores (2013). Onde 50,0 mL de uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl foi adicionado a uma série de béqueres. Em seguida, o pH inicial (pHi) foi ajustado de 2-11 através da adição de uma solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl e/ou NaOH. Depois do ajuste do pH, alíquotas de 20 mL foram retiradas de cada béquer e transferidas para erlenmeyeres de 125 mL, contendo aproximadamente 20 mg de adsorvente, que foram colocadas sob agitação, por 24 h, e a uma temperatura de 25°C. Após a agitação, o sobrenadante foi centrifugado (a 5000 rpm por 15 min) e as medições do pH foram realizadas, fornecendo, assim, o pH final (pHf). A diferença entre o pHi e pHf, ΔpHpcz, chama-se ponto de carga zero e foi calculado a partir da Eq. 2.

$$\Delta pH_{pcz} = pH_i - pH_f \quad (2)$$

Onde, ΔpHpcz é o ponto de carga zero;

pHi é o pH inicial;

pHf é o pH final.

## 2.8 Teste de Adsorção

Para avaliar a influência do tempo de remoção do corante, 10,0 mL de uma solução do corante (10 mg L<sup>-1</sup>), foram colocados em contato com 10 mg de cada carbono ativado, a uma temperatura de 25 ± 1°C, sendo retiradas alíquotas a cada 10 min. Após cada período, o sobrenadante foi separado do adsorvente por centrifugação (a 3500 rpm por 15 min). A porcentagem de remoção de corante foi analisada por UV-Vis seguindo a Equação 2 (Bouaziz , *et al.* 2015 ).

$$\frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

Tal que,

Ci é a concentração inicial do corante;

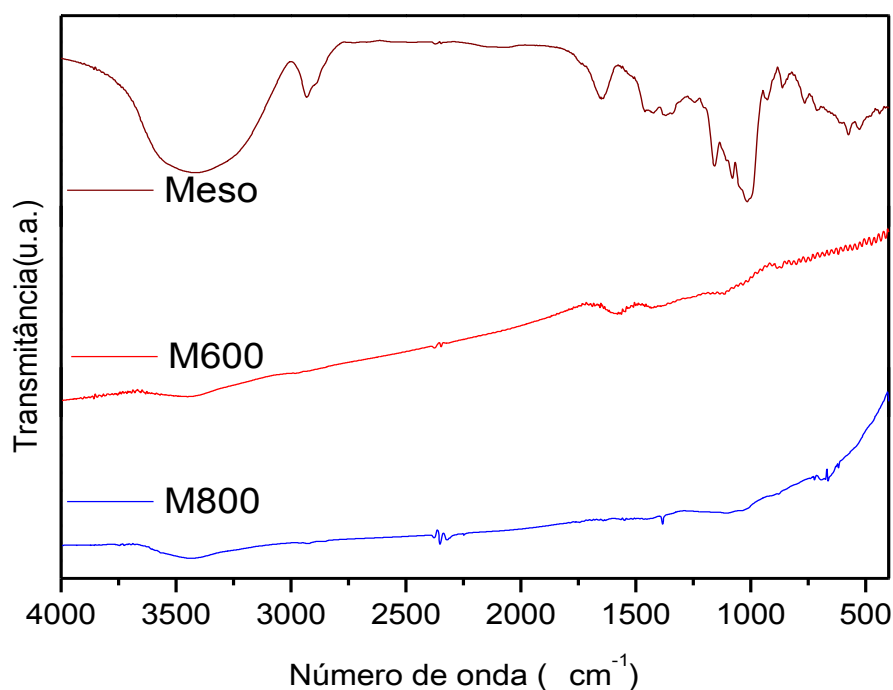
Cf é a concentração final do corante.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A identificação e determinação de grupos funcionais do precursor e dos carbonos formados foram determinados por Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier. A Figura 26, a seguir, mostra os espectros de infravermelho do mesocarpo *in natura* e dos carbonos não ativados a 600°C e 800°C.

Figura 26 – Espectros de FTIR do mesocarpo *in natura* e dos carbonos não ativados produzidos a 600 e 800°C.



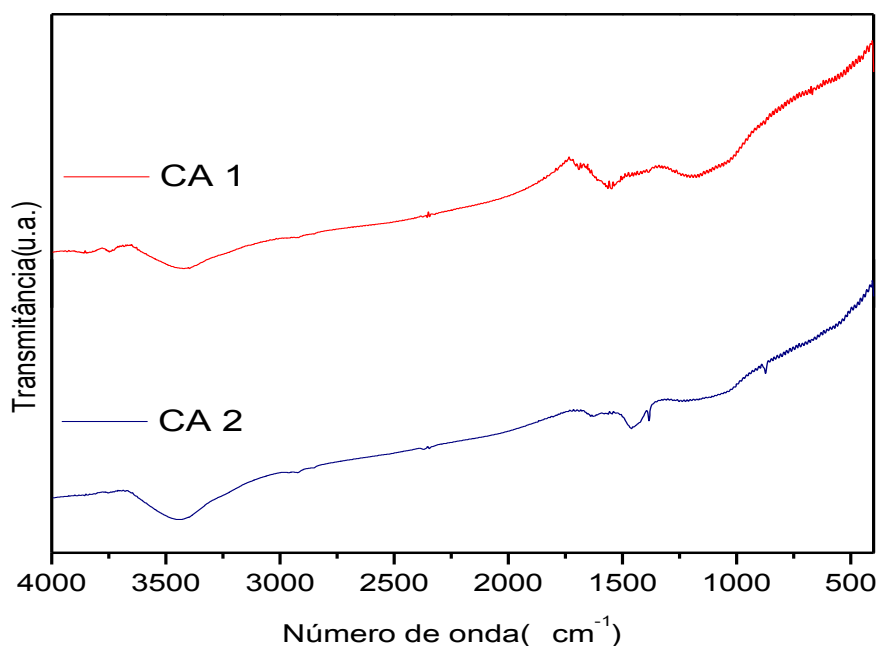
Observa-se que os espectros do mesocarpo *in natura* apresenta bandas relativas ao alongamento do grupo funcional OH em torno de 3200-3600cm<sup>-1</sup>. As bandas de alongamento de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> são verificadas em 2800-3000cm<sup>-1</sup>. Em 1500 e 1600 cm<sup>-1</sup> são correspondentes aos alcenos de anel aromático. Na região de 1700 a 1750cm<sup>-1</sup>, estão as bandas de alongamento de grupos carbonila, referentes aos ésteres, aldeídos e cetonas. A região por volta de 1300-1200cm<sup>-1</sup> é referente ao estiramento C-O. Em torno

