

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A
PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES
UTILIZANDO FeCl_3 COMO AGENTE
ATIVANTE**

ELAINE INÁCIO PEREIRA

2010

ELAINE INÁCIO PEREIRA

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE DIFERENTES
PRECURSORES UTILIZANDO FeCl_3 COMO AGENTE ATIVANTE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2010

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Pereira, Elaine Inácio.

Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores
utilizando FeCl_3 como agente ativante / Elaine Inácio Pereira. –
Lavras : UFLA, 2010.

72 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2010.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

Bibliografia.

1. Ativação química. 2. Cloreto Férrico. 3. Resíduo agrícola. 4.
Adsorção. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 662.93

ELAINE INÁCIO PEREIRA

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE DIFERENTES
PRECURSORES UTILIZANDO FeCl_3 COMO AGENTE ATIVANTE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 23 de fevereiro de 2010.

Profa. Dra. Maria Lúcia Bianchi

UFLA

Profa. Dra. Patrícia Gomes Cardoso

UFLA

Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

A minha família. Em especial, aos meus pais, Dimas e Marilene,
Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, sempre presente, responsável por tudo que tenho em minha vida.

Aos meus pais, Dimas e Marilene, e ao meu irmão, Hênio, pelos exemplos e ensinamento. Vocês são tudo em minha vida.

Ao professor Luiz Carlos A. de Oliveira, pela orientação, pelos conselhos e pela amizade. Valeu por tudo!

Ao professor Mário Cesar Guerreiro, pela coorientação e amizade.

A toda minha família, pela torcida.

A todos os amigos, sem citar nomes, conquistados durante esses anos de trabalho e de vivência em Lavras. Com vocês tudo se tornou mais agradável.

Aos funcionários do Departamento de Química, por estarem sempre dispostos a nos ajudar

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudos.

Enfim, a todos que contribuíram para a minha formação e a realização deste projeto,

MUITO OBRIGADA...

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 Carvão ativado.....	3
2.1.1 Processos de obtenção de carvão ativado	5
2.1.2 Características químicas superficiais	8
2.1.3 Precursores.....	10
2.1.4 Aplicações.....	11
2.2 Resíduos da agroindústria - casca de café.....	12
2.3 Adsorção	13
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1 Preparação dos carvões ativados utilizando a casca de café como material precursor	17
3.1.1 Coleta do resíduo	17
3.1.2 Preparação dos carvões ativados.....	17
3.2 Preparação dos carvões ativados utilizando como materiais precursores a casca de coco e a madeira de pinus.....	20
3.2.1 Obtenção dos precursores	20
3.2.2 Preparação dos carvões ativados.....	20
3.3 Caracterizações dos carvões ativados	21
3.3.1 Propriedades texturais e espectroscopia Mössbauer	21

3.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	21
3.3.3 Análise termogravimétrica (TG).....	21
3.3.4 Análise elementar (CH)	22
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	22
3.3.6 Determinação do número de iodo.....	22
3.3.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raio X	22
3.3.8 Titulação potenciométrica.....	23
3.3.9 Teste de adsorção de metano	23
3.3.10 Teste de adsorção de azul de metileno.....	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 Carvão ativado preparado empregando cloreto férrico como agente ativante: variação da temperatura de ativação	25
4.1.1 Propriedade textural e espectroscopia Mössbauer	25
4.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	30
4.1.3 Análises termogravimétricas (TG).....	31
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	33
4.1.5 Análise elementar de carbono e hidrogênio.....	34
4.1.6 Teste de adsorção de azul de metileno.....	35
4.2 Carvões ativados preparados empregando cloreto férrico como agente ativante: variação da proporção de precursor e sal de ferro.....	36
4.2.1 Propriedade textural.....	36
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
4.2.4 Análise elementar de carbono e hidrogênio.....	39
4.2.5 Teste de adsorção de azul de metileno.....	40
4.3 Carvões ativados preparados empregando cloreto férrico como agente ativante: variação do tempo de ativação	42
4.3.1 Propriedade textural.....	42
4.3.2 Teste de adsorção de azul de metileno.....	44

4.4 Carvões preparados a partir da mistura do sal de ferro e de zinco em diferentes proporções	45
4.4.1 Propriedades texturais	45
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
4.4.3 Análise elementar de carbono e hidrogênio	49
4.4.4 Testes de adsorção de azul de metileno	49
4.4.5 Determinação do número de iodo	51
4.4.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	53
4.4.7 Titulação potenciométrica	55
4.4.8 Adsorção de metano	56
4.5 Obtenção de carvão ativado empregando precursores de interesse industrial	58
4.5.1 Propriedade textural	59
4.5.2 Testes de adsorção de azul de metileno	60
5 CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
ANEXOS	71

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno.
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
CA	Carvão ativado.
CA casca-Fe 200	Carvão ativado a 200°C, utilizando a casca de café como precursor e cloreto férrico como agente ativante.
CA casca-Fe 280	Carvão ativado a 280°C, utilizando a casca de café como precursor e cloreto férrico como agente ativante.
CA casca-Fe 400	Carvão ativado a 400°C, utilizando a casca de café como precursor e cloreto férrico como agente ativante.
CA casca-Fe 1:2	Carvão ativado preparado na proporção em massa de 1 de casca de café para 2 de sal de ferro, a 280°C.
CA casca-Fe 1:1	Carvão ativado preparado na proporção em massa de 1 de casca para 1 de sal de ferro, a 280°C.
CA casca-Fe 2:1	Carvão ativado preparado na proporção em massa de 2 de casca para 1 de sal de ferro, a 280°C.
CA casca-Fe 1,5	Carvão preparado com tempo de ativação de 1 h e 30 min., 1:1 a relação precursor/ativante, a 280°C.
CA casca-Fe 3	Carvão preparado com tempo de ativação de 3 horas, 1:1 a relação precursor/ativante, a 280°C.
CA casca-Fe 5	Carvão preparado com tempo de ativação de 5 horas, 1:1 a relação precursor/ativante, a 280°C.
CA Zn	Carvão ativado preparado na proporção em massa de 1 de casca e 1 de sal de zinco, ativado por 3 horas, a 500°C.
CA Fe	Carvão ativado preparado na proporção em massa de 1 de casca e 1 de sal de ferro, ativado por 3 horas, a 280°C.

	Material igual ao CA casca-Fe 280, ao CA casca-Fe 1:1 e ao CA casca-Fe 3, porém, com nomenclaturas diferentes.
CA Fe/Zn	Carvão ativado preparado na proporção em massa de 1 de casca, 0,5 de sal de ferro e 0,5 de sal de zinco, ativado por 3 horas, a 500°C. Mesmo material referido abaixo.
CA 1:0,5:0,5	Carvão ativado preparado na proporção em massa de 1 de casca, 0,5 de sal de ferro e 0,5 de sal de zinco, ativado por 3 horas, a 500°C.
CA 1:1:0,5	Carvão ativado preparado na proporção em massa de 1 de casca, 1 de sal de ferro e 0,5 de sal de zinco, ativado por 3h a 500°C.
CA 1:2:0,5	Carvão ativado preparado na proporção em massa de 1 de casca, 2 de sal de ferro e 0,5 de sal de zinco, ativado por 3 horas, a 500°C.
CA coco-Fe	Carvão ativado preparado utilizando a casca de coco como precursor e FeCl ₃ como ativante (relação m/m 1:1), a 280°C, por 3 horas.
CA coco-Zn	Carvão ativado preparado utilizando a casca de coco como precursor e ZnCl ₂ como ativante (relação m/m 1:1), a 500°C, por 3 horas.
CA pinus-Fe	Carvão ativado preparado utilizando a madeira de pinus como precursor e FeCl ₃ como ativante (relação m/m 1:1), a 280°C, por 3 horas.
CA pinus-Zn	Carvão ativado preparado utilizando a madeira de pinus como precursor e ZnCl ₂ como ativante (relação m/m 1:1), a 500°C, por 3 horas.
C _o	Concentração inicial do adsorbato (mg L ⁻¹).
C _{eq}	Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L ⁻¹).

CHN	Análise elementar: carbono, hidrogênio e nitrogênio.
DFT	<i>Density functional theory.</i>
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.
GN	Gás natural.
GNA	Gás natural adsorvido.
GNC	Gás natural comprimido.
GNL	Gás natural liquefeito.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MDIC	Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior.
P/Po	Pressão relative.
PVC	Policloreto de vinila.
q_{eq}	Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg de adsorbato por g de adsorvente - $mg\ g^{-1}$).
SAIEUS	<i>Solution of adsorption integral equation using splines.</i>
TG	Termogravimetria.
XPS	<i>X rays photoelectron spectroscopy.</i>

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 Balança comercial de carvão ativado. Fonte: MDIC, <i>Aliceweb</i>	05
FIGURA 2 Esquema demonstrativo de como ocorre a ativação química.....	06
FIGURA 3 Esquema diferenciando os processos de ativação química e física.....	07
FIGURA 4 Grupos funcionais que podem ser encontrados na superfície de um carvão ativado (Bandosz, 2006).....	09
FIGURA 5 Principais tipos de isotermas (IUPAC, 1982).....	15
FIGURA 6 Esquema da montagem utilizada na pirólise e ativação dos carvões.....	19
FIGURA 7 Estrutura da molécula modelo azul de metileno.....	24
FIGURA 8 Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (a) e distribuição de poros (b) dos carvões preparados.....	26
FIGURA 9 Mössbauer a temperatura ambiente para a casca de café com FeCl ₃ tratado a 110 °C/24 h (a) depois da pirólise e depois do tratamento com solução de HCl, (b) antes da pirólise e sem tratamento com HCl e (c) depois da pirólise e sem o tratamento com HCl.....	28
FIGURA 10 Espectros na região do infravermelho dos materiais ativados em diferentes temperaturas.....	31
FIGURA 11 Análise termogravimétrica dos carvões preparados em diferentes temperaturas sob ar atmosférico.....	32
FIGURA 12 Microscopia eletrônica de varredura da casca de café,	

	precursor puro (a), e dos carvões ativados obtidos nas temperaturas de 200 (b), 280 (c) e 400 °C (d).....	33
FIGURA 13	Isotermas de adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorventes os carvões preparados em diferentes temperaturas.....	35
FIGURA 14	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (a) e distribuição de poros (b) dos carvões preparados utilizando diferentes relações em massa de precursor e sal de ferro.....	37
FIGURA 15	Microscopia eletrônica de varredura dos materiais: (a) precursor, (b) CA casca-Fe 1:1, (c) CA casca-Fe 1:2 e (d) CA casca-Fe 2:1.....	39
FIGURA 16	Isoterma de adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorventes os carvões preparados em diferentes proporções de casca e sal de ferro.....	41
FIGURA 17	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (a) e distribuição de poros (b) dos carvões preparados em diferentes tempos de ativação utilizando sal de ferro.....	43
FIGURA 18	Isotermas de adsorção de azul de metileno utilizando como adsorventes os carvões preparados em diferentes tempos de ativação.....	44
FIGURA 19	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (a) e distribuição de poros (b) para os carvões ativados obtidos da casca do café e da mistura com sal de ferro e de zinco em diferentes proporções.....	46
FIGURA 20	Micrografias (MEV) da casca de café (a), do CA 1:0,5:0,5 (b), CA 1:1:0,5 (c) e CA 1:2:0,5 (d).....	48
FIGURA 21	Isotermas de adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorventes os carvões ativados	

	preparados em diferentes proporções de sal de ferro e de zinco.....	50
FIGURA 22	Espectros de XPS para O1s dos carvões: (a) CA Fe, (b) CA Zn e (c) CA Fe/Zn.....	54
FIGURA 23	Isoterma de adsorção de metano para o CA Fe, CA Zn e CA Fe:Zn.....	57
FIGURA 24	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (a) para os CAs produzidos a partir da casca de coco e (b) para os CAs produzidos a partir da serragem da madeira de pinus, utilizando como ativantes os sais de ferro e zinco.....	59
FIGURA 25	Isotermas de adsorção de AM (a) para os CAs produzidos a partir da casca de coco e (b) para os CAs produzidos a partir da serragem da madeira de pinus, utilizando como ativantes o sal de ferro e sal de zinco.....	61

LISTA DE TABELAS

		Página
TABELA 1	Sequência de preparação dos carvões em diferentes condições.....	18
TABELA 2	Parâmetros Mössbauer obtidos dos espectros a 298K (δ = deslocamento isomérico relativo ao α Fe; ε = deslocamento isomérico; B_{hf} = campo hiperfino; Γ = largura à meia altura; AR = área relativa do espectro.....	30
TABELA 3	Análise elementar de carbono e hidrogênio dos carvões preparados em diferentes temperaturas (resultados em % em massa).....	34
TABELA 4	Análise elementar de carbono e hidrogênio dos carvões preparados em diferentes proporções de precursor e sal de ferro (resultados em % em massa).....	40
TABELA 5	Análise elementar de carbono e hidrogênio para a casca de café e para os carvões obtidos da mistura de sal de ferro e de zinco em diferentes proporções (resultados em % em massa).....	49
TABELA 6	Dados de área superficial específica BET e de número de iodo para os materiais ativados com sal de ferro e de zinco, e para o CA comercial (Merk®).....	52
TABELA 7	Posição dos picos (valores pK_a) e da quantidade de grupos superficiais (em mmol g ⁻¹ ; em parenteses) calculados a partir da titulação potenciométrica usando a aproximação SAIEUS.....	55

RESUMO

PEREIRA, Elaine Inácio. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante**. 2010. 72 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.*

Para a obtenção de carvão ativado a partir da casca de café foi utilizado o sal cloreto férrico como agente ativante. A fim de determinar as melhores condições de obtenção dos materiais, foram preparados carvões em diferentes temperaturas de ativação, diferentes proporções em massa de casca de café e sal de ferro e também em diferentes tempos de ativação. Os materiais carbonáceos obtidos após o processo de ativação apresentaram elevada área superficial específica (BET) e poros muitos pequenos (ultramicroporos). O melhor material foi aquele preparado a 280°C, na proporção 1:1 em massa de casca de café e cloreto férrico e ativado por 3 horas. O material obtido nessas condições apresenta área superficial específica de 965 m² g⁻¹. Um importante fato, no uso do FeCl₃ como agente ativante, foi que o processo de ativação ocorreu a 280°C, temperatura bem menor que as comumente empregadas nas ativações químicas ou físicas descritas na literatura. Foi avaliada também a combinação do sal de zinco e do sal de ferro em diferentes proporções na obtenção de carvão ativado. A proporção de 1:1:0,5 de casca de café, FeCl₃ e ZnCl₂ permitiu a obtenção de carvão ativado de maior área superficial específica (1.770 m² g⁻¹) e maior capacidade de remoção de azul de metileno (500 mg g⁻¹). Também foi testada a ativação de outros dois materiais orgânicos, a casca de coco de dendê e a serragem da madeira de pinus, utilizando como ativantes independentes o sal de ferro e o sal de zinco. Os carvões que apresentaram maior área superficial específica e maior capacidade de adsorção de azul de metileno foram aqueles ativados com cloreto de zinco. O carvão ativado preparado a partir da casca de coco apresentou área superficial de 1.474 m² g⁻¹ e a capacidade de remoção de azul de metileno de 167 mg g⁻¹. Já o carvão ativado obtido da madeira de pinus foi caracterizado com uma área superficial de 1.874 m² g⁻¹ e capacidade de remoção de azul de metileno de 410 mg g⁻¹.

