

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS

BRUNO CEZAR DACOL KARAM

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DE BIOMASSA
AMILÁCEA PIROLISADOS EM FORNO DE MICROONDAS**

CURITIBA
2011

BRUNO CEZAR DACOL KARAM

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DE
BIOMASSA AMILÁCEA PIROLISADOS EM FORNO DE
MICROONDAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientadora: Prof^a Dr^a Lívia Mari Assis

Curitiba
2011

TERMO DE APROVAÇÃO

BRUNO CEZAR DACOL KARAM

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DE BIOMASSA AMILÁCEA PIROLISADOS EM FORNO DE MICROONDAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de **TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS** do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Membro 2 – PROF^a. DR^a. FÁTIMA DE JESUS BASSETTI
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Orientadora – PROF^a. DR^a. LÍVIA MARI ASSIS
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Coordenadora de Curso – PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA

Curitiba, 28 de novembro de 2011.

RESUMO

KARAM, Bruno Cezar Dacol. Produção e Caracterização de Carvões Ativados (CA) de Biomassa Amilácea Pirolisados em Forno de Microondas. 2011. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

Este trabalho apresenta um estudo sobre a produção de carvões ativados (CA) de biomassa amilácea. Através da caracterização da matéria prima (difração e fluorescência de raios x, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura) e das amostras de CA produzidas (rendimento, mesoporosidade, microporosidade, análise termogravimétrica, pH, ponto de carga zero (PCZ) entre outras) pôde-se afirmar que o amido é uma alternativa viável como precursor para a produção de CA, o que pode ser interessante para produtores e indústria, reduzindo os custos de produção e permitindo a sua aplicação rotineira no polimento de efluentes domésticos e industriais. Considerando a produção de CA, a variável controlável que mais afetou a porosidade do carvão foi a ativação. A amostra de CA, obtida na condição +++ (3 níveis superiores do planejamento fatorial: ativante na concentração de 5 mol/L com fluxo de N_2 de 8 L/h e tempo de pirólise de 30 minutos) apresentou os melhores resultados de mesoporosidade (48,9 mg/g) e microporosidade (597,9 mg/g), o que representa 78% da capacidade do carvão ativado comercial utilizado como referencial. Isto aponta não só para o potencial do precursor, mas também para a eficiência das microondas como método de pirólise. A referida amostra apresentou pH de $5,79 \pm 0,08$ e o PCZ no pH de 5,9. A remoção de fenol de soluções aquosas foi superior a 99%.

Palavras-chave: Carvão ativado, amido, microondas.

ABSTRACT

KARAM, Bruno Cezar Dacol. Produção e Caracterização de Carvões Ativados (CA) de Biomassa Amilácea Pirolisados em Forno de Microondas. 2011. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

This work presents a study about the production of activated carbons (AC) of amylose biomass. Through the characterization of the raw material (diffraction and x-ray fluorescence, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy) and the AC samples produced (yield, mesoporosity, micro porosity, thermogravimetric analysis, pH, point of zero charge (PZC), and others) could be argued that starch is a viable alternative as a precursor for the production of AC, which may be interesting for producers and industry, because it would reduce production costs and allow its routine application in the polishing of domestics and industrial effluents. Considering the production of AC, the controllable variable that most affected the porosity of coal was the activation. The AC sample, obtained on the condition +++ (3 upper levels of the factorial planning: the activator concentration of 5mol/L, N₂ flow of 8 L/h and pyrolysis time of 30 minutes) showed the best results of mesoporosity (48.9 mg/g) and microporosity (597.9 mg/g), which represents 78% the capacity of the commercial activated carbon used as a reference. This points not just for the potential of the precursor, but also to the efficiency of the microwave as a method of pyrolysis. That sample showed pH of 5.79 ± 0.08 and PZC at pH 5.9. The removal of phenol from aqueous solutions was higher than 99%.

Keywords: Activated carbon, starch, microwave.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus por me guiar e ajudar a superar todos os obstáculos.

À minha família pelo apoio incondicional, amor e paciência em todos os momentos.

À Prof^a Dr^a. Livia Mari Assis pela oportunidade, orientação, apoio, incentivo e por acreditar no meu potencial para a execução deste estudo.