de  $1057\text{ cm}^{-1}$  ocorre o estiramento C-O-C de éter alifático. As bandas situadas em  $600\text{-}670\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à flexão de grupos OH fora do plano. (Silva, *et al.* 2012; Boehm, 1994; Figueiredo, *et al.* 1999; Pavia, *et al.* 2001)

Para os carbonos, observam-se mudanças no espectro de FTIR em relação ao seu precursor (mesocarpo *in natura*). Isso provavelmente pode ser explicado pelo fato de que em geral, a pirólise de lignocelulose começa com decomposição de hemicelulose, seguido pela decomposição da celulose e lignina. A cisão da cadeia e despolimerização da lignina e celulose ocorre pela quebra das ligações C-C (Macedo, *et al.* 2008). Assim, como as bandas atribuídas aos estiramentos de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  na região de  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  que desaparecem com o acréscimo de temperatura. Além disso, a banda referente ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  ( $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ ) diminui a intensidade.

Na figura 27 são ilustrados os espectros de infravermelho dos carbonos ativados CA 1 e CA 2.

Figura 27 – Espectros de infravermelho dos carbonos ativados CA 1 e CA 2



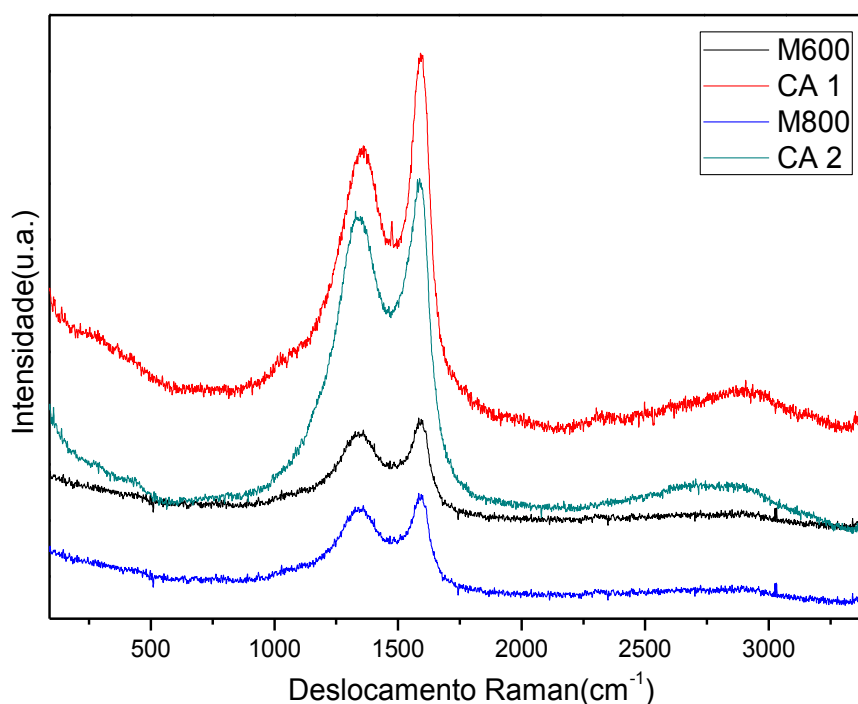
Pode-se observar que ainda há presença da banda típica de grupos OH com menor intensidade, em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  e na região de  $1700\text{ a }1750\text{ cm}^{-1}$ , estão as bandas de alongamento de grupos carbonila. Porém, as diferenças são vistas na região de aproximadamente  $1200\text{ cm}^{-1}$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ , onde há o surgimento de uma banda discreta atribuída ao alongamento C-O e ao alongamento C-O-C, respectivamente. Isso prova que houve ativação com o agente utilizado (KOH), já que a superfície do carvão ativado é formada por diferentes heteroátomos, dentre os quais se destacam os grupos

oxigenados que são observados em maior quantidade e, portanto, são os que apresentam maior influência nas características superficiais dos carvões ativados em relação aos não ativados. (Prahas, *et al.*2008)

### 3.2 Espectroscopia Raman

Todas as amostras de carbono também foram caracterizadas por espectroscopia Raman, uma vez que esta é uma técnica com maior sensibilidade para mudanças estruturais de carbonos desordenados (Macedo et al, 2008). A figura 28 ilustra o espectro Raman dos carbonos não ativados a 600°C e 800°C e dos ativados CA 1 e CA2.