*Comitê orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (orientador), Mário César Guerreiro – UFLA

ABSTRACT

PEREIRA, Elaine Inácio. **Production of activated carbon from different precursors using FeCl₃ as an activator agent**. 2010. 72 p. Dissertation (Master in Agrochemistry) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.*

To obtain activated carbon from coffee husk was used ferric chloride salt as an activating agent. In order to determine the best conditions for obtaining the materials were prepared carbons at different temperatures of activation, different proportions by weight of coffee husk and iron salt and also at different times of activation. The carbonaceous materials obtained after the activation process have high specific surface area (BET), and many small pores (ultra-micropores) is the best material that prepared at 280 °C, 1:1 mass of coffee husk and ferric chloride and activated for 3 hours. The material obtained under these conditions has a specific surface area of 965 m² g⁻¹. An important fact, the use of FeCl₃ as an activating agent, was that the activation process occurred at 280 °C, temperatures much lower than those commonly used in chemical or physical activation described in the literature. We also evaluate the combination of zinc salt and iron salt in different proportions to obtain activated carbon. The proportion of 1:1:0.5 of coffee husk, FeCl₃ and ZnCl₂ permitted to produce activated carbon of greater specific surface area (1770 m² g⁻¹) and greater capacity for removal of methylene blue (500 mg g⁻¹). We also tested the activation of two other organic materials, the coconut shell, and from sawdust of pine, using as independent activating the iron salt and the salt of zinc. The carbons that had higher specific surface area and higher adsorption capacity of methylene blue were those activated with zinc chloride. The activated carbon prepared from coconut shell showed a surface area of 1474 m² g⁻¹ and removal capacity of methylene blue of 167 mg g⁻¹. Since the activated carbon obtained from sawdust of pine was characterized with a surface area of 1874 m² g⁻¹ and removal capacity of methylene blue of 410 mg g⁻¹.

*Guidance Committee: Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (Adviser), Mário César Guerreiro – UFLA

1 INTRODUÇÃO

Carvão ativado (CA) é um material carbonáceo poroso que apresenta forma microcristalina, não grafitica, que sofreu um processamento para aumentar a porosidade interna. O CA é caracterizado por possuir elevada área superficial, alta porosidade, características químicas de superfície variáveis com elevado grau de reatividade da mesma. Os carvões ativados são materiais de grande importância, pois se aplicam a vários processos, tais como tratamento de água, desodorização, descoloração, recuperação de solventes, filtros de proteção, adsorção e purificação de gases, suporte de catalisadores, etc.

Em processos de adsorção, o carvão ativado permite a remoção de diferentes poluentes, tanto na fase aquosa quanto na fase gasosa. Estudos da utilização em processos de adsorção para tratamento de efluentes o têm tornado cada vez mais eficaz e econômico. Mas, apesar de apresentar-se eficiente em vários processos, o carvão ativado ainda tem sua aplicação em grande escala limitada, por se tratar de um material de alto valor econômico, consequência da escassez de matéria-prima e do alto custo de produção. Uma das formas de diminuir seu custo é buscar materiais precursores alternativos e estudar métodos que diminuam o consumo de energia durante o processo de produção.

Nos últimos anos, devido ao desenvolvimento da agroindústria, a grande quantidade de resíduos gerados no setor é motivo de preocupação com o meio ambiente. Um dos produtos agrícolas brasileiros geradores de grande carga poluidora é o café, não só pela grande produção anual, mas também pela pequena fração do fruto que é utilizada como produto final, sendo uma grande parte dele desprezada.

No contexto apresentado, o presente trabalho teve como principais objetivos, os seguintes:

(i) produzir carvões ativados utilizando a casca de café como precursor e cloreto férrico como agente ativante alternativo, em diferentes temperaturas, diferentes proporções de casca/agente ativante e, ainda, diferentes tempos;

(ii) produzir carvões ativados utilizando a casca de café como precursor e uma mistura, em diferentes proporções, de sal de ferro e sal de zinco como ativante;

(iii) testar as melhores condições de ativação com sal de ferro encontradas no item (i), utilizando como material precursor a casca de coco e a madeira de pinus;

(iv) testar os carvões como adsorventes de poluentes em meio aquoso, empregando o corante orgânico azul de metileno como molécula modelo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Carvão ativado

A utilização de carvão remete a tempos remotos, sendo impossível determinar exatamente sua origem. Antes de utilizar o que chamamos hoje de carvão ativado (que tem uma estrutura porosa altamente desenvolvida), carvão vegetal, carvão ou simplesmente uma parte desvolatilizada de materiais carbonáceos, já era utilizado como adsorvente (Bandosz, 2006).

Carvão ativado (CA) é um material carbonáceo poroso que apresenta forma microcristalina, não grafitica, que sofreu processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta porosidade interna comparável a de uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. A maioria dos autores define que a estrutura de um carvão ativado pode ser representada como lâminas de anéis aromáticos, com espaços entre as mesmas, que são poros formados durante o processo de produção. Possuem pequena quantidade de heteroátomos ligados aos átomos de carbono, como hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio, bem como vários outros compostos, originados dos materiais utilizados em sua produção ou gerados em sua manufatura (Claudino, 2003; Mackay et al., 1982).

O CA é caracterizado por possuir elevada área superficial, alta porosidade, características químicas de superfície variáveis (presença de diferentes grupos funcionais, principalmente oxigenados) com elevado grau de reatividade. Essas características fazem do CA um material muito utilizado em diversas aplicações medicinais, industriais e ambientais, como processos de purificação, recuperação de produtos químicos, remoção de compostos orgânicos e metais, suporte de catalisadores, etc. (Dias et al., 2007).

Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa entre eles varia consideravelmente, dependendo do precursor e do processo de fabricação utilizado. Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, os carvões são classificados em:

- microporosos: com poros até 20 Å;
- mesoporosos: com poros de 20 a 500 Å;
- macroporosos: com poros acima de 500 Å.

Inseridos na classificação de microporos, têm-se os ultramicroporos, que são aqueles com diâmetro menor que 10 Å. A caracterização do tamanho dos poros presentes nos carvões é de grande importância, pois este é um dos fatores que determinam o desempenho e a aplicação desses materiais.

Segundo dados da balança comercial, fornecidos pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - MDIC (Figura 1), o Brasil é deficitário na produção de carvão ativado, ou seja, a produção nacional é insuficiente frente às necessidades do mercado brasileiro.

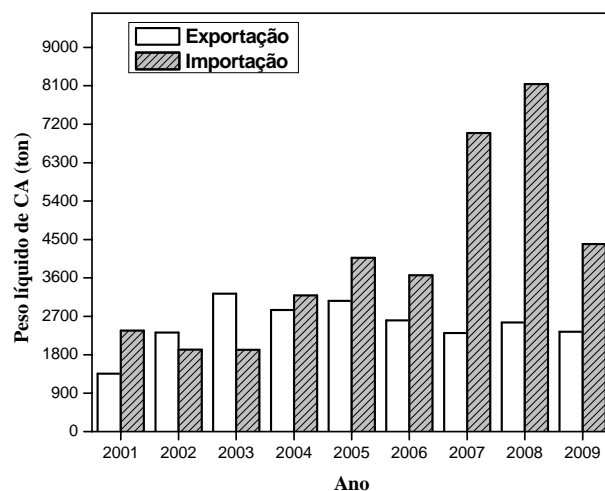


FIGURA 1 Balança comercial de carvão ativado. Fonte: MDIC, *Aliceweb*.

Só no ano de 2009 (Figura 1), o Brasil importou aproximadamente 8.160 toneladas e exportou 4.380 toneladas, mostrando que possui um grande mercado consumidor que necessita de grandes quantidades de CA para suprir suas demandas. Destaca-se ainda que o material exportado retorna ao Brasil com qualidade superior e valor agregado, contribuindo para descontrolar a balança comercial. Por isso, a importância de pesquisas relacionadas a esse material, a fim de obter carvões mais baratos, em grande escala e também de melhor qualidade, que possam atender tanto ao mercado nacional quanto ao internacional.

2.1.1 Processos de obtenção de carvão ativado

A manufatura de CA envolve, basicamente, duas etapas: a pirólise de materiais carbonáceos, em atmosfera inerte, e a ativação dos produtos após o processo de carbonização. A pirólise, ou carbonização, consiste na decomposição térmica do precursor em atmosfera inerte. É uma etapa de preparação do material na qual se removem componentes voláteis e ou elementos que não constituem diretamente o arranjo carbônico, produzindo uma

massa carbônica fixa e uma estrutura porosa rudimentar que favorece a posterior ativação. A ativação consiste em submeter o material a reações secundárias, visando ao aumento da área superficial. O processo de ativação será, então, responsável pelo aumento do diâmetro dos poros menores e desobstrução e criação de novos poros nos materiais (Rodriguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998).

O processo de ativação pode ser químico ou físico. A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes, como ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potássio (KOH) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$), sobre o precursor ainda não carbonizado, com posterior carbonização e ativação. Em seguida, o reagente químico é removido por extração (reação com ácidos no caso do $ZnCl_2$ e neutralização no caso do H_3PO_4), expondo a estrutura porosa do CA (Khalili et al., 2000). As etapas descritas acima para o processo de ativação química são ilustradas na Figura 2.



FIGURA 2 Esquema demonstrativo de como ocorre a ativação química.

Na ativação química ocorre a desidratação do material celulósico durante a pirólise, que resulta na carbonização e na aromatização do esqueleto carbônico, bem como na criação da estrutura porosa. Todos os agentes químicos são desidratantes e inibem a formação de alcatrão (Dabrowski et al., 2005). O rendimento do processo é relativamente grande, podendo exceder o da ativação

física em até 30% em massa, além de gerar bom desenvolvimento da estrutura porosa (Lozano-Castelló et al., 2007).

A ativação física consiste na gaseificação do material previamente carbonizado pela oxidação com vapor d'água, dióxido de carbono, ar ou qualquer mistura desses gases, em uma faixa de temperatura entre 800°C e 1.100°C. Durante a ativação, ocorre uma reação entre o gás e os átomos de carbono mais reativos (insaturados), eliminando-os como CO (Wigmans, 1989). A perda seletiva de carbono (Equações 1, 2 e 3) produz um alargamento da porosidade, de forma que os microporos do material carbonizado sejam acessíveis às substâncias. Nesse caso, o volume dos poros aumenta quanto mais se prolongue a ativação (Rodriguez-Reinoso & Molina-Sabio, 2004).



Na Figura 3 é apresentado um esquema de diferenciação entre os dois processos de preparação.

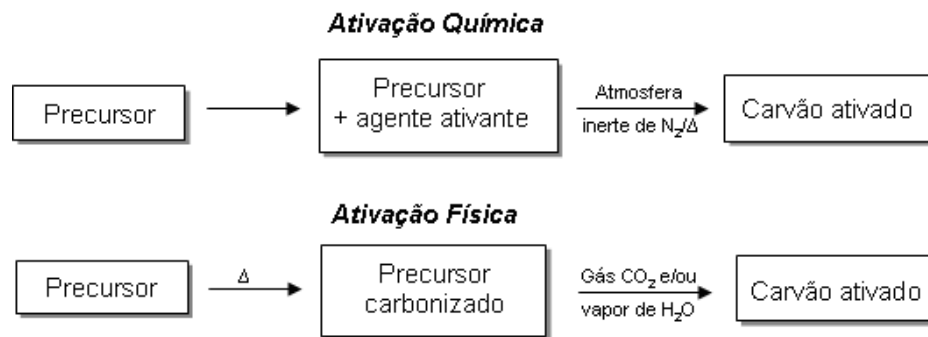


FIGURA 3 Esquema diferenciando os processos de ativação química e física.

2.1.2 Características químicas superficiais

Um fator muito importante que deve ser considerado na avaliação de um CA é a sua superfície química, que tem papel fundamental na capacidade de adsorção (Moreno-Piraján, 2007). Diversos heteroátomos fazem parte dos grupos superficiais presentes no CA, 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.

A presença desses heteroátomos na superfície do carvão ativado pode estar relacionada ao precursor utilizado, ao método de ativação ou à introdução artificial posterior ao processo de fabricação. Nos planos basais da estrutura encontram-se átomos de carbono insaturados, formando sítios que estão associados a altas concentrações de pares de elétrons e exercem papel significativo na quimissorção do oxigênio. Quando as moléculas de oxigênio são introduzidas na superfície de um carvão, podem ser adsorvidas fisicamente (reversível) ou quimicamente (irreversível) pela superfície. A forma de ligação depende, geralmente, da temperatura. Se a temperatura for aumentada, a quimissorção de oxigênio aumenta, as moléculas se dissociam em átomos que reagem quimicamente com os átomos de carbono, formando os grupos de oxigênio da superfície (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998).

Os mais importantes tipos de grupos funcionais que podem estar presentes na superfície de um CA são apresentados na Figura 4.

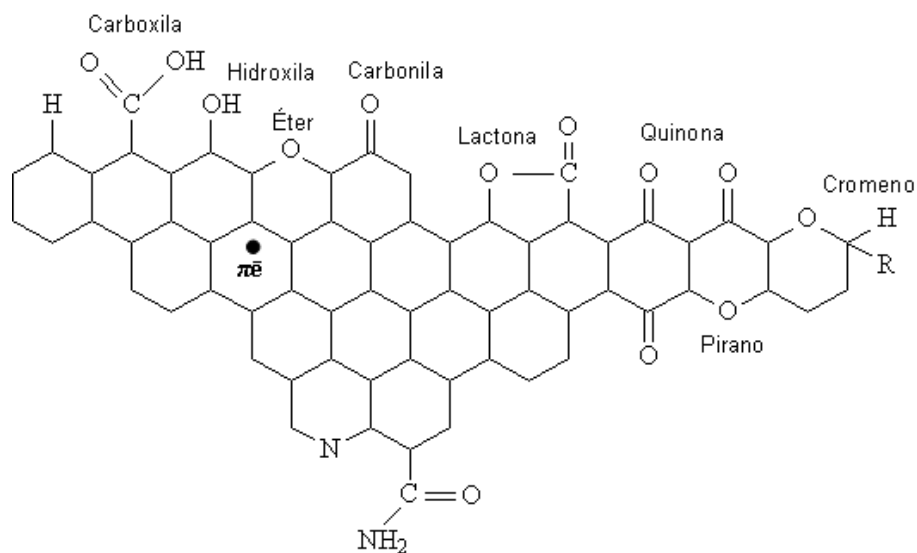


FIGURA 4 Grupos funcionais que podem ser encontrados na superfície de um carvão ativado (Bandosz, 2006).

A presença ou a ausência desses grupos na superfície podem ter grande interferência na interação dos carvões com diferentes adsorbatos, ou seja, carvões com a mesma área superficial, mas preparados mediante métodos diferentes, podem apresentar características adsorventes totalmente diferentes.

Segundo Bandosz (2006), existem dois principais efeitos, a modificação do caráter hidrofílico/hidrofóbico do CA e o caráter ácido/básico do mesmo. Os carvões, em geral, são hidrofóbicos, entretanto, a presença de alguns grupos polares na sua superfície pode diminuir sua hidrofobicidade, determinando sua aplicação. Outro importante efeito dos grupos superficiais está na influência da acidez e basicidade do carvão. Os carvões são anfóteros por natureza, ou seja, sítios ácidos e básicos coexistem em sua superfície. Porém, a presença de grupos, como carboxilas, lactonas e fenóis, lhe confere um caráter ácido e

funções como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas, é responsável pelas propriedades básicas na superfície do carvão (Ramóm et al., 1999).

2.1.3 Precursores

Características dos carvões, como área superficial, porosidade e grupos superficiais, dependem de fatores como material precursor utilizado, método de ativação (química ou física), ativante utilizado e parâmetros como tempo e temperatura de ativação (Soares, 2001).

Os materiais utilizados como precursores na produção de carvões ativados são, fundamentalmente: materiais lignocelulósicos (madeira e subprodutos agrícola), carvão betuminoso, turfa, coque, piche (derivado de petróleo) e materiais poliméricos (resinas fenol-formaldeído e PVC). A maioria dos carvões ativados industriais utiliza como precursores carvões betuminosos e materiais lignocelulósicos (Alcañiz-Monge & Illán-Gómez, 2008). Nos últimos anos, muitos trabalhos têm relatado a manufatura de CA, usando resíduos da agricultura, como caroço de azeitona, casca de arroz e casca de coco, dentre outros (Guo & Rockstraw, 2006; Armesto et al., 2002).

A escolha de um precursor deve basear-se nos seguintes critérios:

- baixo teor de componentes inorgânicos;
- disponibilidade e baixo custo;
- não sofrer degradação durante o armazenamento;
- facilidade na ativação (alguns precursores ativam mais facilmente em relação a outros, como a madeira em relação ao coque);
- que conduza a bons adsorventes.

A partir da análise desses critérios para a escolha de um melhor precursor, o presente trabalho teria como objetivo avaliar a casca de café para a produção de diferentes carvões ativados. Este material lignocelulósico é um resíduo agroindustrial gerado da colheita e do beneficiamento dos grãos de café,

de grande disponibilidade na região. Além da casca de café, o trabalho também fez uso da casca de coco de dendê e da serragem da madeira de pinus para a produção de CA.