Aos amigos e colegas Renan, Giancarlo, Marjorie, Nathalia, Rodrigo e João.

Aos demais amigos pelo companheirismo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao LAMIR-UFPR, pelas prestações ao realizar as análises instrumentais tão importantes para este trabalho.

Ao Prof^o Pedro Ramos da Costa Neto por ter cedido o rotâmetro utilizado no trabalho.

À banca por aceitar participar da avaliação deste trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), em especial ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), por ceder o espaço físico, materiais, reagentes e demais recursos.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma com a realização deste trabalho.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Efeito da temperatura da carbonização na área superficial. Fonte: YAGMUR et al - 2008.	13
Figura 2: Imagem de carvão ativado de biomassa amilácea obtida através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 1000x. Fonte: BERNARDES, 2009.....	17
Figura 3: Estrutura do grafite (a) e estrutura do carvão (b). Fonte: BANSAL; GOYAL, 2005.....	17
Figura 4: Desenho esquemático do reator de quartzo (a), fotografia do cilindro de gás inerte com medidor de vazão (b), e fotografia do reator de quartzo sobre o suporte de carvão de silício na cavidade do aparelho de microondas (c). Fonte: KARAM, 2011.	21
Figura 5: Carvão ativado produzido: em pedaço (a) e pulverizado- CAP (b).	22
Figura 6: Espectro de varredura para determinação do λ a ser analisado e construção da curva analítica	24
Figura 7: Curva analítica construída para cálculo de azul de metileno residual.....	24
Figura 8: Curva analítica usada para a determinação de iodo residual, por espectrometria em 390 nm – (a); Relação entre a absorvância do iodo residual e o número de iodo, determinado por iodometria, conforme a norma ASTM D4607-94 (b); Relação entre a concentração de iodo residual (mg/L) determinada por espectrometria e o número de iodo, obtido por iodometria, conforme a norma ASTM D4607-94 (c); Relação entre a diferença entre concentração inicial e final obtida por espectrometria e o número de iodo, obtido por iodometria, conforme a norma ASTM D4607-94 (d).....	26
Figura 9: Curva analítica usada na determinação do fenol.	28
Figura 10: Difrátograma da amostra de amido puro de mandioca (AP).....	30
Figura 11: Efeitos das variáveis controláveis sobre o desenvolvimento da porosidade.	32
Figura 12: Representação geométrica dos efeitos ativante e atmosfera inerte (N ₂)..	33
Figura 13 Superfície de resposta: ativante x nitrogênio em relação à mesoporosidade.....	33
Figura 14: Representação geométrica: ativante x nitrogênio em relação ao número de iodo.....	34
Figura 15: Superfície de resposta: número de iodo.....	34
Figura 16: Análise TG (30 a 1000° C com aquecimento de 10° C/min com vazão de N ₂ de 50mL/min) diferencial do AP do autor (a) amostra de amido, (b) amostra AN(0)ZnCl ₂ (2)15 e (c) amostra AN(8)ZnCl ₂ (5)30 (c).....	36
Figura 17: Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de amido de mandioca com aumento de 3000x.	36
Figura 18: Microscopia das amostras AN(0)ZnCl ₂ (2)15 – a) e b) e AN(8)ZnCl ₂ (5)30 – c) e d).	37
Figura 19: Curva do Ponto de Carga Zero do carvão AN(8)ZnCl ₂ (5)30 - pH5,9.	38
Figura 20: Isoterma de adsorção original (a), isoterma de Langmuir (b) e isoterma de Freundlich (c) da adsorção de fenol pela amostra AN(8)ZnCl ₂ (5)30 e isoterma de adsorção original (d), isoterma de Langmuir (e) e isoterma de Freundlich (f) da adsorção de fenol pela amostra AN(8)ZnCl ₂ (5)30L.....	39