Figura 28 – Espectros Raman dos carbonos não ativados a 600°C e 800°C e dos ativados CA 1 e CA2



O espectro Raman do mesocarpo *in natura* não foi ilustrado, uma vez que apresenta uma sobreposição do efeito de luminescência em relação ao efeito de espalhamento da luz, devido aos diferentes compostos orgânicos existentes no mesmo, corroborando com os resultados de FTIR deste que possui diferentes bandas de absorção de compostos orgânicos. Já nos carbonos não ativados, observa-se duas largas bandas em aproximadamente 1350  $\text{cm}^{-1}$  e 1580  $\text{cm}^{-1}$  que estão bem descritos na literatura como

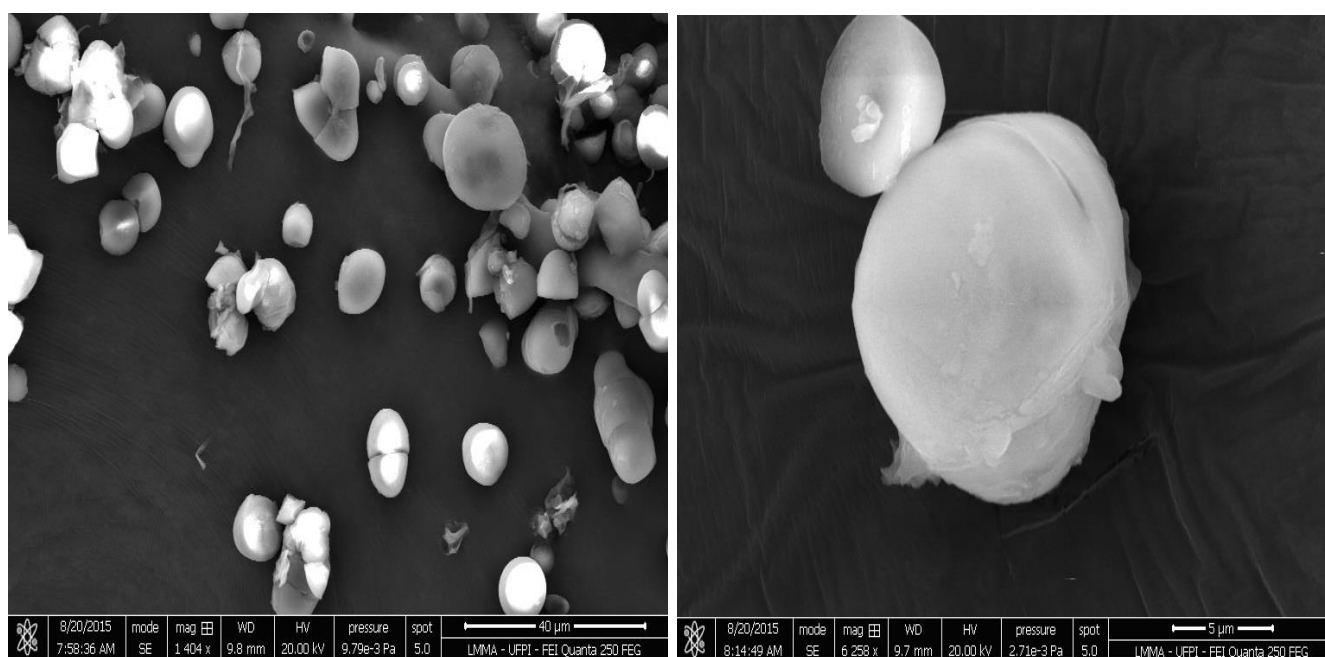


bandas D e G, indicando materiais carbonáceos desordenados e amorfos. A primeira é a banda D, associada ao carbono desordenado (ligações tipo  $sp^3$ ), a defeitos ou desordem na estrutura. A segunda é a banda G e está relacionada ao estiramento entre todos os pares de átomos com ligações tipo  $sp^2$  em anéis e cadeias, ou seja, modo de vibração no plano de carbonos (Zhao, *et al.* 2009; Macedo, *et al.* 2008). Os espectros Raman dos carbonos ativados CA 1 e CA 2, também apresentam duas bandas em aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente bandas D e G. E apresentam a banda 2D ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ) relatada por Ferrari e colaboradores (2006) como banda de segunda ordem da zona de fronteira de fônons que representa um aumento de cristalinidade para o material.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