2.1.4 Aplicações

A primeira aplicação do carvão ativado no setor industrial ocorreu na Inglaterra, em 1794, quando este foi utilizado como agente descolorante na produção industrial de açúcar. Esse evento marcou o início da pesquisa com CA em fase líquida (Bandosz, 2006).

A produção e a utilização de CA têm aumentado a cada ano, principalmente na segunda metade do século XX, devido às legislações ambientais mais rigorosas, no que se refere aos recursos hídricos, à obtenção de gases mais puros e à valorização econômica da recuperação de produtos químicos.

Atualmente, os CAs têm inúmeras aplicações. Segundo Cendofant (2005), as principais podem ser assim enumeradas:

- tratamento de água: por apresentar alta capacidade de adsorção de compostos orgânicos, como detergentes, pesticidas, hidrocarbonetos poliaromáticos e traços de metais que conferem cor e odor à água;
- descolorante: utilizado na remoção de hidroximetilfurfuro do açúcar, Também é utilizado na indústria alimentícia em geral;
- recuperação de solventes: utilizado como adsorvente de vapores orgânicos liberados em vários segmentos industriais, como tintas, adesivos, polímeros e explosivos;
- filtros de proteção: utilizados em áreas industrial, nuclear e militar. Isso porque apresenta grande capacidade de adsorção de compostos de

grande periculosidade, como cianeto de hidrogênio, sulfeto de hidrogênio e arsênio;

- adsorção e purificação de gases: a purificação de gases pode ser feita com carvão ativado, utilizado como adsorvente de mercúrio, condicionadores de ar, dentre outros;
- suporte de catalisadores: muito utilizado devido à sua área específica elevada, à estabilidade térmica e às propriedades mecânicas, além de proporcionar grande dispersão da fase ativa, devido à sua estrutura porosa, como também a alta perda de atividade.

2.2 Resíduos da agroindústria - casca de café

Carvões ativados são eficientes adsorventes que podem remover poluentes em fase aquosa. Entretanto, sua aplicação em alta escala é limitada pelo alto custo de produção. Uma das formas de diminuir o custo de produção é a utilização de precursores de fontes renováveis e de baixo custo. Nos últimos anos, devido ao desenvolvimento da agroindústria, houve um aumento dos problemas ambientais causados pela grande quantidade de resíduos gerada no setor.

Um dos produtos agrícolas brasileiros gerador de grande carga poluidora é o café, não só pela grande produção anual no país, mas também pela pequena fração do fruto que é utilizada como produto final. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB, a estimativa de produção de café, para o ano de 2010, no Brasil, é de 44 milhões de sacas de café de 60 kg. Segundo Carvalho (1992), a relação entre a obtenção do grão beneficiado e o resíduo é de 1:1, ou seja, só no ano de 2010, serão produzidos aproximadamente 44 milhões de sacas de resíduos de café, o que mostra a dimensão do problema gerado.

A casca de café é utilizada como adubo orgânico por alguns produtores na própria lavoura ou em outros cultivos, como complemento de ração animal,

como combustível, entre outras aplicações (Barcelos, 1992; Claude, 1979). Porém, além de serem ricos em nutrientes e compostos orgânicos, esses resíduos são constituídos por alguns compostos, como cafeína e taninos, que, em altas concentrações, podem ser tóxicos (Pandey et al., 2000). Apesar de todas as aplicações que têm sido dadas aos resíduos gerados na produção de café, uma grande parte desses ainda é desprezada. Dessa forma, deve-se aliar a crescente preocupação com os problemas ambientais, que tem levado a um aumento do interesse sobre a destinação desses resíduos gerados, e a busca pelo desenvolvimento de novos produtos, como CA, a partir de diferentes matérias-primas, objetivando equilibrar a relação custo-benefício.

Como demonstrado em estudos feitos por Mozammel et al. (2002), Hu & Srinivasan (1999) e Tseng et al. (2003), além da casca de café, outros resíduos orgânicos, como a casca de coco e a madeira de pinus, também podem ser utilizados para a produção de carvão ativado.

2.3 Adsorção

Adsorção é um fenômeno físico-químico em que uma espécie química (o adsorbato) se fixa na superfície de outra espécie química, denominada adsorvente (Atkins, 1999). A adsorção é, geralmente, utilizada na remoção de compostos orgânicos, como pesticidas, herbicidas e metais pesados entre outros compostos presentes em diversos tipos de efluentes, cuja remoção se torna difícil ou impossível por processos de tratamentos convencionais.

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas (adsorbato) e o adsorvente, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física ou fisiossorção e adsorção química ou quimissorção (Ciola, 1981). Quando a adsorção ocorre por forças físicas relativamente fracas, como as de Van der Waals, a adsorção é denominada física e a molécula adsorvida é

facilmente liberada da superfície adsorvente, processo denominado dessorção (Alves, 2007). A dessorção pode ser feita pelo aumento da temperatura ou pela diminuição da pressão. Na adsorção física, nenhuma ligação é quebrada ou formada e a natureza química do adsorbato é, portanto, inalterada. Em contraste ao fenômeno de fisissorção está a quimissorção, que é resultado da interação química entre moléculas de adsorbato existentes na superfície do sólido adsorvente. Fortes forças estão envolvidas e, em muitos casos, a adsorção é irreversível, dificultando a separação do adsorbato (Foust et al., 1982). Desse modo, a adsorção química envolve o compartilhamento e a transferência de elétrons entre adsorbato e adsorvente, ou seja, ocorre uma reação entre as duas fases, sendo formado um novo composto na superfície do sólido.

A capacidade de adsorção de um material pode ser avaliada quantitativamente por meio das isotermas, as quais mostram a relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração de adsorbato acumulada nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (Lopes et al., 2002). Assim, as isotermas podem ser representadas por expressões matemáticas que relacionam a quantidade adsorvida em função da pressão ou da concentração, em uma determinada temperatura. O formato dessas isotermas está relacionado com a porosidade do sólido adsorvente. Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC* (1982), os formatos de isotermas podem ser resumidos em seis tipos, os quais são apresentados na Figura 5.

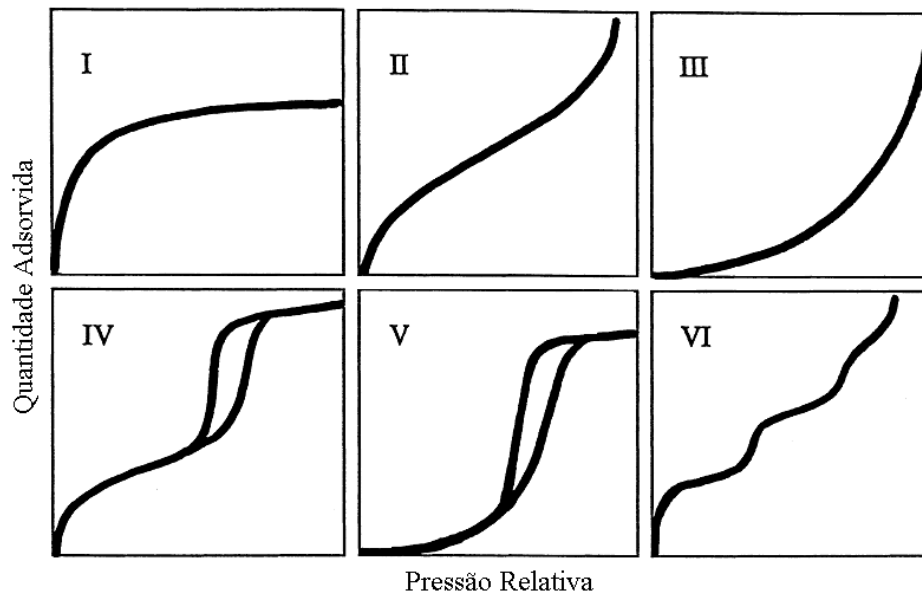


FIGURA 5 Principais tipos de isothermas (IUPAC, 1982).

A isoterma do Tipo I é característica de sólidos microporosos e ocorre em baixas pressões. As isothermas do Tipo II e IV são típicas de sólidos macroporosos ou não porosos e de sólidos mesoporosos, respectivamente. As isothermas do tipo III e V são características de sistemas nos quais as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido, ou seja, interação adsorbato-adsorvente fraca. Já a isoterma do tipo VI é obtida pela adsorção de um gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme (Bandosz , 2006).

A adsorção é um fenômeno complexo que depende das características físicas e químicas dos adsorbatos e adsorventes. O carvão ativado é um dos materiais largamente estudados e utilizados nesse processo. Quando se utiliza esse material, os principais fatores que afetam o processo de adsorção são área

superficial, estrutura dos poros e as características químicas de superfície (presença de grupos funcionais).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos carvões ativados utilizando a casca de café como material precursor

3.1.1 Coleta do resíduo

O resíduo sólido do fruto do cafeeiro (casca) foi coletado na fazenda experimental da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais - EPAMIG, localizada no município de Machado, MG. A casca coletada foi obtida pelo processamento dos grãos por via úmida.

3.1.2 Preparação dos carvões ativados

Nesta primeira etapa do trabalho, foram preparados três grupos de carvões ativados, com o objetivo de otimizar as condições de preparação: (i) variou-se a temperatura de ativação e fixou-se o tempo de ativação em 3 horas e a proporção de casca:sal de ferro em 1:1; (ii) utilizou-se a melhor temperatura determinada anteriormente, fixou-se o tempo em 3 horas e variou-se a proporção de casca:sal; (iii) utilizou-se a melhor temperatura e proporção encontradas e variou-se o tempo de ativação (Tabela 1).

TABELA 1 Sequência de preparação dos carvões em diferentes condições

Grupo (i)		
		Nomenclatura
<i>Temperatura de ativação</i>	200°C	CA casca-Fe 200
	280°C	CA casca-Fe 280
	400°C	CA casca-Fe 400
<i>Relação precursor/sal</i>		1:1
<i>Tempo de ativação</i>		3h
Grupo (ii)		
		Nomenclatura
<i>Relação precursor/sal</i>	1:1	CA casca-Fe 1:1
	1:2	CA casca-Fe 1:2
	2:1	CA casca-Fe 2:1
<i>Temperatura de ativação</i>		280°C
<i>Tempo de ativação</i>		3h
Grupo (iii)		
		Nomenclatura
<i>Tempo de ativação</i>	1,5h	CA casca-Fe 1,5
	3h	CA casca-Fe 3
	5h	CA casca-Fe 5
<i>Relação precursor/sal</i>		1:1
<i>Temperatura de ativação</i>		280°C

Para todos os carvões preparados, a casca foi seca em estufa (DeLeo), a 110°C por, 24 horas, em seguida tratada com FeCl₃.6.H₂O (via úmida) nas devidas proporções em massa, levado à estufa, a 110°C, por 12 horas e pirolisada em forno tubular (Lindberg Blue), sob fluxo de N₂ (100 mL min⁻¹),

nos devidos tempos e temperaturas de ativação. Na Figura 6 é apresentado o esquema de pirólise e ativação dos CAs.

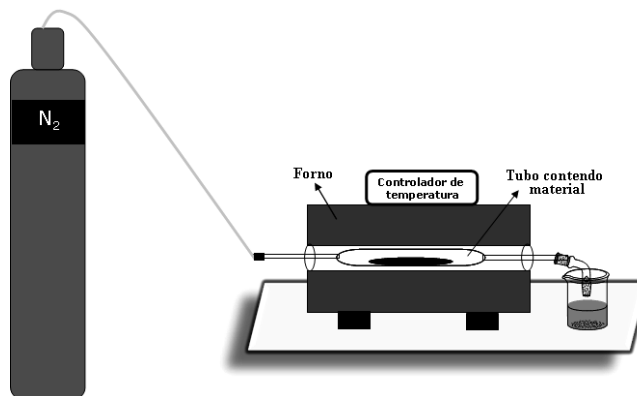


FIGURA 6 Esquema da montagem utilizada na pirólise e ativação dos carvões.

Os materiais preparados em diferentes temperaturas foram denominados CA-Fe 200, CA-Fe 280 e CA-Fe 400. Os preparados em diferentes relações de sal de ferro e casca foram denominados CA casca-Fe 1:2, CA casca-Fe 1:1 e CA casca-Fe 2:1. Já os carvões preparados em diferentes tempos de ativação foram denominados CA-Fe 1,5; CA-Fe 3 e CA-Fe 5. Na Tabela 1 é apresentada a sequência de preparação dos carvões.

Além da preparação de carvão ativado em diferentes temperaturas, proporções e tempo de ativação, em uma segunda etapa também foram preparados materiais utilizando como agente ativante uma mistura de dois sais, o sal de zinco, largamente utilizado, e o sal de ferro, ativante proposto neste trabalho. O mesmo procedimento foi utilizado para a preparação desses carvões ativados com a mistura $ZnCl_2$ e $FeCl_3$, sendo a temperatura de pirólise utilizada de $500^{\circ}C$ e o tempo de ativação de 3 horas. Variou-se a relação massa de

precursor (casca), sal de ferro e sal de zinco (obedecendo a essa sequência), nas seguintes proporções: 1:0,5:0,5 (CA 1:0,5:0,5); 1:1:0,5 (CA 1:1:0,5) ; 1:2:0,5 (CA 1:2:0,5).

Para fins comparativos, também foi produzido e caracterizado um carvão ativado da casca de café utilizando como ativante somente o sal de zinco na proporção 1:1 em massa com temperatura e tempo de ativação de 500°C e 3 horas, respectivamente. Esse material foi denominado de CA Zn.

3.2 Preparação dos carvões ativados utilizando como materiais precursores a casca de coco e a madeira de pinus

3.2.1 Obtenção dos precursores

Os precursores utilizados para a preparação dos carvões foram fornecidos pelas empresas Pelegrini Carbon – Comércio e Serviços Ltda. e Alphacarbo Industrial Ltda., sendo o primeiro a casca de coco dendê e o segundo, madeira de pinus.

3.2.2 Preparação dos carvões ativados

Primeiramente, os materiais precursores, casca de coco e madeira de pinus, foram moídos e peneirados. Em seguida, foram tratados com FeCl_3 (via úmida) na proporção 1:1 em massa, levados à estufa a 110°C por 12 horas e pirolisados em forno tubular (Lindberg Blue), sob fluxo de N_2 (100 mL min^{-1}), a 280°C, por 3 horas. Após ativação, o excesso de FeCl_3 foi removido com solução 1:1 em volume de ácido clorídrico e o material lavado com água destilada até neutralização do pH, obtendo-se o “CA pinus-Fe” e “CA coco-Fe”.

O mesmo procedimento foi utilizado na preparação de carvões ativados com ZnCl_2 , diferenciando somente na temperatura de pirólise, que foi de 500°C. Os materiais obtidos foram denominados de “CA pinus-Zn” e “CA coco-Zn”.

3.3 Caracterizações dos carvões ativados

3.3.1 Propriedades texturais e espectroscopia Mössbauer

Com o objetivo de determinar as áreas superficiais específicas, os carvões preparados foram caracterizados por adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, utilizando o instrumento AUTOSORB-1 da Quantachrome. A adsorção de N₂ foi analisada por meio da equação de Brunauer-Emmett-Teller (1938) (BET) e as distribuições de poros foram determinadas utilizando-se a teoria de densidade funcional (DFT). As análises foram realizadas no Laboratório de Física da Universidade de San Luis, em San Luis, Argentina e também no Laboratório de Química Inorgânica da Universidade de Alicante, em Alicante, Espanha.

Os espectros Mössbauer foram obtidos em um espectrômetro CMTE modelo MA250, com uma fonte ⁵⁷Co/Rh na temperatura do ambiente e as análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

3.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os grupos superficiais foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um aparelho Digilab Excalibur- FTS 3000, com faixa espectral de 4.000 a 400 cm⁻¹.

3.3.3 Análise termogravimétrica (TG)

Na análise termogravimétrica, uma determinada quantidade de amostra é carbonizada numa faixa de temperatura pré-determinada e o peso dessa amostra é controlado por uma balança, sendo assim registrada a perda de massa em função do aumento da temperatura. As análises termogravimétricas (SDT simultâneas TGA-DTA modelo TG Shimadzu MOD 8065 D1) foram efetuadas em atmosfera de ar com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

3.3.4 Análise elementar (CH)

Análises de carbono elementar e hidrogênio (CHN 500A Shimadzu) foram realizadas para verificar os teores desses elementos na composição final dos materiais.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais foi estudada por análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um equipamento LEO EVO 40XVP, empregando tensão 25 kV. As amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio, utilizando-se fita de carbono dupla face e, em seguida, cobertas com uma fina camada de ouro em evaporador (Balzers SCD 050).