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Composição média do carvão ativado comercial	17
TABELA 2	Planejamento fatorial 2³ empregado na produção do carvão ativado de biomassa amilácea em forno de microondas	22
TABELA 3	Resultados dos rendimentos da produção de CA de biomassa amilácea em forno de microondas e ensaios padrões de porosidade : microporosidade (número de iodo) e mesoporosidade (retenção do corante azul de metileno)	32
TABELA 4	Valores obtidos a partir das isotermas de adsorção para as amostras AN(8)ZnCl₂(5)30 e AN(8)ZnCl₂(5)30	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 JUSTIFICATIVA	10
1.2 OBJETIVOS	11
1.2.1 Geral.....	11
1.2.2 Específicos	11
2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO	20
3.1.1 Reator de pirólise	20
3.1.2 Preparo do amido gelificado (AGS).....	20
3.1.3 Preparo da amostra (AGS) para pirólise.....	20
3.1.4 Pirólise em forno de microondas.....	20
3.1.5 Lavagem do CA para remoção do ativante.....	23
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO E DO CARVÃO ATIVADO	23
3.2.1 Composição elementar - fluorescência de raios X (FRX)	23
3.2.2 Cristalinidade - difração de raios X (DRX).....	23
3.2.3 Mesoporosidade - adsorção de azul de metileno.....	24
3.2.4 Microporosidade – adsorção de iodo	25
3.2.5 Rendimento da pirólise.....	25
3.2.6 Comportamento térmico – análise termogravimétrica diferencial.....	26
3.2.7 Morfologia – microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	27
3.2.8 pH do carvão ativado de biomassa amilácea	27
3.2.9 Ponto de carga zero (PCZ).....	27
3.2.10 Adsorção de fenol	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	30
4.1.1 <i>Composição elementar e cristalinidade</i>	30
4.1.2 <i>Porosidade dos carvões e rendimento da pirólise</i>	30
a) Rendimento de pirólise.....	31
b) Porosidade dos carvões ativados	31
4.1.3 <i>Comportamento térmico – análise termogravimétrica</i>	35
4.1.4 <i>Morfologia – microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	36
4.1.5 <i>pH e ponto de carga zero do carvão AN(8)ZnCl₂(5)30</i>	37
4.1.6 <i>Adsorção de fenol</i>	38
5 CONCLUSÕES	41
6 REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

Dentro do grande cenário agrícola do Brasil observa-se grande potencial de produção e, ao mesmo tempo, desperdício: 26 milhões de toneladas de alimento são desperdiçadas anualmente (MACHADO, 2007). Mais especificamente os amiláceos como a batata e mandioca, tiveram produções anuais em 2010 de aproximadamente 3,6 e 24,3 milhões de toneladas, respectivamente (IBGE, 2011). A supersafra somada a produtos fora das especificações de comercialização resultam em descarte de material (20 toneladas de batata foram jogadas fora somente na cidade de Guarapuava em 2007) com potencial para ser utilizado como matéria prima para a produção de carvão ativado (LEITÃO, 2011).

O carvão ativado é um consolidado adsorvente que pode ser utilizado em efluentes para remoção de compostos indesejáveis, atuando como tratamento terciário. Porém, é um tanto oneroso, o que limita sua utilização (DALLAGO, SMANIOTTO, 2005).

Este trabalho apresenta um estudo sobre a produção e caracterização de carvão ativado de biomassa amilácea ativado com cloreto de zinco e pirolisado em reator de quartzo, especialmente construído para forno de microondas.

1.1 JUSTIFICATIVA

O Brasil tem apresentado forte expansão econômica, o que tem resultado também no consumo de água crescente concomitante a uma geração de esgoto e efluentes que necessitam de tratamento em volume e eficiência equivalentes.

Atualmente, além dos poluentes tradicionais, há uma série de compostos emergentes nas águas de abastecimento, para os quais os tratamentos com carvões ativados e outras tecnologias modernas são recomendadas. Entretanto a sua não utilização, principalmente devido aos elevados custos, pode tornar questionável a presença de compostos indesejáveis, que mesmo em concentrações muito baixas possam oferecer riscos a médio e longo prazo para a população. (LOPES et al, 2008)

O emprego de carvões ativados no tratamento de águas esta consolidado. Entretanto, as pesquisas para o barateamento de seu custo de produção através do

emprego de matérias-primas residuais tem avançado.