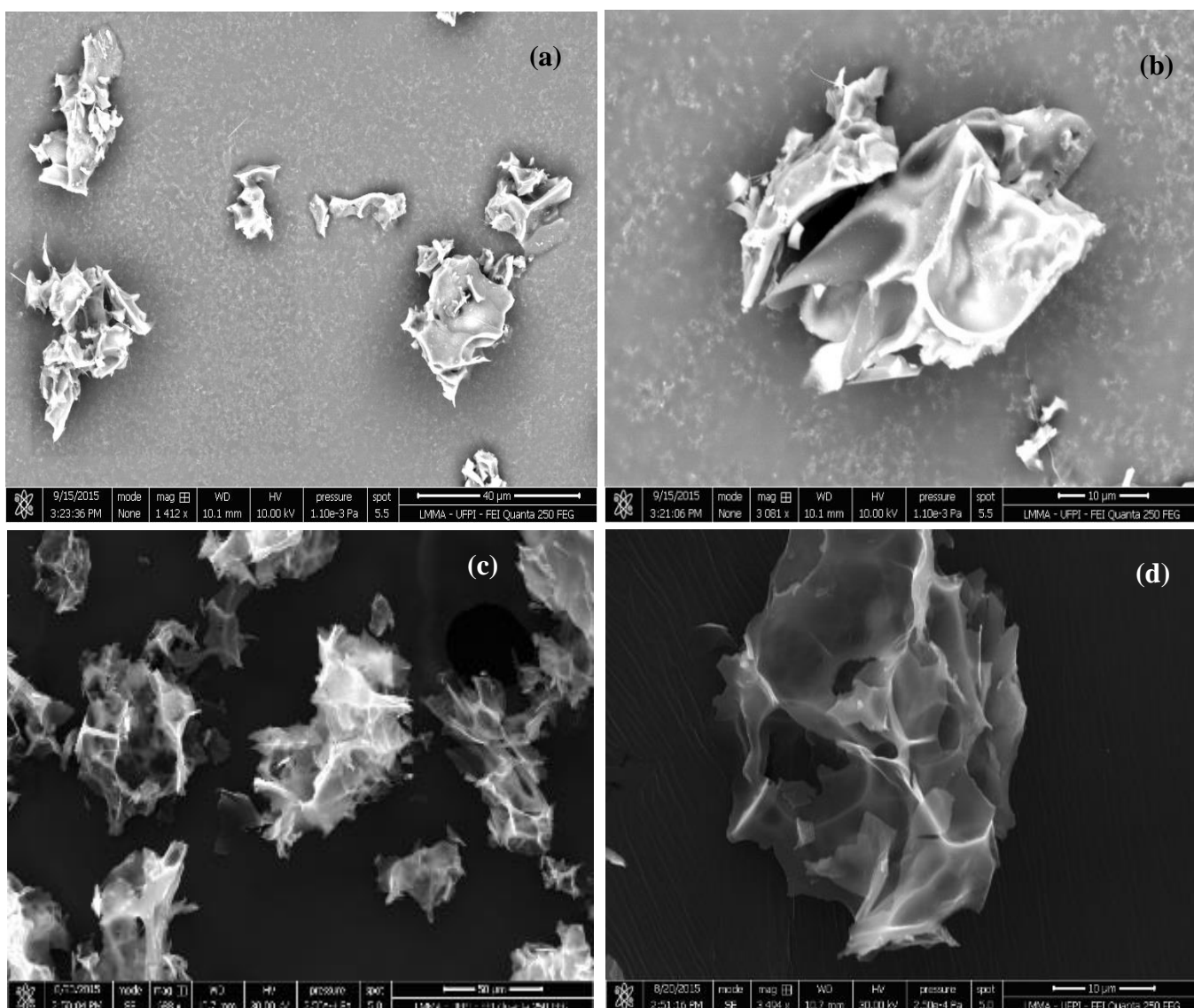
Esta técnica foi utilizada para analisar as estruturas morfológicas dos carbonos e do mesocarpo *in natura*. O mesocarpo *in natura* apresenta morfologia do tipo arredondada e superfície lisa como mostra a figura 29, a seguir.

Figura 29 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do mesocarpo *in natura*



A figura 30, a seguir, mostra a morfologia dos carbonos não ativados a 600°C e 800°C. Nota-se que ocorre a quebra da morfologia arredondada, como discutido nos resultados de FTIR, pois em temperaturas a partir de 300°C, decorrente da degradação da lignocelulose, e se evidencia um processo de formação de radicais livres que são iniciados pela quebra homolítica das ligações químicas (Amonette & Joseph, 2009). Assim, estas amostras apresentam morfologia irregular porosa e muito pouco definida.

Figura 30 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos carbonos não ativados a 600°C e 800°C