3.3.6 Determinação do número de iodo

As amostras estudadas foram caracterizadas por medidas do número de iodo (mg g^{-1}), segundo metodologia proposta por *Coseil Européen dès Fédérations de l'Industri Chimique* - CEFIC (1986). A metodologia se resume em colocar determinada massa de CA em contato com uma solução padronizada de iodo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após o equilíbrio, o iodo remanescente no sobrenadante é filtrado e titulado com uma solução de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O número de iodo é expresso em quantidade de iodo adsorvido por grama de carvão (mg g^{-1}).

3.3.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raio X

A análise dos grupos oxigenados superficiais por espectroscopia fotoeletrônica de raio X (*X ray photoelectron spectroscopy* ou XPS) foi feita utilizando-se um aparelho XSAM 800 cpi equipado com ânodo de magnésio (radiação $\text{Mg K}_\alpha = 1256.6 \text{ eV}$) e analisador esférico a 15 KV e 15 mA.

3.3.8 Titulação potenciométrica

Os grupos superficiais também foram caracterizados por titulação potenciométrica, a qual foi realizada segundo metodologia proposta por Gorgulho et al. (2008). As titulações foram realizadas em triplicata, com três diferentes massas: 25, 50 e 100 mg. As massas de carvão foram adicionadas na célula eletroquímica com 20 mL de HCl ($0,0895 \text{ mol L}^{-1}$), sob atmosfera de N_2 e força iônica ajustada para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (valor previamente otimizado) com KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) para um volume total de 25 mL. O pH foi monitorado até que o equilíbrio fosse atingido e a titulação foi iniciada com NaOH (Merck, $0,108 \text{ mol L}^{-1}$). A calibração foi realizada utilizando-se eletrodo de vidro em termos de concentração de íon hidrogênio e repetida para cada procedimento da titulação. O experimento foi realizado com um sistema automático de microbureta Titroline Alpha (Schott SA) em interface com um microcomputador. As titulações foram realizadas com injeções de 0,0100 mL, em intervalos de 100 segundos. Todas as soluções foram preparadas com água degaseificada, preparada por ebulição e resfriamento MilliQ (resistividade $>18 \text{ cm MX}$), sob um fluxo de N_2 .

3.3.9 Teste de adsorção de metano

A adsorção de metano foi realizada à temperatura ambiente, utilizando-se um instrumento HPA-100 volumétrico (VTI Corporation EUA), em um intervalo de pressão de 1 a 100 bar. As amostras de carvões ativados foram previamente degaseificadas a 250°C , sob vácuo. As análises foram realizadas no Laboratório de Física da Universidade de San Luis, em San Luis, Argentina.

3.3.10 Teste de adsorção de azul de metileno

O composto utilizado como molécula poluente modelo foi o corante orgânico azul de metileno (Figura 9). O teste de capacidade de adsorção foi feito

em bateladas, a partir de soluções do corante, nas concentrações de 25, 50, 100, 250, 500 mg L⁻¹. O experimento foi realizado na temperatura ambiente (25±1°C) e pH natural da solução (5,7±0,3). Para a obtenção da isoterma de adsorção, as soluções (10 mL) foram deixadas em contato com os materiais adsorventes (10 mg) por um período de 24 horas e, em seguida, centrifugadas (Sigma-3K30), com rotação de 10.000 rpm, por 15 minutos. Os sobrenadantes recolhidos foram analisados por espectroscopia UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), no comprimento de onda 645 nm.

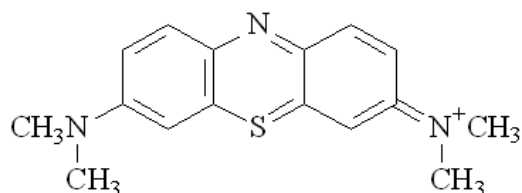


FIGURA 7 Estrutura da molécula modelo azul de metileno.

A quantidade adsorvida de corante pelos materiais (q_{eq}) foi calculada utilizando-se a Equação 4.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) v}{m} \quad \text{Equação 4}$$

em que C_0 é a concentração inicial do adsorbato, C_{eq} é a concentração de equilíbrio da solução, v é o volume da solução e m é a massa do adsorvente.

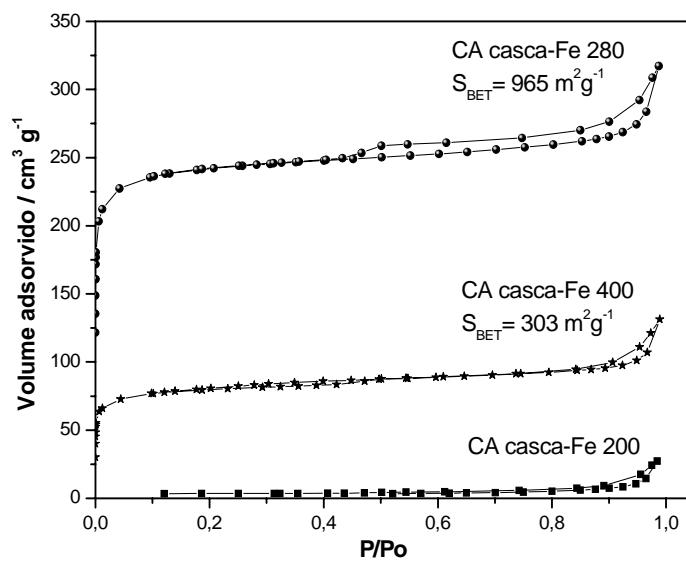
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Carvão ativado preparado empregando cloreto férrico como agente ativante: variação da temperatura de ativação

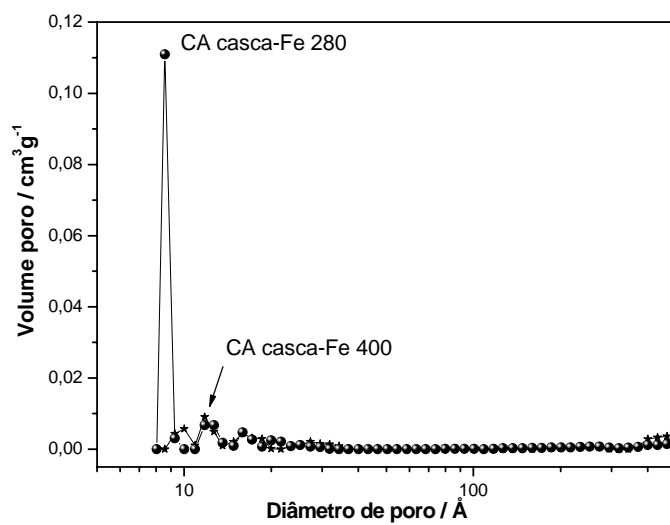
Existem, na literatura, apenas alguns trabalhos empregando sais de ferro como agentes ativantes. Nos trabalhos encontrados, o sal de ferro é utilizado em conjunto com outros agentes ativantes (Seredych et al., 2008). Desse modo, uma caracterização detalhada do processo de ativação dos materiais obtidos apresenta-se como um interessante tema de estudo. Os efeitos de alguns parâmetros (temperatura e tempo de ativação, e relação precursor:ativante) sobre a preparação de carvão ativado foram estudados para otimização dos mesmos.

4.1.1 Propriedade textural e espectroscopia Mössbauer

Na Figura 8 estão representadas as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (8a) e a distribuição de poros (8b) dos CAs obtidos da casca do café e cloreto férrico em diferentes temperaturas, na proporção 1:1 em massa.



(a)



(b)

FIGURA 8 Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 (a) e distribuição de poros (b) dos carvões preparados.

A partir das isotermas apresentadas na Figura 8a, pode-se observar que o agente ativante utilizado mostrou-se eficiente na obtenção de um carvão ativado com elevada área superficial específica, $965 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, na temperatura de 280°C . Já a 200°C , observa-se que o material não sofreu ativação, sugerido pela baixa capacidade de adsorção de N_2 , provavelmente devido à baixa temperatura utilizada. Na temperatura de ativação de 400°C , obteve-se um material de relativa baixa área superficial, correspondente a $303 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Isso pode ter ocorrido devido à evaporação de parte do ativante, não permitindo sua atuação efetiva no processo de ativação, uma vez que o cloreto férrico sofre volatilização entre $280^\circ\text{-}285^\circ\text{C}$ (Weast, 1971).

A análise da distribuição de poros (Figura 8b) mostra que o CA casca-Fe 280 apresenta grande quantidade de microporos (diâmetro $<20\text{Å}$) e que o CA casca-Fe 400 também apresenta microporos, porém, em uma quantidade expressivamente menor. Esses resultados mostram que a temperatura de ativação influenciou a formação dos poros e, conseqüentemente, a área superficial dos materiais. É interessante observar, ainda, que a maior parte da adsorção de N_2 ocorre em poros entre $8\text{-}9 \text{ Å}$, mostrando que a ativação com o sal de ferro produziu carvões com poros menores e mais uniformes, quando comparado com os materiais obtidos por ativação com ZnCl_2 a 500°C , em diferentes trabalhos (Khalili et al., 2000; Boonamnuayvitay et al., 2004; Azevedo et al., 2007).

A presença de ferro depois do processo de ativação foi avaliada por espectroscopia Mössbauer e os resultados estão demonstrados na Figura 9. É interessante observar que a espécie de ferro formada durante o processo de ativação é completamente removida após tratamento com solução de HCl (Figura 9a). Nenhuma linha de ressonância foi observada no espectro Mössbauer. A remoção da espécie ferro é importante para a desobstrução dos poros e, conseqüentemente, o aumento da capacidade de adsorção do carvão.

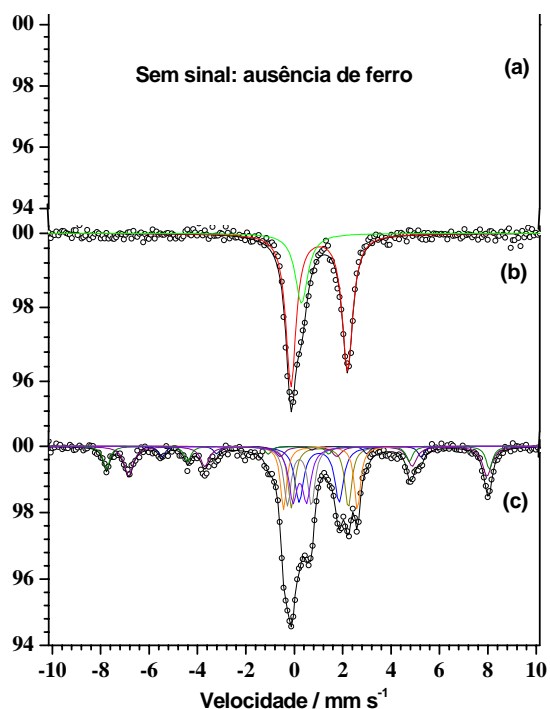
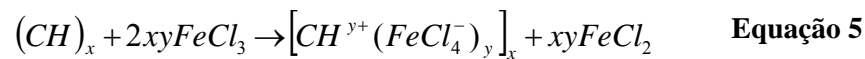


FIGURA 9 Mössbauer à temperatura ambiente para a casca de café com FeCl_3 tratado a $110^\circ\text{C}/24$ horas (a) depois da pirólise e depois do tratamento com solução de HCl , (b) antes da pirólise e sem tratamento com HCl e (c) depois da pirólise e sem o tratamento com HCl .

Antes da pirólise a 280°C (obtenção do carvão ativado), o material precursor (casca de café) impregnado com o agente ativante foi seco por 24 horas, a 110°C . O espectro Mössbauer desse material (Figura 9 b) mostra um duplete de alto-spin Fe^{2+} relativo a $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e um singleto com deslocamento isomérico menor que no cloreto férrico ($\delta = 0,44 \text{ mm s}^{-1}$), correspondendo a espécies $[\text{CH}^{y+}(\text{FeCl}_4^-)_y]_x$ formadas devido à reação de transferência de carga, de acordo com a Equação 5.



Os resultados sugerem que há formação de cloreto ferroso com o pré-tratamento a 110°C a partir do cloreto férrico. Isso indica que o agente ativante, que possivelmente provoca a formação de poros e obtenção do carvão ativado, é o FeCl₂ e não o FeCl₃, impregnado inicialmente.

Após a pirólise a 280°C, antes da lavagem com HCl para a retirada do agente ativante, o espectro Mössbauer (Figura 9 (c)) apresenta resquícios magnéticos, devido à presença de ferro metálico (4,3%) e magnetita (26,8%). A distribuição do desdobramento quadrupolar mostra dois dupletos de Fe³⁺ que correspondem à akaganeita (βFeO(OH, Cl)) e três dupletos alto-spin de Fe²⁺; um duplete com um largo desdobramento quadrupolar (Δ = 3,05 mm s⁻¹), identificado como FeCl₂.4H₂O, um com Δ = 2,29 mm s⁻¹ referente a FeCl₂.2H₂O e deslocamento isomérico (δ = 1,13 mm s⁻¹) típico da fase FeCl₂.H₂O (Schwertmann & Cornell, 2000). Todos os parâmetros Mössbauer são descritos na Tabela 2.

TABELA 2 Parâmetros Mössbauer obtidos dos espectros a 298K (δ = deslocamento isomérico relativo ao α Fe; ε = deslocamento isomérico; B_{hf} = campo hiperfino; Γ = largura à meia altura; AR = área relativa do espectro).

Amostra	^{57}Fe Site	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	$AR/\%$
(b)	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,14(1)	2,34(1)		0,51	77,2(9)
	Fe^{3+}	0,41(1)			0,63	22,8(8)
(c)	Fe^{2+}	1,14(2)	1,66(1)		0,44	15,8(4)
	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,20(1)	2,29(1)		0,35	13,0(4)
	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,19(1)	3,05		0,31	12,9(3)
	$\text{FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$	0,35(1)	0,99(2)		0,36	13,2(9)
	$\text{FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$	0,34(1)	0,53(2)		0,42	14,0(9)
	αFe	0	0	33,2(1)	0,31	4,3(4)
	{Mt}	0,69(1)	-0,03(2)	45,9(1)	0,45	17,3(5)
	[Mt]	0,27(1)	-0,02(1)	49,1(1)	0,32	9,5(5)

4.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Na tentativa de se obter informações sobre os grupos funcionais formados do CA com o processo de pirólise, os materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros de infravermelho dos carvões preparados com FeCl_3 em diferentes temperaturas podem ser observados na Figura 10.

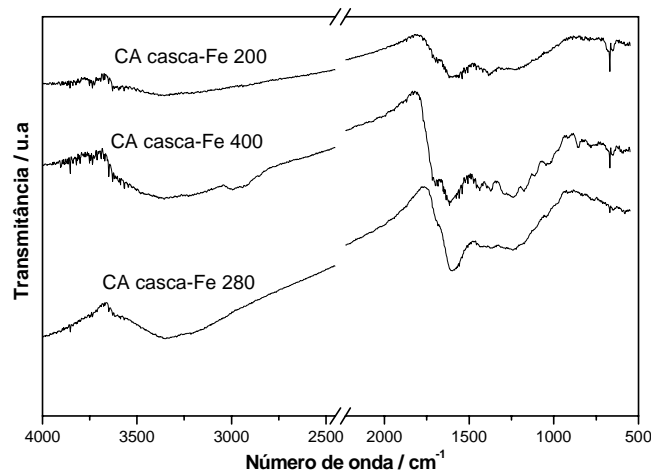


FIGURA 10 Espectros na região do infravermelho dos materiais ativados em diferentes temperaturas.

Os espectros na região do infravermelho para os carvões ativados obtidos nas diferentes temperaturas sugerem a completa carbonização do material pela ausência de bandas características de estiramento C-H em, aproximadamente, 2.900 cm⁻¹. A presença de bandas em, aproximadamente, 1.600 cm⁻¹ pode ser atribuída a vibrações de anéis aromáticos, típicos de material carbonáceo (Gómez-Serrano et al., 1999). Segundo Omar & Moloukhia (2008), os picos próximos a 1.240 cm⁻¹ podem ser atribuídos à ligação C-O de grupos éteres, fenóis e hidroxila presentes na superfície dos carvões.