A produção de carvão ativado a partir de biomassa residual e a viabilização do seu uso proposto neste estudo podem atuar como um tripé sócio/econômico/ambiental bastante interessante: elimina um resíduo orgânico destinado a aterro sanitário, gera lucro para o produtor rural, que pode pré-carbonizar os resíduos de produção e comercializá-los, e contribui para a expansão do uso do carvão ativado no tratamento de água, melhorando a qualidade de vida da população (SILVA, CAMPOS, 2008).

A utilização da técnica de aquecimento por microondas é fundamental ao trabalho, pois as vantagens sob o ponto de vista ambiental devido ao fato de gastar menos energia em relação a fornos convencionais, de não gerar subprodutos entre outras vantagens, fazem parte de um processo que pode integrar vários sistemas de produção mais limpa em escala industrial nos próximos anos (SANSEVERINO, 2002).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

- Produzir e caracterizar carvões ativados de biomassa amilácea, pirolisados em forno de microondas.

1.2.2 Específicos

- Produzir carvões ativados de biomassa amilácea sob condições variadas, em forno de microondas;
- Fazer a caracterização química (pH e PCZ), morfológica, de porosidade e de comportamento térmico dos carvões ativados;
- Avaliar a aplicabilidade dos CA de biomassa amilácea para o polimento de efluentes líquidos contendo fenóis.

2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS

Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre a produção de carvão ativado, necessária para o bom entendimento dos resultados apresentados neste trabalho. Os aspectos relacionados ao amido já foram amplamente tratados em outros trabalhos (BERNARDES, 2009; GARCIA, 2010B, CAPUDI, 2010; DUWE, 2011), e devido a isto, não será apresentado.

Produção em forno convencional - O processo de produção do carvão ativado geralmente envolve 2 etapas: a carbonização, abaixo de 800° C e, posteriormente, a ativação do produto carbonizado, etapas que irão desenvolver a porosidade do material que vão garantir sua capacidade adsortiva.

Toda matéria carbonácea pode ser convertida em carvão ativado, porém, as propriedades finais do produto dependem da matéria prima utilizada (podendo ser de material ligninínico, amiláceo e outros), das condições de ativação (tipo de ativador, proporção) e condições de carbonização (técnica empregada, atmosfera) (BANSAL; GOYAL, 2005).

Durante o processo de pirólise, os heteroátomos mais comuns encontrados na matéria orgânica (H, N e O) são eliminados como espécies químicas voláteis. Já a ativação aumenta a área superficial do carvão através da produção de poros de diversos tamanhos e formatos, podendo chegar à até 2500 m²/g (BANSAL; GOYAL, 2005).

Ativação - O processo de ativação do carvão pode ocorrer basicamente por dois meios: ativação física ou química. A ativação física geralmente é executada utilizando CO₂ ou vapor, enquanto na carbonização da matéria na presença de agentes químicos (ativação química), estes agentes influenciam na decomposição pirolítica e inibem a formação do alcatrão. Este tipo de ativação ocorre em menor temperatura em relação à ativação física, o que resulta em melhor estrutura dos poros. Os agente químicos mais utilizados para ativação são bases alcalinas e alcalino-terrosas, ácidos e sais como KOH, NaOH, K, Na, AlCl₃, ZnCl₂, MgCl₂, H₃PO₄ entre outros. A temperatura de carbonização interfere na área superficial do carvão produzido, como mostra a Figura 1 (YAGMUR et al, 2008).

As vantagens do processo de ativação química em relação ao físico estão no baixo custo de energia, uma vez que o processo químico requer temperaturas mais baixas, além de fornecer um rendimento maior (mais carvão ativado com a mesma quantidade de matéria prima) que o processo físico. Porém, a ativação física pode ser menos prejudicial ao ambiente, uma vez que se utiliza de gases como CO_2 e CO em baixas quantidades (HU; SRINIVASAN; YAMING, 2001).