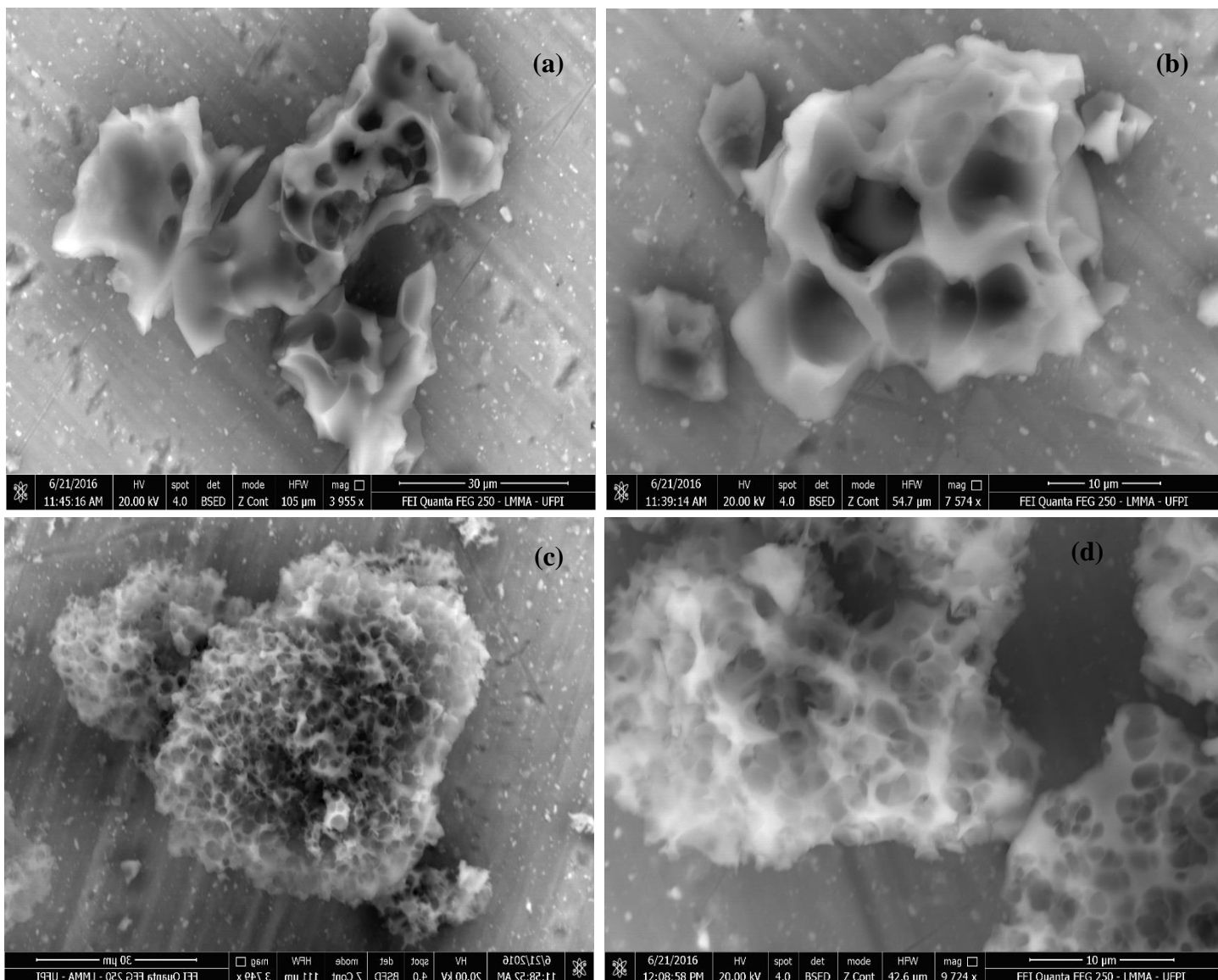


(a) = M600 (40 μm), (b) = M600 (10 μm), (c) = M800 (50 μm), (d) = M800 (10 μm)

A figura 31 ilustra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos carbonos ativados CA 1 e CA 2, que apresentaram uma superfície com existência de

poros bem mais definidos, evidenciando que após o processo de ativação houve um aumento da porosidade. Corroborando com estudos de Jibril e colaboradores (2008), nos quais os efeitos das reações de carbonização com o agente ativante ocorre a difusão e intercalação de KOH em lamelas de carbono. A partir de 400 °C KOH sofre desidratação e a remoção de água e redistribuição de potássio leva à separação das lamelas de carbono. Isto aumenta o volume da amostra e aumenta a quantidade de poros, reduzindo a sua densidade.

Figura 31 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos carbonos ativados CA 1 e CA 2.



(a) = CA 1 (40 μm), (b) = CA 1 (10 μm), (c) = CA 2 (50 μm), (d) = CA 2 (10 μm)

### 3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A composição química do material carbonizado (carbono) foi avaliada por espectroscopia de dispersão de raios-X. A porcentagem atômica dos elementos presentes são mostrados na tabela 9, onde pode-se observar que há um aumento gradual na concentração de carbono a partir do mesocarpo *in natura*. Os carbonos ativados apresentaram maior porcentagem de carbono, chegando a quase 100% para o CA 2.

**Tabela 9.** Constituintes presentes nos carbonos produzidos e mesocarpo *in natura* em porcentagem atômica.

AMOSTRA	CARBONO (%)	OXIGÊNIO (%)
Mesocarpo <i>in natura</i>	39,2	52,2
M600	82,5	13,4
M800	88	10
CA 1	90,9	9
CA 2	96,8	3,2

### 3.5 Propriedades Texturais

A fim de conhecer a área superficial dos materiais, realizou-se experimentos de adsorção de nitrogênio e ilustrou-se os valores na tabela 10, bem como o volume e diâmetro de poros dos carbonos e do mesocarpo *in natura*.

**Tabela 10.** Propriedades texturais nos carbonos e mesocarpo *in natura*.

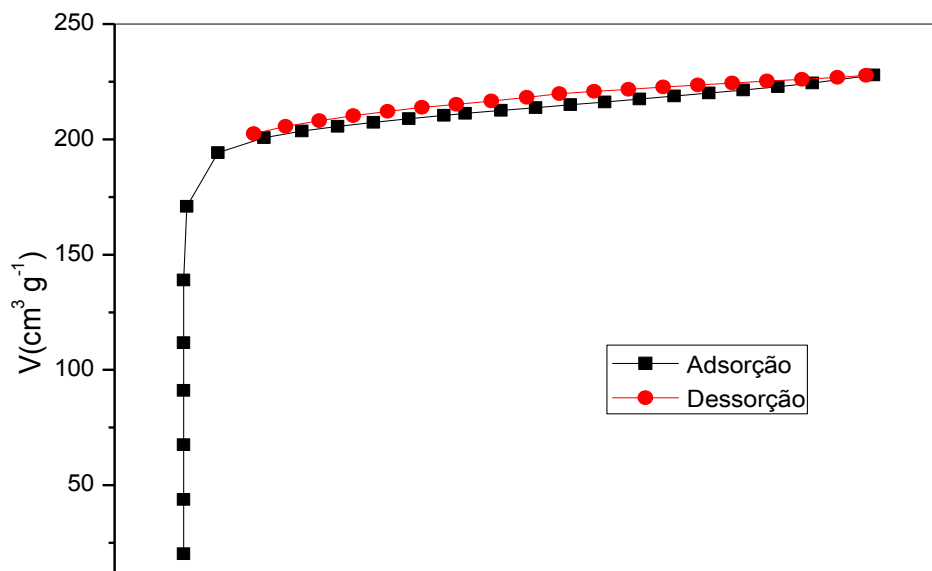
AMOSTRA	ÁREA SUPERFICIAL (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	VOLUME DE POROS (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	DIÂMETRO DE POROS (nm)
Mesocarpo <i>in natura</i>	1,340	0,0003676	0,1838
M600	31,78	0,01173	0,1838
M800	65,32	0,02194	0,1838
CA 1	487,1	0,0558	2,42