4.1.3 Análises termogravimétricas (TG)

A TG foi utilizada para monitorar a estabilidade térmica dos materiais após a ativação, além de fornecer informações sobre a quantidade de cinzas. Na Figura 11 observa-se a análise termogravimétrica dos carvões preparados com FeCl₃ em diferentes temperaturas, em atmosfera de ar sintético.

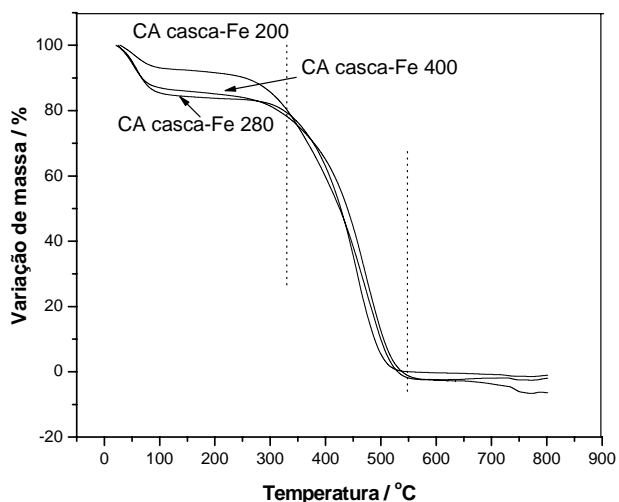


FIGURA 11 Análise termogravimétrica dos carvões preparados em diferentes temperaturas, sob ar atmosférico.

A partir da TG, observa-se uma primeira diminuição de massa abaixo de 100°C, a qual pode ser atribuída à perda de água. Os carvões começaram a apresentar perdas significativas de massa em, aproximadamente, 330°C, com exceção do carvão CA casca-Fe 200, que tem o início da redução de sua massa em, aproximadamente, 295°C. Isso pode ter ocorrido devido à sua menor temperatura de ativação, mostrando que este ainda continha, em sua composição, traços de matéria orgânica do precursor. Apesar dessa diferença relativa no início da perda de massa, os materiais apresentaram estabilidade térmica similar, com temperatura de decomposição entre 330°-550°C. É interessante observar também que ocorreu 100% de perda de massa a partir de 550°C, sugerindo que a formação de cinzas foi insignificante e mostrando que o carvão ativado obtido possui elevado teor de carbono, confirmado, posteriormente, por análise, elementar. Essa é uma característica desejável a um carvão ativado, uma vez que a presença de cinzas compromete sua capacidade

de adsorção pela obstrução dos poros e diminuição de grupos funcionais presentes na superfície.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica empregada para analisar a morfologia dos materiais em estudo. As micrografias apresentadas na Figura 12 são referentes ao precursor (casca de café) puro e dos carvões CA casca-Fe 200, CA casca-Fe 280 e CA casca-Fe 400.

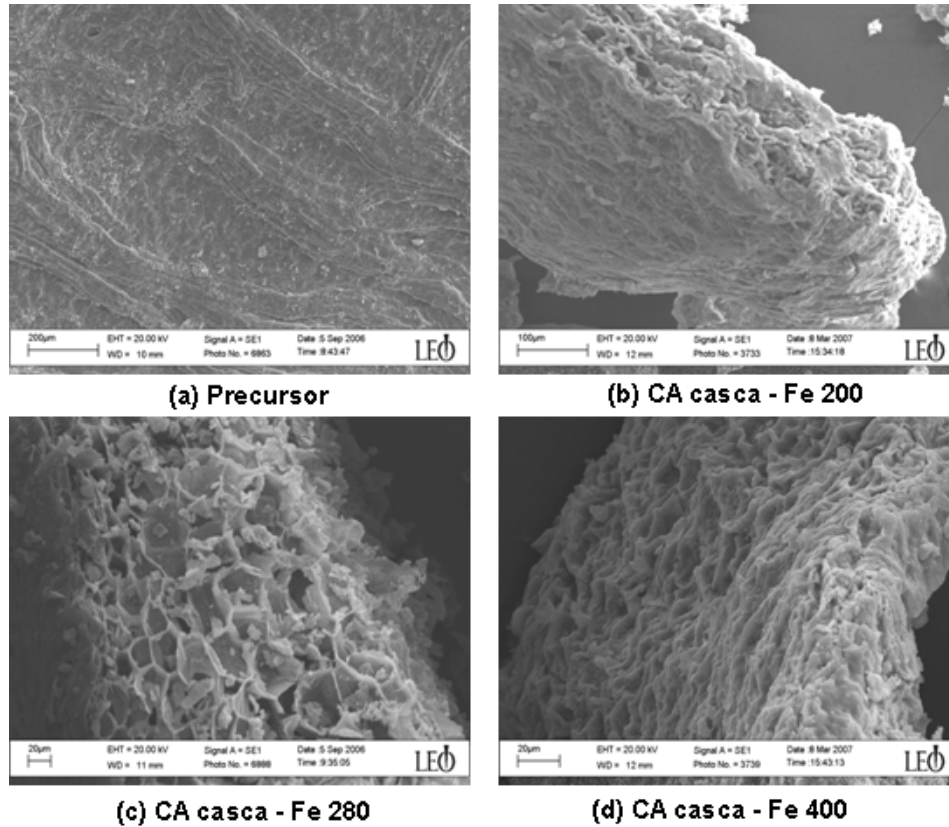


FIGURA 12 Microscopia eletrônica de varredura da casca de café, precursor puro (a) e dos carvões ativados obtidos nas temperaturas de 200° (b), 280° (c) e 400°C (d).

As micrografias permitem observar a formação de materiais com diferentes morfologias utilizando o cloreto férrico como agente ativante, porém, o material ativado a 280°C (Figura 12c) mostra uma estrutura de cavidades mais evidentes, sugerindo o aparecimento da estrutura porosa. Já as micrografias do CA casca-Fe 200 (Figura 12b) e CA casca-Fe 400 (Figura 12d) mostram alterações morfológicas menos pronunciadas, corroborando os dados de adsorção/dessorção de N₂, que apontaram para uma ativação não eficiente nessas condições.

4.1.5 Análise elementar de carbono e hidrogênio

Os resultados da composição elementar do material precursor e dos carvões ativados preparados em diferentes temperaturas estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 Análise elementar de carbono e hidrogênio dos carvões preparados em diferentes temperaturas (resultados em % em massa).

Amostra	C (%)	H (%)	C/H
Casca (precursor)	39	5	7,8
CA casca-Fe 200	61	5	12,2
CA casca-Fe 280	61	4	15,3
CA casca-Fe 400	55	4	13,8

A análise dos resultados apresentados na Tabela 3 revela que o teor de carbono é superior para todos os materiais, quando comparados à casca de café (material precursor). Esse resultado era esperado, como consequência da etapa de pirólise, sugerindo a carbonização e o aumento na aromaticidade dos materiais.

4.1.6 Teste de adsorção de azul de metileno

Visando uma possível aplicação do CA como adsorvente de poluentes orgânicos em meio aquoso, foram realizados testes de adsorção, empregando, como molécula modelo, o corante azul de metileno (AM). As isotermas de adsorção obtidas são apresentadas na Figura 13.

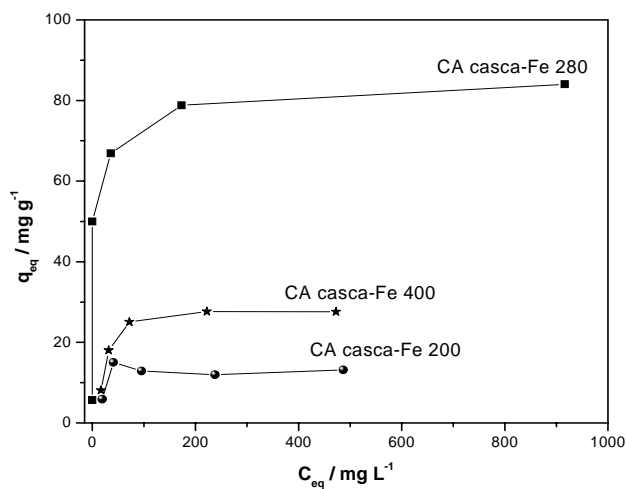


FIGURA 13 Isotermas de adsorção do corante azul de metileno, utilizando como adsorventes os carvões preparados em diferentes temperaturas.

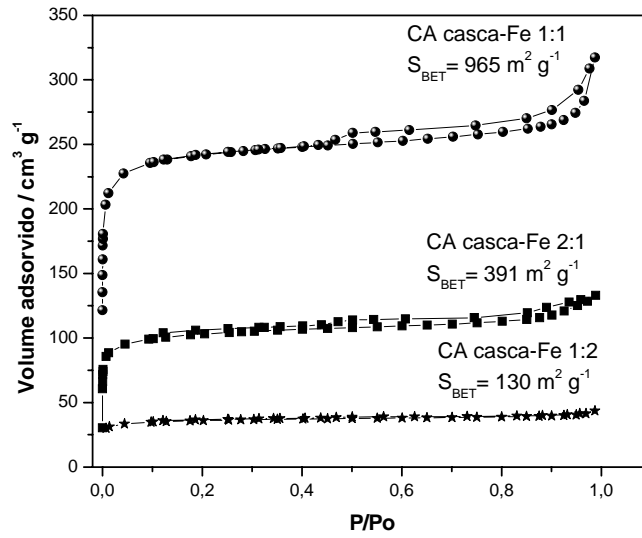
Os valores máximos de adsorção de AM encontrados foram de, aproximadamente, 83, 27 e 14 mg g⁻¹, para os materiais CA casca-Fe 280, CA casca-Fe 400 e CA casca-Fe 200, respectivamente. Apesar da elevada área superficial apresentada para o CA casca-Fe 280 (965 m² g⁻¹), sua capacidade de remoção de AM não é significativa, quando comparada à capacidade de adsorção de um CA comercial, que apresenta capacidade de remoção de, aproximadamente, 150 mg g⁻¹ (Oliveira et al., 2007). A baixa capacidade de remoção do corante AM pode estar relacionada à presença unicamente de microporos nesse material já que, segundo Bestani et al. (2008), a remoção de azul de metileno é favorecida pela presença de mesoporos. Esse resultado pode, ainda, ser justificado pela pouca afinidade química entre a superfície e o adsorbato nas condições de pH e temperatura em que os experimentos foram realizados.

4.2 Carvões ativados preparados empregando cloreto férrico como agente ativante: variação da proporção de precursor e sal de ferro

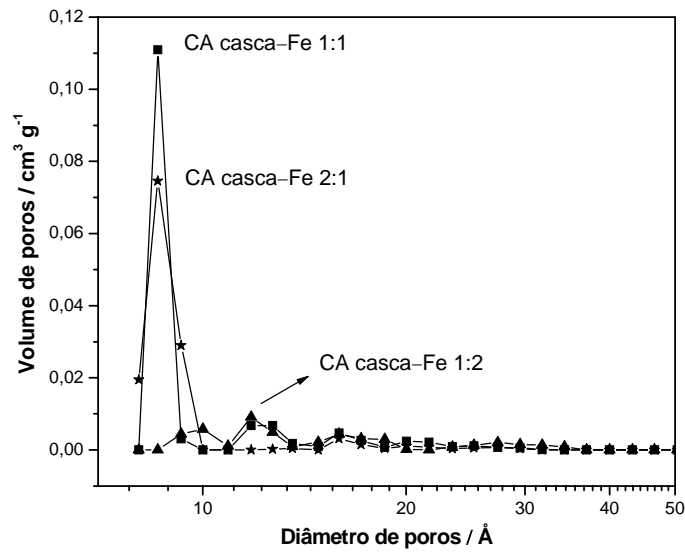
Nesta etapa do trabalho, foram preparados materiais variando-se a proporção de massa de casca e sal de ferro, com tempo e temperatura de pirólise de 3 horas e 280 °C, respectivamente.

4.2.1 Propriedade textural

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K e a distribuição de poros dos carvões ativados obtidos da variação de massa de precursor e sal de ferro são mostradas na Figura 14.



(a)



(b)

FIGURA 14 Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 (a) e distribuição de poros (b) dos carvões preparados utilizando diferentes proporções de massa de precursor e sal de ferro.

A partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (Figura 14a), pode-se observar que o carvão que apresentou maior área superficial foi aquele obtido com massas iguais de precursor e ativante, ou seja, a relação 1:1, com área de $965 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Já os CA casca-Fe 1:2 e CA casca-Fe 2:1 apresentaram áreas superficiais inferiores de 130 e $391 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Os resultados mostram que a quantidade de ativante influenciou o valor da área superficial, mas não o tamanho dos poros, como mostrado na Figura 14(b). A análise da distribuição de poros mostra que o carvão ativado CA casca-Fe 1:1 apresenta microporos, assim como o CA casca-Fe 2:1, porém, este em menor quantidade.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas dos materiais, apresentadas na Figura 15, mostram que a morfologia do material precursor (casca de café) foi modificada após o processo de ativação para todos os carvões. Entretanto, para o CA preparado com a relação 1:1 (m:m) de casca e ativante, a 280°C e 3 horas de ativação, o qual apresentou maior área superficial, pode-se observar uma estrutura física superficial coberta por cavidades, semelhante a uma estrutura porosa bem definida.

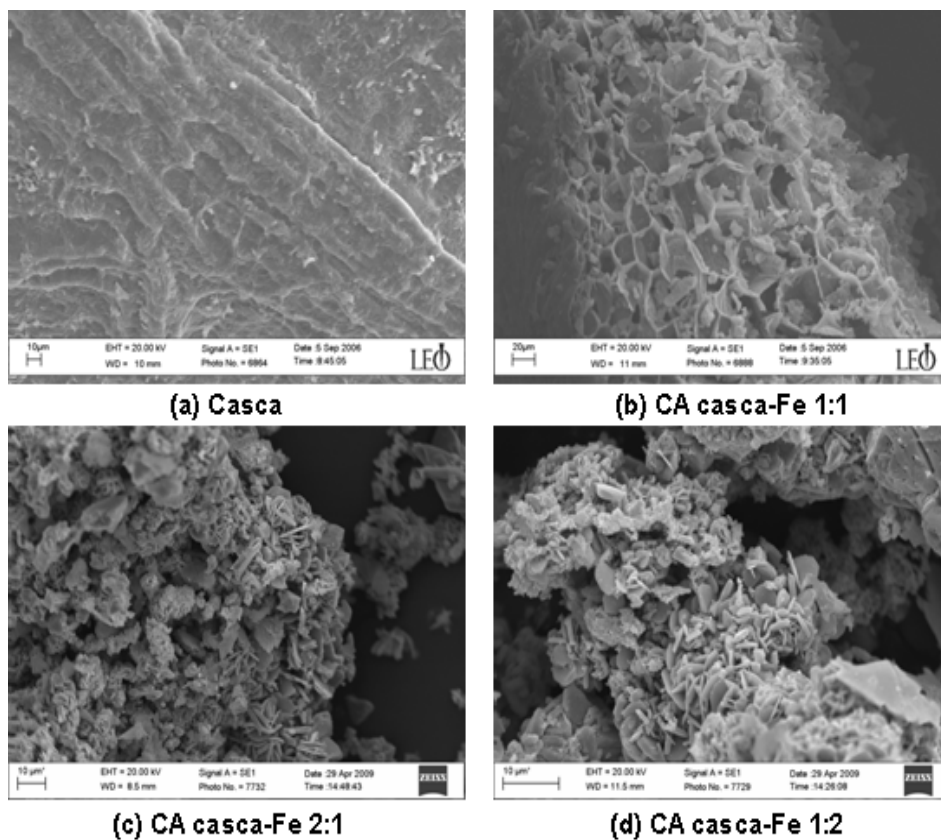


FIGURA 15 Microscopia eletrônica de varredura dos materiais: (a) precursor, (b) CA casca-Fe 1:1, (c) CA casca-Fe 1:2 e (d) CA casca-Fe 2:1.

4.2.4 Análise elementar de carbono e hidrogênio

Os resultados da análise elementar de carbono e hidrogênio para os carvões preparados em diferentes proporções de casca e sal de ferro são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 Análise elementar de carbono e hidrogênio dos carvões preparados em diferentes proporções de precursor e sal de ferro (resultados em % em massa).