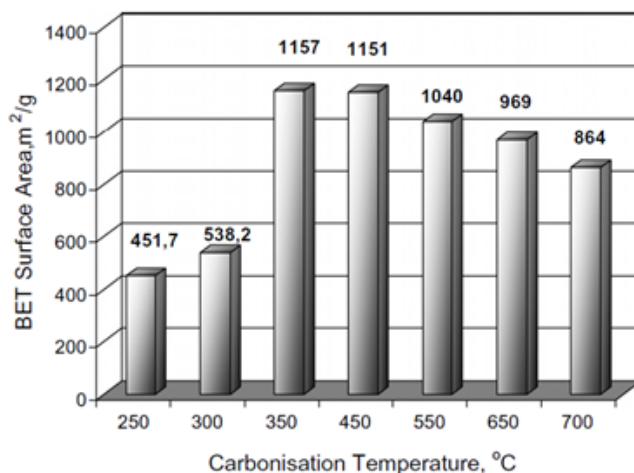


Figura 1: Efeito da temperatura da carbonização na área superficial. Fonte: YAGMUR et al - 2008.

O carvão ativado é um excelente adsorvente para a remoção de uma grande variedade de contaminantes a partir de matrizes diferentes. Suas vantagens derivam principalmente da área de superfície grande, bem desenvolvida estrutura porosa e a presença de grupos funcionais de superfície (YAGMUR et al, 2008).

No entanto, o carvão ativado é caro, o que limita a sua utilização em grande escala. Um método potencial para reduzir o seu custo é produção de carvão ativado a partir de materiais de baixo custo, tais como subprodutos agrícolas, que tem atraído um número crescente de interesse de pesquisa nos últimos anos.

É sabido que as propriedades físicas e químicas da superfície do carvão ativado têm um efeito significativo sobre o desempenho de adsorção. Recentemente, muita atenção tem sido dada à modificação de carvão ativado para melhorar a sua afinidade com determinados poluentes. Os métodos químicos e térmicos são normalmente empregados para este fim. No tratamento químico, alguns grupos funcionais poderiam ser introduzidos na superfície do carbono, através de várias substâncias químicas, incluindo ácido / base, oxidantes fortes, sais

ou surfactantes. O tratamento térmico também pode alterar as características químicas de superfície, e é considerada a mais eficaz para a adaptação da estrutura porosa (YAGMUR et al, 2008).

Um grande número de trabalhos sobre a modificação térmica de carvões ativados tem sido relatado, em que a mudança das propriedades físico-químicas de superfície foi estudada e o incremento da adsorção de alguns poluentes foi alcançado (YAGMUR et al, 2008).

Produção e ativação em forno de microondas - As microondas são ondas eletromagnéticas geradas pelas válvulas magnetron, cuja energia está diretamente relacionada à frequência. Os efeitos destas ondas sobre corpos líquidos ou sólidos que possuam sensibilidade a um campo elétrico alternado são: Absorção, mudança da estrutura e aquecimento (KINGSTON, 1988). O aquecimento se dá basicamente por dois mecanismos: rotação de dipolo e condução iônica, que consistem no alinhamento de moléculas que possuam momento de dipolo induzido ou permanente e na migração de íons dissolvidos para o campo eletromagnético gerado (KINGSTON, 1988).

As características do aquecimento por microondas são : o aquecimento de dentro para fora; gradiente homogêneo; não necessita de trocadores de calor, o que resulta em menos perda para o ambiente; a alta velocidade de aquecimento e a ação seletiva.

A radiação de microondas tem sido aplicada com êxito para a preparação e regeneração de carvão ativado (YAGMUR et al, 2008).

O carvão ativado é um bom absorvedor da energia de microondas, através da rotação de dipolo e condução iônica (YAGMUR et al, 2008).

O aquecimento por microondas tem a vantagem de uma rápida elevação e distribuição da temperatura, além da economia de energia em relação ao método térmico convencional (YAGMUR et al, 2008). Assim, espera-se que a radiação de microondas será uma tecnologia viável para a modificação de carvões ativados. Conforme YAGMUR et al (2008), “até agora, existem relativamente poucos estudos nesta área.”

Segundo YAGMUR et al., 2008, em aquecimento convencional, as transferências de energia ocorrem do exterior para o interior, por condução e convecção, o que resulta em um gradiente térmico que vai se atenuando da superfície para o interior. Por outro lado, a radiação de microondas causa interno e volumétrico aquecimento, levando a um gradiente térmico oposto àquele de aquecimento convencional. Como resultado, a parte interior do carvão ativado é aquecida, de forma mais favorável ao abrigo da radiação de microondas, o que facilita o processo de modificação.