O mesocarpo *in natura* apresenta área superficial muito pequena, quando comparada às demais. A área superficial aumentou significativamente com o processo de ativação, já que o carbono ativado CA 1 possui maior área superficial dentre todas as amostras analisadas chegando a quase 500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Além disso, também há um aumento do tamanho do poro, corroborando com os resultados de MEV.

Em relação às propriedades de adsorção, a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) propõe uma classificação para os poros: são considerados microporos os que apresentam diâmetro inferior a 2 nm, como é o caso do mesocarpo *in natura*, M600 e M800. E mesoporos, os que possuem diâmetro entre 2 e 50 nm, como é caso do carbono ativado CA 1.

A figura 32 ilustra a isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio da amostra CA 1,

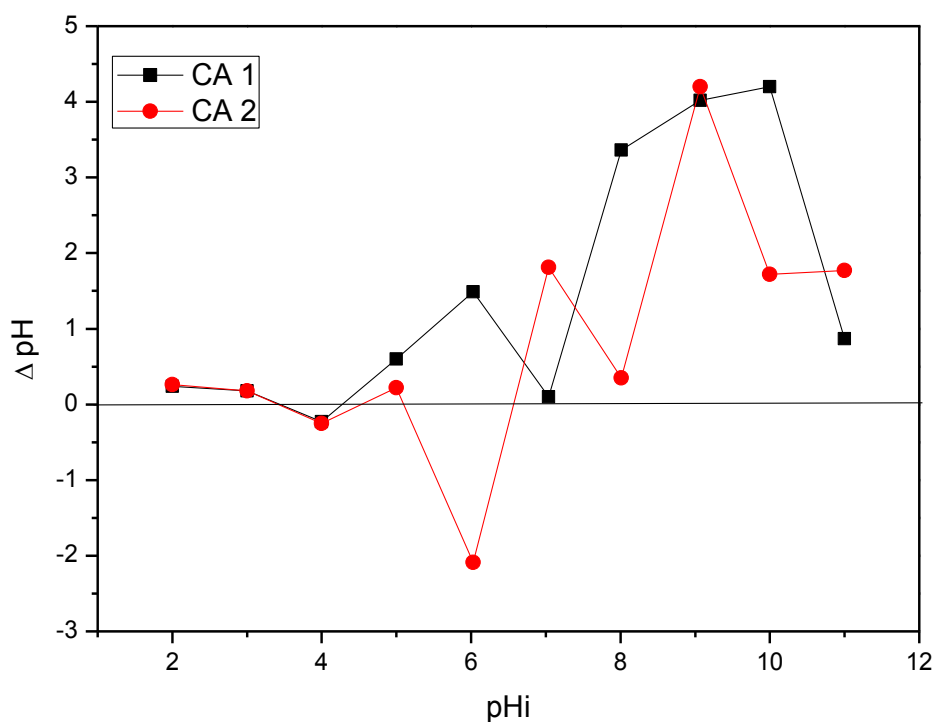
Figura 32 - Isothermas de Adsorção-Dessorção de N<sub>2</sub> para a amostra CA 1



### 3.6 Ponto de Carga Zero

O pH do meio afeta a carga da superfície do adsorvente, bem como seu grau de ionização e, em seguida, as espécies de adsorção. Obtendo-se os parâmetros do ponto de carga zero é possível determinar o pH em que os carbonos ativados tem carga zero na superfície, bem como os valores de pH em que a suas superfícies apresentam cargas negativas ou positivas (Bezerra, *et al.* 2016). A figura 33 apresenta o ponto de carga zero e o comportamento dos carbonos ativados em relação a modificação de pH.

Figura 33 - Gráfico do experimento de ponto de carga zero para os carbonos CA 1 e CA 2.