Amostra	C (%)	H (%)	C/H
Casca (precursor)	39	5	7,8
CA casca-Fe 1:1	61	4	15,3
CA casca-Fe 1:2	65	4	16,3
CA casca-Fe 2:1	65	5	13,0

Novamente, observa-se um aumento significativo da relação C/H para os carvões preparados, quando comparados ao material precursor, o que sugere a carbonização e o aumento na aromaticidade dos materiais. Há relatos, na literatura (Nabaisa et al., 2008), de CAs preparados utilizando como material precursor a casca do café e ativação física (CO₂ como ativante a 700°C), em que obtiveram-se materiais com teores de carbono próximos ou pouco maiores que 60%.

4.2.5 Teste de adsorção de azul de metileno

As isotermas de adsorção de azul de metileno para os carvões ativados são mostradas na Figura 16.

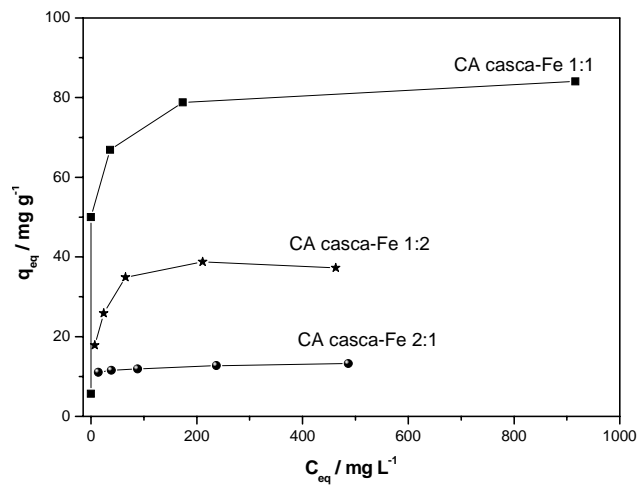


FIGURA 16 Isoterma de adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorventes os carvões preparados em diferentes proporções de casca e sal de ferro.

A partir das isotermas de adsorção observa-se que a capacidade de remoção do corante azul de metileno é maior para o CA casca-Fe 1:1, com um máximo de adsorção de, aproximadamente, 83 mg g^{-1} . Já os materiais preparados com a relação m:m de 1:2 e 2:1 apresentaram capacidades máximas de adsorção de aproximadamente 38 e 12 mg g^{-1} , respectivamente. Esperava-se que o material que apresentou maior área superficial (CA casca-Fe 1:1) apresentasse elevada capacidade de remoção do corante AM, porém, além da área superficial, outros fatores podem ser preponderantes no processo de adsorção, como a afinidade entre a superfície e o adsorbato e a dimensão dos poros envolvidos (Seredych et al., 2008). Para os demais materiais, a baixa capacidade de adsorção de AM pode estar relacionada à baixa área superficial específica.

4.3 Carvões ativados preparados empregando cloreto férrico como agente ativante: variação do tempo de ativação

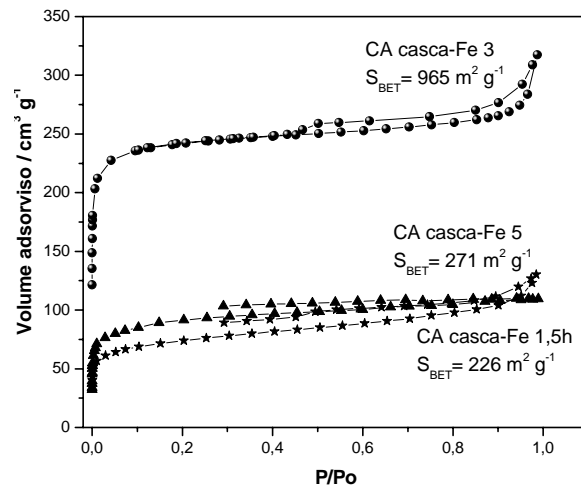
Assim como a relação precursor:ativante e a temperatura de ativação, o tempo de pirólise e ativação também pode influenciar a formação dos poros e, conseqüentemente, a área superficial específica dos materiais. Nesta etapa do trabalho foi testada a ativação da casca de café impregnada com cloreto férrico em diferentes tempos, empregando as melhores condições obtidas anteriormente: relação 1:1 de precursor e ativante (m:m) e temperatura de ativação de 280°C.

4.3.1 Propriedade textural

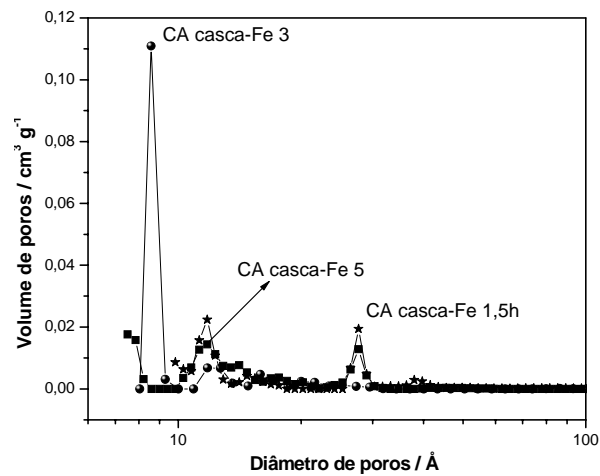
As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K e distribuição de poros dos carvões preparados em diferentes tempos de ativação estão demonstradas na Figura 17.

A partir dos resultados de adsorção/dessorção de N₂ apresentados na Figura 17 (a), pode-se observar que o tempo de ativação de 3 horas é o que produz carvão de maior área superficial, de aproximadamente 965 m² g⁻¹. Os carvões ativados durante 1h e 30 min e 5 horas apresentaram áreas superficiais menores e semelhantes de 226 e 271 m² g⁻¹, respectivamente. Segundo Lua & Yang (2005), essa diminuição da área superficial com a prolongação do tempo de ativação pode ter ocorrido devido ao fechamento de alguns poros, como consequência da desestruturação da matriz carbonácea.

Com relação à distribuição de poros (Figura 17 b), observa-se que o CA casca-Fe 3 apresentou, basicamente, microporos com tamanho definido em 8Å e os demais materiais pequenas porções de micro e mesoporos.



(a)



(b)

FIGURA 17 Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 (a) e distribuição de poros (b) dos carvões preparados em diferentes tempos de ativação, utilizando sal de ferro.

4.3.2 Teste de adsorção de azul de metileno

Na Figura 18 são apresentadas as isotermas de adsorção para o corante azul de metileno, utilizando como adsorventes os carvões preparados em diferentes tempos de ativação.

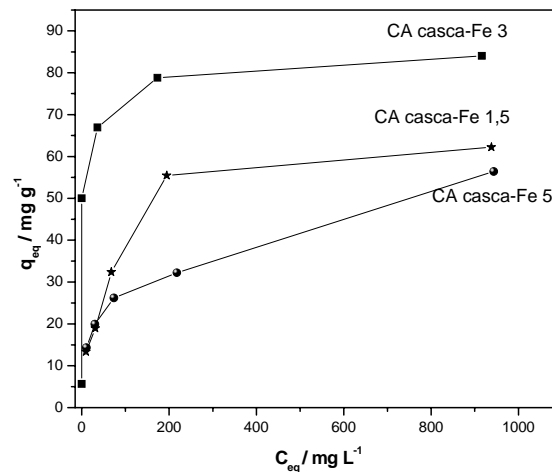


FIGURA 18 Isotermas de adsorção de azul de metileno, utilizando como adsorventes os carvões preparados em diferentes tempos de ativação.

O carvão que apresentou melhor capacidade de adsorção do corante AM foi o ativado por três horas - CA casca-Fe 3, com um máximo de adsorção de, aproximadamente, 83 mg g⁻¹. O segundo material que melhor adsorveu o corante azul de metileno foi o CA casca-Fe 5, seguido do CA casca-Fe 1,5, com máximos de adsorção de, aproximadamente, 62 e 57 mg g⁻¹, respectivamente. Estes resultados podem ser relacionados com a área superficial de cada material, sendo maior a capacidade de remoção quanto maior a área superficial do carvão. Porém, como já foi relatado, esses máximos de remoção de AM são inferiores, quando comparados a carvões ativados comerciais (Oliveira et al., 2007).

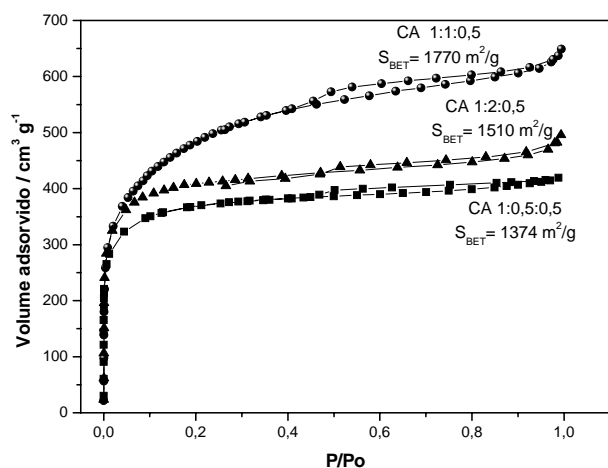
4.4 Carvões preparados a partir da mistura do sal de ferro e de zinco em diferentes proporções

Segundo Ioannidou & Zabaniotou (2007), o cloreto de zinco é um dos agentes ativantes mais estudados e utilizados na preparação de carvão ativado por meio do processo de ativação química. O $ZnCl_2$ é um agente desidratante, fato este que altera o processo de carbonização, fazendo com que átomos de hidrogênio e oxigênio presentes no material precursor sejam arrancados na forma de água em vez de hidrocarbonetos ou compostos orgânicos oxigenados, promovendo assim a ativação (Boonamnuayvitaya et al., 2004).

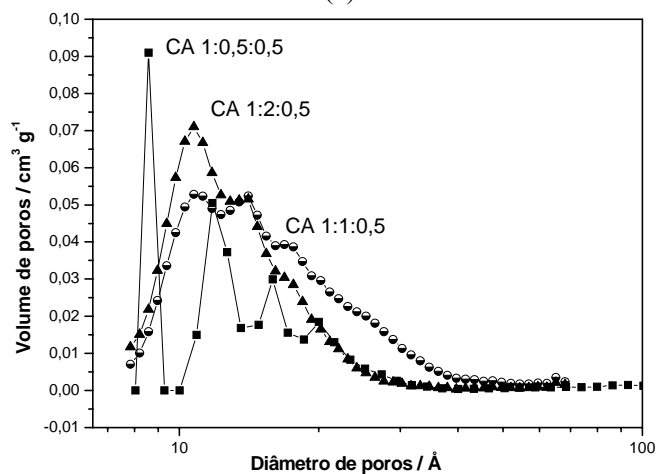
Com o objetivo de comparar e combinar as características do sal de zinco com o sal de ferro, foram preparados carvões ativados utilizando como ativante misturas em diferentes proporções de ambos os sais.

4.4.1 Propriedades texturais

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e distribuição de poros dos carvões ativados obtidos da ativação com sais de Fe e de Zn estão apresentadas na Figura 19 a e b.



(a)



(b)

FIGURA 19 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (a) e distribuição de poros (b) para os carvões ativados obtidos da casca do café e da mistura com sal de ferro e de zinco, em diferentes proporções.

A análise das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , apresentadas na Figura 19a, demonstrou que a mistura em diferentes proporções do sal de ferro e do sal de zinco permite a obtenção de CAs com elevada área superficial. A

relação 1:1:0,5 (casca:Fe:Zn) foi a que produziu o CA com maior área superficial de, aproximadamente, $1.770 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, seguido do CA 1:2:0,5 e CA 1:0,5:0,5, que apresentaram áreas superficiais de 1.510 e $1.374 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. A distribuição de poros apresentada na Figura 19b mostra que os carvões obtidos apresentam micro (poros com até 20\AA) e mesoporos (poros de 20 a 50\AA). Esses resultados mostram que a presença do Zn^{2+} produz materiais carbonáceos com poros maiores.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas da análise morfológica (MEV) dos carvões ativados obtidos com as diferentes misturas de cloreto férrico e cloreto de zinco são mostradas na Figura 20.

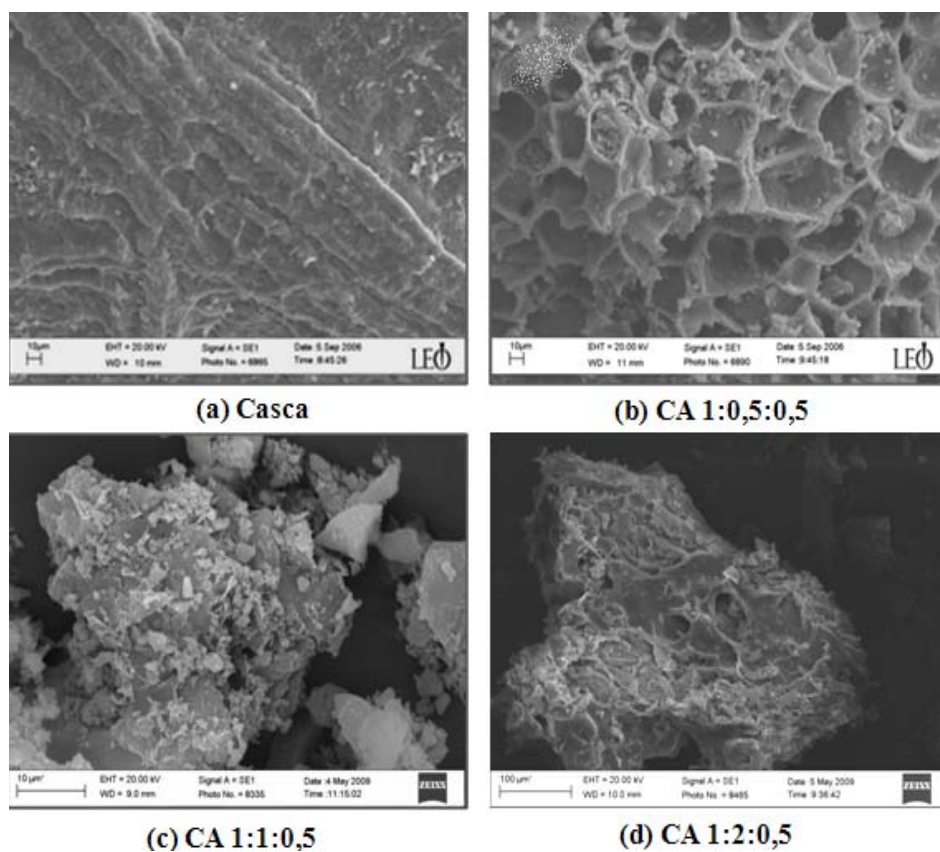


FIGURA 20 Micrografias (MEV) da casca de café (a), do CA 1:0,5:0,5 (b), CA 1:1:0,5 (c) e CA 1:2:0,5 (d).

Na Figura 20a, observa-se a micrografia da casca de café, material empregado na obtenção dos carvões ativados. As micrografias dos carvões (Figuras 20 b, c e d) permitem observar mudanças morfológicas significativas no material precursor após a ativação, formando materiais de superfície irregular.

4.4.3 Análise elementar de carbono e hidrogênio

Na Tabela 5 são apresentados os resultados de análise elementar de carbono e hidrogênio da casca de café, dos carvões preparados com diferentes proporções de casca, sal de ferro e sal de zinco.

TABELA 5 Análise elementar de carbono e hidrogênio para a casca de café e para os carvões obtidos da mistura de sal de ferro e de zinco, em diferentes proporções (resultados em % em massa).

Amostra	C (%)	H (%)	C/H
Casca (precursor)	39	5	7,8
CA 1:0,5:0,5	52	5	10,4
CA 1:1:0,5	80	3	26,7
CA 1:2:0,5	65	4	16,3

Pela análise elementar, pode-se verificar que o teor de carbono é maior para o material ativado com a relação 1:1:0,5 (80%). Porém, observa-se também um aumento significativo do teor de carbono em relação ao material precursor para os demais materiais. Isso indica um aumento no grau de aromaticidade dos materiais preparados, consequência do processo de pirólise e ativação.

4.4.4 Testes de adsorção de azul de metileno

A capacidade de adsorção de azul de metileno pelos carvões ativados com a mistura, em diferentes proporções, de sal de ferro e sal de zinco estão representadas pelas isotermas apresentadas na Figura 21.

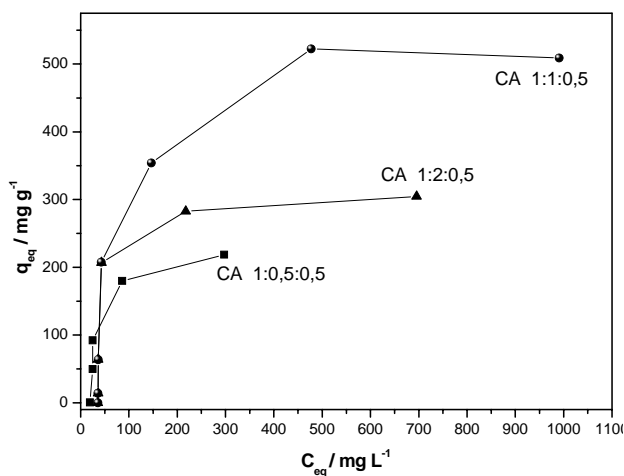


FIGURA 21 Isotermas de adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorventes os carvões ativados preparados em diferentes proporções de sal de ferro e de zinco.

A análise das isotermas de adsorção de azul de metileno permite observar que os materiais apresentaram boa capacidade de remoção e que esta aumenta com o aumento da área superficial. O carvão ativado preparado com a proporção 1:1:0,5 (casca : sal de ferro : sal de zinco) foi o que apresentou melhor capacidade de adsorção, com um máximo de adsorção de, aproximadamente, 500 $mg g^{-1}$. Já o CA 1:2:0,5 e o CA 1:0,5:0,5 adsorveram, aproximadamente, 300 e 200 $mg g^{-1}$, respectivamente. Oliveira et al. (2009) produziram carvão ativado a partir da casca de café e sal de zinco (CA Zn), o qual apresentou capacidade de remoção de AM de, aproximadamente, 260 $mg g^{-1}$. Esses valores encontrados para adsorção de AM são semelhantes aos descritos na literatura, quando se utilizam resíduos agroindustriais como precursores. Girgs et al. (2002) produziram CA a partir da casca de amendoim e encontraram uma capacidade de remoção de, aproximadamente, 400 $mg g^{-1}$. Já Stavropoulos & Zabaniotou (2005) encontraram uma capacidade de remoção de,

aproximadamente, 260 mg g^{-1} com CA produzido a partir do resíduo gerado da produção de óleo de girassol.

Como parte de um artigo já publicado no periódico *Journal of Hazardous Materials* (Oliveira et al., 2009), a seguir serão apresentados alguns resultados de caracterizações que foram realizadas somente para três determinados materiais preparados. Estes materiais são: carvão ativado somente com sal de ferro – CA Fe (relação 1:1, 280°C por 3 horas), ativado somente com sal de zinco – CA Zn (1:1, 500°C por 3 horas) e ativado com a mistura de ambos os sais na proporção 1:0,5:0,5 (casca:FeCl₃:ZnCl₂) a 500°C por 3 horas - CA Fe/Zn.

4.4.5 Determinação do número de iodo

A aplicação de carvão ativado nos vários processos industriais requer um conhecimento prévio de suas propriedades mecânicas e físico-químicas. São vários os testes de controle de qualidade que devem ser realizados, como teste de densidade, tamanho de partícula, resistência mecânica e, principalmente, adsorção de iodo.

O teste de adsorção de iodo ou determinação do número de iodo é um teste simples e rápido, muito utilizado pelas indústrias de carvão ativado, que dá uma indicação da área superficial interna do material (Bandosz, 2006). Os resultados encontrados de adsorção/dessorção de N₂ (área superficial BET) e de adsorção de iodo (miligrama de iodo adsorvido por grama de CA) para os carvões ativados com sal de ferro e de zinco e para o CA comercial são apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 Dados de área superficial específica BET e de número de iodo para os materiais ativados com sal de ferro e de zinco, e para o CA comercial (Merk®).

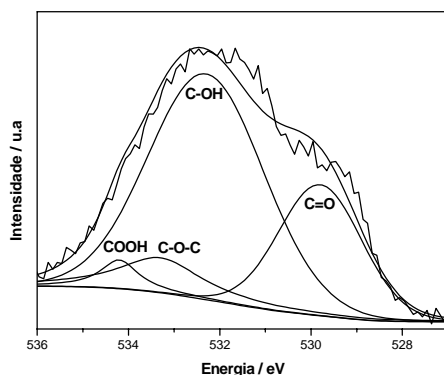
Material	Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Número de iodo (mg g^{-1})
CA comercial	894	784
CA Fe	965	461
CA Zn	1522	1023
CA Fe/Zn	1374	1262

Os dados apresentados na Tabela 6 mostram que os materiais produzidos apresentam área superficial superior ao CA comercial (Merk®). Com relação ao estudo de adsorção de iodo, observa-se que o CA Zn e o CA Fe/Zn adsorveram quantidades significativas, o que está fortemente relacionado ao grau de ativação desses materiais. Porém, o material ativado com cloreto férrico apresentou baixa adsorção de iodo (461 mg g^{-1}), tendo em vista sua área superficial ($965 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Essa baixa adsorção de iodo pode estar relacionada a diferentes características superficiais apresentadas por esse material. Um exemplo é a presença de vários grupos oxigenados, saturando os carbonos superficiais do CA. Isso diminuiria o número de iodo, já que a reação do iodo mais provável é de adição nas duplas ligações. Porém, este valor é comparado com valores relatados na literatura. El-Hendawy et al. (2001) produziram carvão ativado com ácido fosfórico a partir do sabugo de milho com uma área de $960 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e adsorção de iodo de 560 mg g^{-1} .

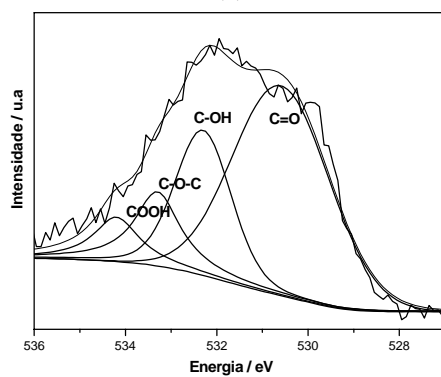
4.4.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (*X rays photoelectron spectroscopy* - XPS) é uma interessante ferramenta que pode ser utilizada para caracterizar superfícies funcionais em carvões. Valores específicos de energia de ligação caracterizam a presença de diferentes grupos superficiais. Os resultados de XPS apresentados na Figura 22 mostram as análises dos grupos superficiais oxigenados para CA Fe (a), CA Zn (b) e CA Fe/Zn (c).

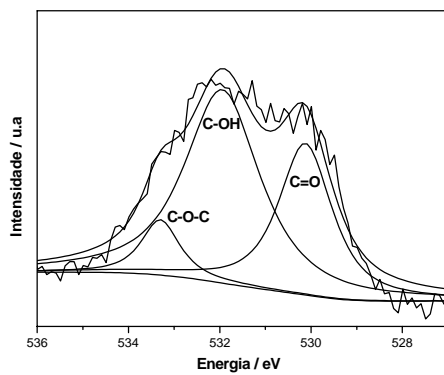
Segundo Namvar-Asl et al. (2008), os espectros de alta resolução O1s dos materiais revelam a presença de três picos superficiais correspondentes a C=O (BE =530,2 eV), C-OH (BE=532,2 eV) e C-O-C (BE=533,3 eV). Já o pico em 534,1 eV, presente somente nos materiais CA Fe e CA Zn, pode representar oxigênio quimiossorvido e/ou água.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 22 Espectros de XPS para O1s dos carvões: (a) CA Fe, (b) CA Zn e (c) CA Fe/Zn.

4.4.7 Titulação potenciométrica

Segundo vários estudos (Moreno-Castilla, 2004; Considine et al., 2001), as diferenças nas propriedades texturais (porosidade e área superficial específica) e a presença de diferentes grupos superficiais (ácidos ou básicos) são fatores determinantes nas características e capacidade de adsorção dos CAs. Por isso a importância de qualificar e quantificar os grupos superficiais presentes nos CAs.

Os valores de pKa, bem como as concentrações dos grupos calculados utilizando NaOH como titulante e a curva de titulação ajustada pelo método *solution of adsorption integral equation using splines* (SAIEUS) (Merendéz et al., 1996), são apresentados na Tabela 7.

TABELA 7 Posição dos picos (valores pKa) e da quantidade de grupos superficiais (em mmol g⁻¹; em parenteses) calculados a partir da titulação potenciométrica, usando a aproximação SAIEUS.

Amostra	pKa 4-6	pKa 7-9	pKa >10	Todos grupos
CA Fe	5,73 (0,183)	8,10 (0,218)	11,0 (0,305)	0,706
CA Zn	5,58 (0,160)	8,36 (0,127)	11,9 (0,109)	0,396
CA Fe/Zn	5,34 (0,139)	7,67 (0,160)	10,8 (0,202)	0,501

Os resultados apresentados na Tabela 7 mostram que as distribuições de acidez de superfície ou de pKa são muito diferentes em todas as amostras testadas. O material ativado somente com sal de ferro apresenta maior concentração de grupos funcionais (0,706 mmol g⁻¹), seguido do CA Fe/Zn (0,501 mmol g⁻¹) e CA Zn (0,396 mmol g⁻¹). Observa-se que a ativação da casca

de café com sal de ferro permite a obtenção de CA com superfície mais rica em grupos funcionais. Espécies com valores de pKa menores que 8 podem ser considerados como ácidos carboxílicos e aqueles com valores de pKa superiores a 8 podem ser atribuídas a OH que se apresentam como grupos funcionais fenólicos e/ou carbonílicos (Mesquita et al., 2006; Gorgulho et al., 2008).

4.4.8 Adsorção de metano

A utilização do gás natural (GN) em finalidades comerciais e industriais tem aumentado consideravelmente em todo o mundo. Porém, sua utilização como combustível veicular ainda está limitada, devido às dificuldades no seu armazenamento, como tamanho dos cilindros e altas pressões às quais o gás é submetido, o que faz aumentar o custo por unidade de massa de gás transportado (Prauchner & Rodríguez-Reinoso, 2008)

Existem três formas para armazenar o gás natural: o gás natural liquefeito (GNL), o gás natural comprimido (GNC) e o gás natural adsorvido (GNA). As duas primeiras possibilidades já com tecnologia dominadas. O GNL é armazenado em recipientes criogênicos à temperatura de -116°C , à pressão de 1 atm. Apesar de possuir alta capacidade de armazenamento de metano, sua aplicação veicular é muito perigosa. O GNC é armazenado em temperatura ambiente em recipientes preparados para suportar pressões elevadas (de 200-250 atm).

O GNA apresenta-se como uma alternativa às formas de armazenamento já existentes. Neste processo de armazenamento, o GN é armazenado em materiais porosos por adsorção, à temperatura ambiente, com pressão em torno de 35-40 atm, muito inferior ao GNC. Essa diminuição na pressão promove uma significativa redução nos custos tanto dos recipientes, como dos equipamentos de compressão para a recarga e também nos riscos de manipulação (MacDonald & Quinn, 1998). Diante dessas vantagens, o grande desafio atual é desenvolver

materiais porosos que atinjam altas capacidades de armazenamento, podendo o carvão ativado ser uma opção.

Segundo Lozano-Castelló et al. (2002), as características texturais de carvões ativados, como área superficial e volume de microporos (poros com 8Å de tamanho mais especificamente), têm forte influência na capacidade de adsorção de metano. As isotermas de adsorção de metano mostradas na Figura 23 apresentam um estudo preliminar com perspectivas de utilizar os CAs produzidos e caracterizados neste trabalho no armazenamento de gás natural.

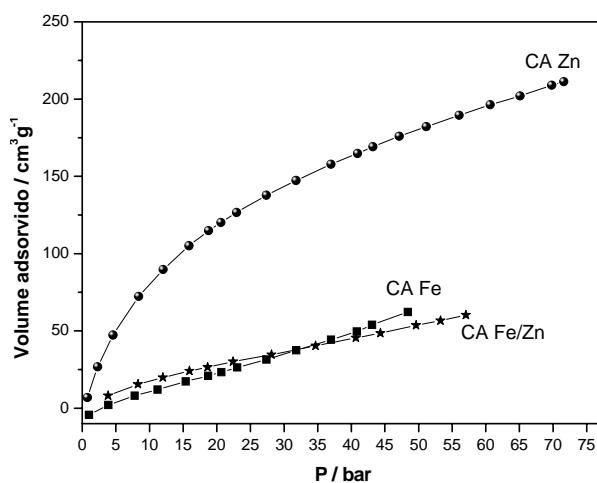


FIGURA 23 Isoterma de adsorção de metano para o CA Fe, CA Zn e CA Fe/Zn.

Pode-se observar que o material que apresentou melhor capacidade de adsorção de metano foi o CA Zn, com capacidade de armazenamento de $211 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Já o CA Fe e o CA Fe/Zn, apesar das elevadas áreas superficiais e presença de microporos, apresentaram baixa capacidade de adsorção de metano, $62 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Carvões ativados quimicamente com cloreto de zinco produzidos por Solar et al. (2008), a partir caroço de azeitona, apresentam boa capacidade de adsorção de metano de, aproximadamente, $120 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Apesar da boa capacidade de armazenamento de metano apresentada por um dos materiais, mais estudos são necessários para correlacionar com mais segurança as características de textura e capacidade de armazenamento de metano.

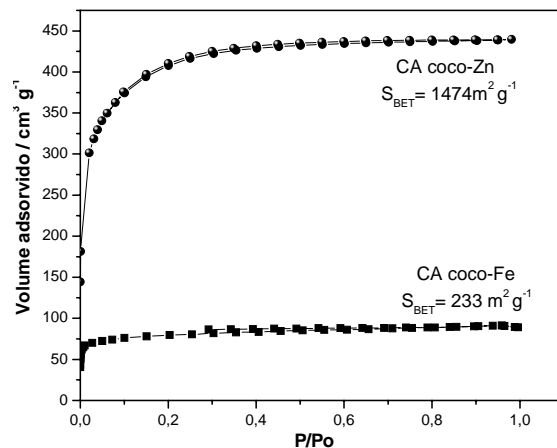
4.5 Obtenção de carvão ativado empregando precursores de interesse industrial

Embora a casca de café seja um potencial precursor para produção de carvão ativado, como mostraram os resultados neste trabalho, industrialmente são empregados casca de coco e a madeira de pinus. Assim, alguns testes foram realizados visando avaliar o processo de ativação proposto, usando esses precursores.

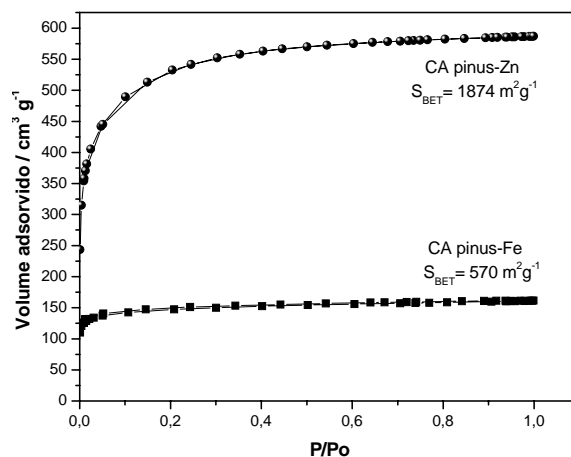
Uma vez determinadas as melhores condições de preparação de carvões ativados utilizando cloreto férrico como agente ativante e a casca de café como material precursor, foi avaliada a capacidade de ativação do FeCl_3 de precursores já utilizados comercialmente por indústrias de carvão ativado. Foram avaliados dois precursores: a casca de coco dendê e a serragem da madeira de pinus, fornecidos gentilmente pelas empresas Pelegrini Carbon - Comércio e Serviços Ltda. e Alphacarbo Industrial Ltda., respectivamente. Com o objetivo de verificar a eficiência do sal de ferro na ativação desses materiais, também foi utilizado o sal de zinco, ativante clássico, em outras ativações para fins de comparação.