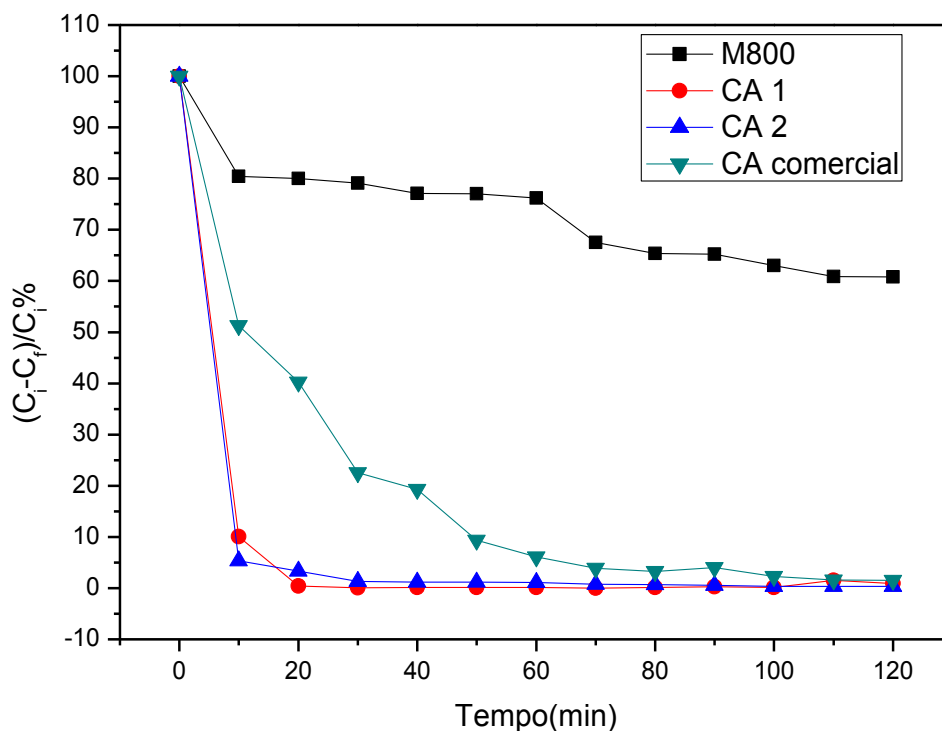
Com exceção dos pHs 4 e 6 de CA 2 que estão predispostos a adsorver prótons, todos os outros pHs de CA 1 e CA 2 estão predispostos a liberar prótons. E provavelmente o pH 5 para ambas as amostras seria o ponto de carga zero, onde as cargas positivas e negativas são equivalentes. Levando-se em consideração que a superfície do carbono ativado está predisposto a liberar prótons, sua superfície teria

carga positiva, com a liberação de prótons. Sabendo-se que carbonos ativados, geralmente, possuem funções oxigenadas na superfície, e em pH básico, observa-se que o pH<sub>final</sub> diminui provando a existência de interação eletrostática, ocorrendo uma reação ácido-base e fazendo com que o oxigênio ficasse com carga negativa que interagiria com um cátion que possui carga positiva. Baseado nestas características da superfície dos carbonos ativados produzidos, os corantes catiônicos são os mais prováveis de serem adsorvidos pelos mesmos.

### 3.7 Teste de Adsorção

Para o teste de adsorção utilizamos uma solução com o corante azul de metileno. As amostras utilizadas como adsorvente foram o M800, CA 1 e CA2, além de um carvão ativado comercial, obtido de filtro para purificação de água. A curva de adsorção em função do tempo que representa a porcentagem de remoção de corante, é mostrada na Figura 34.

Figura 34 - Curvas de adsorção do corante Azul de Metileno.



O carbono não ativado, M800 não obteve resultado satisfatório, com baixa capacidade de adsorção, apenas 25 – 30%. Isto pode estar relacionado à pequena área superficial do carbono. Para os carbonos ativados, nota-se que o equilíbrio de adsorção foi alcançado com apenas 20 min de contato, com remoção de cerca de 100% de corante. A rápida adsorção pode ser atribuída à disponibilidade de funções oxigenadas carregadas negativamente e ao fato da alta área superficial quando comparada às amostras não ativadas. Em relação ao carvão ativado comercial, somente com 60 minutos de contato com o corante é que se obtêm o equilíbrio é atingido. Dessa forma, os carbonos ativados obtiveram maior e melhor eficiência de adsorção do corante azul de metileno do que o próprio carvão ativado usado comercialmente.



#### **4.CONCLUSÃO**

Os carbonos obtidos a partir do mesocarpo possuem baixa cristalinidade e são ricos em carbono. Os carbonos ativados apresentam em sua superfície heteroátomos, sendo as mais relevantes as funções oxigenadas, também apresentam maior cristalinidade quando comparados aos carbonos não ativados, além de maior porosidade e área superficial. Em relação ao teste de adsorção, notou-se que o equilíbrio de adsorção foi alcançado com apenas 20 min de contato, revelando que o carbono ativado é um adsorvente de alto desempenho superando o carvão ativado comercial.

## 5. REFERÊNCIAS

- Albiero, D., et al. (2007). Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para a agricultura familiar. *Acta Amaz.*, 37, 337-346.
- Amonette, J.E., Joseph, S. (2009). *Characteristics of Biochar: Microchemical Properties*. (1 ed.). Washington, DC: Earthscan, 33-52.
- Aneel. (2008). Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. (3. ed.).
- Azevedo, A. P. S. et al. (2007) Anti-thrombotic effect of chronic oral treatment with *Orbignya phalerata* Mart. *Journal of Ethnopharmacology*, 111, 155-159.
- Barroqueiro, E. S. B et al. (2011). Avaliação da toxicidade aguda do mesocarpo de babaçu em ratinhos. *Rev. Bras. Farmacogn.*, 21, 710-714.
- Boehm, H.P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32 ,5, 759–769.
- Bezerra, R. D.S., et al. (2016). Development of new phosphated cellulose for application as na efficient biomaterial for the incorporation/release of amitriptyline. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 362–375.
- Brasil. (2009). Promoção Nacional da Cadeia de Valor do Coco Babaçu. Brasília. Ministério do Meio Ambiente.
- Carrazza, L. R.; Silva, M. L.; Ávila, J. C. C. (2012). Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPAN).
- EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2008). Estratégia tecnológica de uso sustentável do babaçu em comunidades tradicionais de quebradeiras

de coco. Disponível em <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/965226/estrategia-tecnologica-de-uso-sustentavel-do-babacu-em-comunidades-tradicionais-de-quebradeiras-de-coco>> . Acesso 3 jun 2016.