4.5.1 Propriedade textural

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos carvões ativados com sal de ferro e sal de zinco, utilizando como precursores a casca de coco e a serragem da madeira de pinus, são mostradas na Figura 24.



(a)



(b)

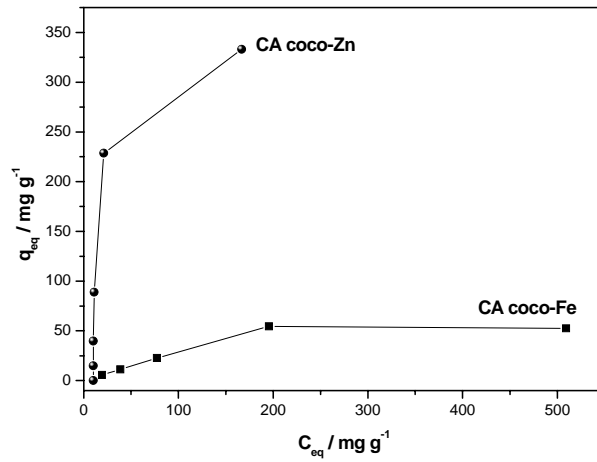
FIGURA 24 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (a) para os CAs produzidos a partir da casca de coco e (b) para os CAs produzidos a partir da serragem da madeira de pinus, utilizando como ativantes os sais de ferro e zinco.

Para ambos os precursores, os CAs que apresentaram maiores áreas superficiais foram aqueles ativados com cloreto de zinco. O CA coco-Zn apresentou área superficial de $1.474 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o CA pinus-Zn, área de $1.874 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Azevedo et al. (2007), utilizando a casca de coco como precursor, o sal de zinco como ativante e as mesmas condições de ativação, obtiveram um CA com área superficial de, aproximadamente, $1.266 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Já os materiais ativados com sal de ferro apresentaram áreas superficiais bem inferiores, $233 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o CA coco-Fe e $570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o CA pinus-Fe. Esses resultados mostram que a ativação química pode ser empregada com êxito para ativação dos precursores usados na indústria brasileira.

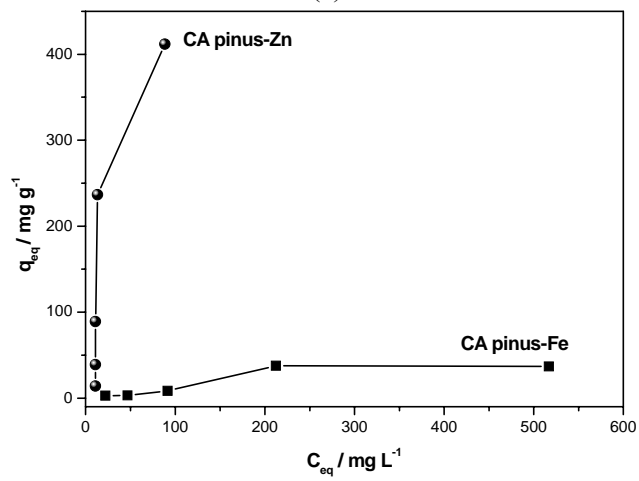
4.5.2 Testes de adsorção de azul de metileno

As capacidades máximas de remoção do corante AM, utilizando como adsorventes os carvões preparados da casca de coco e da serragem da madeira de pinus ativados com FeCl_3 e ZnCl_2 , são apresentadas na Figura 25.

A partir das isotermas apresentadas na Figura 25 pode-se observar que os materiais que apresentaram maior capacidade de adsorção nas concentrações estudadas foram os ativados com sal de zinco, com máximos de, aproximadamente, 167 e 410 mg g^{-1} adsorção para o CA coco-Zn e CA pinus-Zn, respectivamente. Essa boa capacidade de remoção do corante AM deve estar relacionada à elevada área superficial apresentada por esses materiais (CA coco-Zn: $1.474 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o CA pinus-Zn: $1.874 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Porém, nota-se que, apesar de apresentar uma área superficial tão elevada quanto o CA pinus-Zn, o CA coco-Zn apresentou uma adsorção de, aproximadamente, 2,5 vezes menor. Isso pode ter ocorrido devido a diferentes características superficiais desses materiais, o que tem grande influência na capacidade de adsorção dos carvões.



(a)



(b)

FIGURA 25 Isothermas de adsorção de AM para os CAs produzidos a partir da casca de coco (a) e para os CAs produzidos a partir da serragem da madeira de pinus (b), utilizando como ativantes o sal de ferro e sal de zinco.

5 CONCLUSÕES

Utilizando como precursor a casca de café, um resíduo agroindustrial, foi possível a obtenção de carvão ativado de elevada área superficial, fato este importante por ser uma fonte de matéria-prima renovável e de baixo custo para produção de CA, o que poderia acarretar na diminuição do custo de produção. Os materiais obtidos neste trabalho mostraram elevadas capacidades de remoção de corante orgânico azul de metileno do meio aquoso.

As melhores condições de preparação de CA a partir da casca de café e utilizando o FeCl_3 como agente ativante foi a temperatura de 280°C , a relação 1:1 em massa (casca:ativante) e o tempo de ativação de 3 horas. Obteve-se um material com poros uniformes dentro da faixa de microporos. O uso do cloreto férrico abre uma nova perspectiva de utilização de carvões ativados, uma vez que a uniformidade e o pequeno tamanho dos poros gerados podem permitir aplicações específicas desses materiais. Ressalta-se, ainda, que a baixa temperatura utilizada na ativação com FeCl_3 pode tornar o processo menos oneroso que os processos físicos de ativação.

Além disso, materiais com elevada área superficial e boa capacidade de adsorção do corante AM foram obtidos da mistura dos agentes ativantes cloreto férrico e cloreto de zinco. A relação m/m de casca, FeCl_3 e ZnCl_2 , que produziu CA com maior área superficial foi a relação 1:1:0,5. Os resultados obtidos empregando técnicas XPS e titulação potenciométrica mostram a formação de distintos grupos superficiais que podem atuar de maneira diferente no processo de remoção dos poluentes do meio aquoso.

Os demais materiais precursores orgânicos (serragem da madeira de pinus e casca de coco de dendê) foram eficientes na obtenção de CAs de elevada área superficial, utilizando, sobretudo, o cloreto de zinco como agente ativante.

Porém, a geração de resíduos pelo processo de ativação química dificulta a substituição do processo físico comumente empregado industrialmente. Fazem-se necessários mais estudos no que diz respeito à recuperação e reuso dos sais de Zn e Fé, visando aplicações em escala industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCAÑIZ-MONGE; ILLÁN-GÓMEZ, M. J. Insight into hydroxides-activated coals: chemical or physical activation? **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 318, p 35-41, Feb. 2008.

ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. 2007. 56 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento do Centro de Tecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

ARMESTO, L.; BAHILLO, A.; VEIJONEN, K.; CABANILLAS, A.; OTERO, J. Combustion behaviour of rice husk in a bubbling fluidised bed. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 23, n. 3, p. 171-179, Sept. 2002.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 159 p.

AZEVEDO, D. C. S.; ARAÚJO, J. C. S.; BASTOS-NETO, M.; TORRES, A. E. B.; JAGUARIBE, E. F.; CAVALCANTE, C. L. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 100, p. 361-364, Mar. 2007.

BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation**. New York: Elsevier, 2006. 7 v., 571 p.

BARCELOS, A. F. **Aproveitamento da casca de café na alimentação de novinhos confinados**. Lavras, v.25, n. 1/3, dez. 1992. (Circular técnica).

BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BENSTAALI, B.; BELHAKEM, M.; ADDOU, A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, n. 17, p. 8441-8444, Nov. 2008.

BOONAMNUAYVITAYA, V.; CHAIYA, C.; TANTHAPANICHAKOON, W.; JARUDILOKKUL, S. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 35, p.11-22, Feb. 2004.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Alice web**. Disponível em: < <http://alicesweb.desenvolvimento.gov.br/>>. Acesso em: 18 jan. 2010.

BRUNAER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 60, p. 309-319, Aug. 1938.

CARVALHO, F. C. Disponibilidade de resíduos agroindustriais e do beneficiamento de produtos agrícolas. In: SIMPÓSIO SOBRE UTILIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS E RESÍDUOS DE COLHEITA NA ALIMENTAÇÃO DE RUMINANTES, 1992, São Carlos. **Anais...** São Carlos: EMBRAPA, 1992. p. 69-82.

CENDOFANT, A. C. **Minimização de resíduos de um processo de carvão ativado e de goma**. 2005. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental-Setor de Tecnologia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

CLAUDE, B. Étude bibliographique: utilisation des sous-produits du café. **Café Cacao Thé**, Paris, v. 23, n. 2, p.146-152, avr./juin 1979.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Disponível em: < <http://www.conab.gov.br> >. Acesso em: 26 jul. 2009.

CONSEIL EUROPÉEN DES FÉDÉRATIONS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE. **Test Methods for Activated Carbon**: April 1986. Disponível em: < <http://www.cefic.be/> >. Acesso em: 07 fev. 2010.

CONSIDINE, R.; DENOYEL, R.; PENDLETON, P.; SCHUMANN, R.; WONG, S. The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 179, p. 271-280, Jan. 2001.

- DABROWSKI, A.; PODKOŚCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon?: a critical review. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, n. 8, p. 1049-1070, Feb. 2005.
- DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. **Journal of Environmental Management**, London, v. 85, n. 4, p. 833 – 846, Dec. 2007.
- EL-HENDAWY, A. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 18, p. 209-221, May 2001.
- FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- GIRGIS, B. S.; YUNIS, S. S.; SOLIMAN, A. M. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 57, p. 164-172, Nov. 2002.
- GÓMEZ-SERRANO, V.; PIRIZ-ALMEIDA, F.; DURÁN-VALLE, C. J.; PASTOR-VILLEGAS, J. Formation of oxygen structures by air activation: a study by FT-IR spectroscopy. **Carbon**, Oxford, v. 37, p. 1517-1528, 1999.
- GORGULHO, H. F.; MESQUITA, J. P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**, Oxford, v. 46, p. 1544-1555, Oct. 2008.
- GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation. **Carbon**, Oxford, v. 44, n. 8, p. 1464-1475, July 2006.
- HU, Z.; SRINIVASAN, M. P. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 27, n. 1, p. 11-18, Jan. 1999.
- INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY. **Handbook**. Columbus, 1982. v. 54, 2201 p.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, Dec. 2007.

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

LOPES, N. P.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A. Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida Triadimenol pelo solo. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 544-547, jul. /ago. 2002.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; CALO, J. M.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. **Carbon**, Oxford, v. 45, n. 13, p. 2529-2536, Nov. 2007.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; QUINN, D.F. Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size. **Carbon**, Oxford, v. 40, p. 989-1002, June 2002.

LUA, A. C.; YANG, T. Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Chicago, v. 290, p. 505-513, Oct. 2005.

MACDONALD, J. A. F.; QUINN, D. F. Carbon absorbents for natural gas storage. **Fuel**, London, v. 77, n. 1/2, p. 61-64, Jan. 1998.

MACKAY, G.; BLAIR, H. S.; GARDNER, J. R. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 27, p. 3043-3057, 1982.

MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 17, n. 6, p.1133-1143, Oct. 2006.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, Oxford, v. 42, p. 83-94, 2004.

- MORENO-PIRAJÁN, J. C. **Sólidos porosos**: preparación, caracterización y aplicaciones. Bogotá: Universidad de Los Andes, 2007. 420 p.
- MOZAMMEL, H. M.; MASAHIRO, O.; BHATTACHARYA, S. C. Activated charcoal from coconut shell using $ZnCl_2$ activation. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 22, p. 397-400, May 2002.
- NABAISA, J. M. V.; NUNESA, P.; CARROTTA, P. J. M.; CARROTTA, M. M. L. R.; GARCÍAB, A. M.; DÍAZ-DÍEZ M. A. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO_2 and steam activation. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 89, p. 262-268, Mar. 2008.
- NAMVAR-ASL, M.; SOLTANIEH, M.; RASHIDI, A.; IRANDOUKHT A. Modeling and preparation of activated carbon for methane storage I. Modeling of ctivated carbon characteristics with neural networks and response surface method. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 49, p. 2471-2477, Sept. 2008.
- OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D. Q. L.; GUERREIRO, M. C.; GUILHERME, L. R. G.; DALLAGO, R. M. Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 141, p. 344-347, Mar. 2007.
- OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; GUIMARAES, I. R.; VALLONE, A.; PEREIRA, M.; MESQUITA, J. P.; SAPAG, K. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing $FeCl_3$ and $ZnCl_2$ as activating agents. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 165, p. 87-94, June 2009.
- OMAR, H. A.; MOLOUKHIA, H. Use of activated carbon in removal of some radioisotopes from their waste solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, p. 242-246, Sept. 2008.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NEGAM, O.; BRAND, D.; MOHAM, R.; ROUSSOS, S. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocess. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 6, n. 2, p.153-162, Oct. 2000.
- PRAUCHNER, M. J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Preparation of granular actvated carbons for adsorption of natural gas. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 109, p. 581-584, Mar. 2008.

RAMÓN, M. V. L.; STOECKLI, F.; CASTLLA, C. M.; MARÍN, F. C. On the Characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, Oxford, v. 37, n. 8, p.1215-1221, Jan. 1999.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. **El carbón activado como adsorbente en descontaminacion ambiental**. Alicante: Universidade de Alicante, 2004.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, Seattle, v. 76/77, p. 271-294, July 1998.

SCHUWERTMANN, U.; CORNELL, W. R. M. **Iron oxides in the laboratory**. 2. ed. New York: J. Wiley-VCH, 2000.

SEREDYCH, M.; HULICOVA-JURCAKOVA, D.; LU, G. Q.; BANDOSZ, T. J. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance. **Carbon**, Oxford, v. 46, n. 11, p. 1475-1488, Sept. 2008.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de Celulignina**. 2001. 174 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SOLAR, C.; SARDELLA, F.; DEIANA, C.; LAGO, R. M.; VALLONE, A.; SAPAG, K. Natural gas storage in microporous carbon obtained from waste of the olive oil production. **Materials Research**, São Carlos, v. 11, n. 4, p. 409-414, Dec. 2008.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 82, n. 1/2, p. 79-85, July 2005.

TSENG, R.; WU, F.; JUANG, R. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. **Carbon**, Oxford, v. 41, p. 487-495, 2003.

WEAST, R. C. **Handbook of chemistry and physics: a read – reference book of chemical and physical data**. 49. ed. Cleveland: [s.n.], 1971.

WIGMANS, T. Industrial aspects of production and use of activated carbons,
Carbon, Oxford, v. 27, n. 1, p. 13-22, 1989.

ANEXOS

Produtos tecnológicos com registro ou patente

A1- Patente intitulada “Produção de carvão ativado a partir de grãos de café”, com o seguinte número de registro de propriedade intelectual: PI0502449-8.

A2- Patente intitulada “Produção de carvão ativado utilizando novos agentes ativantes baseados em sais de ferro”, com o seguinte número de registro de propriedade intelectual: PI0703590-0.

Artigos publicados em periódico ou revista científica

B1- Artigo publicado no periódico internacional Journal of Hazardous Materials intitulado “Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents”



Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents

Luiz C.A. Oliveira^{a,*}, Elaine Pereira^a, Iara R. Guimaraes^a, Andrea Vallone^b, Márcio Pereira^c, João P. Mesquita^c, Karim Sapag^b

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000 Lavras, Minas Gerais, Brazil

^b Instituto de Física Aplicada, CONICET- Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, CP 5700 San Luis, Argentina

^c Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Campus Pampulha, CEP 31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

B2- Artigo publicado na revista nacional Química Nova intitulado “Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização: utilização de FeCl₃ como um agente ativante alternativo.”

Quim. Nova, Vol. 31, No. 6, 1296-1300, 2008

PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM BAIXAS TEMPERATURAS DE CARBONIZAÇÃO A PARTIR DE REJEITOS DE CAFÉ: UTILIZAÇÃO DE FeCl₃ COMO AGENTE ATIVANTE

Elaine Pereira e Luiz C. A. Oliveira^a

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 3037, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

Andréa Vallone e Karim Sapag

Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, San Luis, Argentina

Márcio Pereira

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Campus Pampulha, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil

Recebido em 13/3/07; aceito em 29/2/08; publicado na web em 28/7/08