Carvalho, J. D.V. (2007). Cultivo de Babaçu e Extração do Óleo. Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico. *Dossiê Técnico*. UnB.

Costa, L. C. M. (2007). Produção e Modificação de Carvões Ativados para Aplicações Ambientais. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais.

Claudino, A.; Minozzo, A. P. (2000). Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

Delgado, P.S. (2011). O bambu como material eco-eficiente: caracterização e estudos exploratórios de aplicações. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Minas Gerais.

Denardin, C.C., Silva, L. P. (2009). Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência Rural*, 39, 945 – 954.

Deolin, M. H. S., *et al.* (2013). Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. *Anais Eletrônico*. VIII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar UNICESUMAR, Maringá .

Ferrari, A.C. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97, 187 - 401.

Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A. (1999) Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37, 9, 1379–1389.

Filho, E. A. B., Baruque, M. G. A., Sant'Anna, G. L. Babassu coconut starch liquefaction: an industrial scale approach to improve conversion yield. *Bioresource Technology*, 75, 49 – 55.

Guaratini, C.; Zanoni, M. (2000) Corantes têxteis. *Quím. Nova*, 23, 1, 71-78.

Karaer, H.I; Kaya, I. (2016). Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive Blue. *Microporous and Mesoporous Materials*, 232 ,26 – 38.

Macedo, J. S.; Otubo, L.; Ferreira, O.P.; et al. (2008) Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107, 276–285.

Prahas, D. *et al.* (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, 140, 32–42.

Protásio, T. P., *et al.* (2014). Mass and energy balance of the carbonization of babassu nutshell as affected by temperature. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v.49, n.3, p.189-196, mar.

Pavia, D.L; Lampman, G.M.; Kriz, G.S. (2001). *Introdução a espectroscopia*. (3 ed). Philadelphia: Harcourt Brace College Publishers, (Capítulo 2), 15-98.

Rangel, J. H. G; *et al.* (2011). Estudo Termogravimétrico e das Propriedades Nutricionais do Mesocarpo de Babaçu (*Orbignya Speciosa*) em Adição ao Pão. *Acta Tecnológica*, 6, número 2, 12-17.

Rocha, J.D.; Pérez, J.M.M.; Cortez, L.A.B. (2004). *Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa*. Curso internacional “Energia na Indústria de Açúcar e Ácool” , UNIFEI.

Shafizadeh F. (1985). Pyrolytic reactions and products of biomass. In: Overend RP, Milne TA, Mudge LK, editors. *Fundamentals of biomass thermochemical conversion*. London: *Elsevier*, 183–217.

Scheer, A. P. Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. Campinas, 2002, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

Soler, M. P.; Vitali, A. A. A; Muto, E. F. (2007). Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 27, 4, 717-722.

Silva, A. J. (2011). Caracterização físico-química e toxicológica do pó de mesocarpo do babaçu (*Orbignya phalerata* Mart): subsídio para o desenvolvimento de produtos. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Piauí.

Souza, R.C. R.; Andrade, C. T. (2000). Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 10, 1, 24-30.

Xiaofei Tan, Yunguo Liu, Guangming Zeng et al. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous Solutions. *Chemosphere*, 125, 70–85.

Teixeira, M.A. (2003). Estimativa do potencial energético na indústria do óleo de babaçu no Brasil. *Anais do Encontro Energético Meio Rural*, Unicamp-SP.

Tripathi, M.; Sahu, J.N.; Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467–481.

Vasques, A.R.; Sousa, S.M.; Weissenberg, L. (2011). Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. *Eng Sanit Ambient.*, 16, 3, 245-252.

Williams, P. T.; Reed, A. R. (2003). Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fibre textile waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 70, 2, 563–577.

ZHAO, J.; LI, F.; JIN, C. (2009). Graphitization of activated carbon under high pressures and high temperatures. *Solid State Communications*, 149, 818 – 821.

## **ANEXOS**

## ANEXO A

### **Artigo Publicado:**

Santos, A. M. S. S ; Ghosh A.; Neto, B. C. V.; Ferreira, O.P. (2015). Carbonização de biomassa de babaçu e suas potenciais aplicações: uma prospecção tecnológica. *Revista Geintec*, 5, 2619-2631.

### **Trabalhos apresentados:**

Santos, A. M. S. S ; Ghosh A.; Neto, B. C. V.; Ferreira, O.P.; Saibrosa, J.; Nunes, L. C.C. (2015). Different pre- and post-treatment to improve the pyrolysis of babassu (*Orbignya sp*): adsorption of metal atoms, dye and bio molecules. *Anais do Congresso Brasileiro de Carbono*. Vitória – ES.

Santos, A. M. S. S ; Ghosh A.; Neto, B. C. V.; Ferreira, O.P.; Costa, R. S; Cunha, R. R.; Pinheiro, R. C. R. (2015). Effect of Temperature and Time in the Carbonization of different parts of babassu (*Orbignya sp*) coconut. *Anais do Congresso Brasileiro de Carbono*. Vitória – ES.