A taxa de aquecimento do carvão ativado em forno deste tipo depende de alguns fatores, tais como composição química, propriedades dielétricas, tamanho de partícula entre outros. De maneira geral, o tempo de ativação fica na ordem de três vezes menor em relação aos fornos convencionais, indicando a maior eficiência de aquecimento. Em apenas poucos minutos, pode-se chegar à temperaturas em torno de 1000°C. A pirólise em forno de microondas favorece a formação de microporos (ZHANG et al, 2009).

Fonseca (2009) e Garcia (2010) avaliaram as propriedades de adsorção de carvões produzidos a partir de lodo de esgoto e biomassa amilácea respectivamente, ativados com H_2SO_4 e $ZnCl_2$ e ambos obtiveram melhores resultados com o cloreto de zinco. A variação de concentração de $ZnCl_2$ interfere na característica estrutural do adsorvente: baixas concentrações favorecem a formação de microporos, enquanto altas concentrações favorecem a formação de mesoporos (HU; SRINIVASAN; YAMING, 2001).

Estudos de produção de carvão de casca de pistache com ativação por cloreto de zinco sob atmosfera de nitrogênio ou vácuo já foram feitos e algumas coisas foram observadas: a partir de uma certa proporção de ativante/massa de precursor, o cloreto de zinco inibe a volatilização inicial, o que resulta em maior teor de carbono final (LUA; YANG, 2005).

Conforme o aumento da proporção do cloreto de zinco, este atua como um desidratante, que suprime a formação de alcatrão ou qualquer outro líquido que possa “entupir” os poros do adsorvente. As espécies volatilizadas não têm dificuldade em transportar-se pelos poros do carvão ativado impregnado com tal ativante, o que faz com que elas sejam liberadas durante o processo. Este fato está diretamente relacionado com o rendimento, uma vez que uma maior volatilização recai sobre uma menor massa de produto e inversamente com a área superficial,

que é elevada devido ao aumento da porosidade interna (LUA; YANG, 2005).

Até certa concentração, o cloreto de zinco favorece a formação de microporos, porém, com o aumento contínuo, nota-se que a volatilização demasiada das espécies acaba aumentando o tamanho dos poros, contribuindo assim para a formação de mesoporos (LUA; YANG, 2005).

O aumento da temperatura contribui para maior eliminação das espécies voláteis, porém, promove o aumento do teor de carbono fixo (análogo à densidade) (LUA; YANG, 2005).

Propriedades - O carvão ativado (Figura 2) possui uma estrutura microcristalina carbonácea diferente da estrutura do grafite (ambos compostos basicamente por carbono), pois este possui espaço entre camadas em torno de 0,335 nm enquanto aquele possui espaço entre camadas na ordem de 0,34 a 0,355 nm. A orientação das camadas se dá durante o processo de carbonização, sendo o carvão ativado o menos ordenado (Figura 3) devido à presença de heteroátomo como oxigênio e outros, além dos defeitos de bordas e sítios livres (BANSAL; GOYAL, 2005).

Estudos mostram que as estruturas microcristalinas do carvão ativado possuem carbonos com elétrons desemparelhados, que podem interagir com heteroátomos, originando outros grupos de superfície através de ligações químicas (quimissorção) (BANSAL; GOYAL, 2005).

A Tabela 1 mostra a composição elementar do carvão ativado, disponível comercialmente. A quantidade de oxigênio na composição do carvão ativado depende basicamente da matéria prima utilizada para a produção do mesmo (BANSAL; GOYAL, 2005)

É aceita a possibilidade de que o carvão possua poros com diâmetro inferior a 1nm, assim como poros com diâmetro de milhares de nm. Para tanto, a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) classificou os poros dos carvões da seguinte maneira (BANSAL; GOYAL, 2005): Microporos: aqueles com diâmetro inferior a 2 nm; Mesoporos: aqueles com diâmetro superior a dois nm e inferior a 50 nm e Macroporos: aqueles com diâmetro superior a 50nm.

Os microporos constituem cerca de 95% da área superficial e são eles que melhor definem a capacidade de retenção do adsorvente carbonáceo, enquanto os mesoporos contribuem com apenas 5% da área superficial e tem maior pressão de vapor durante a condensação capilar (BANSAL; GOYAL, 2005).

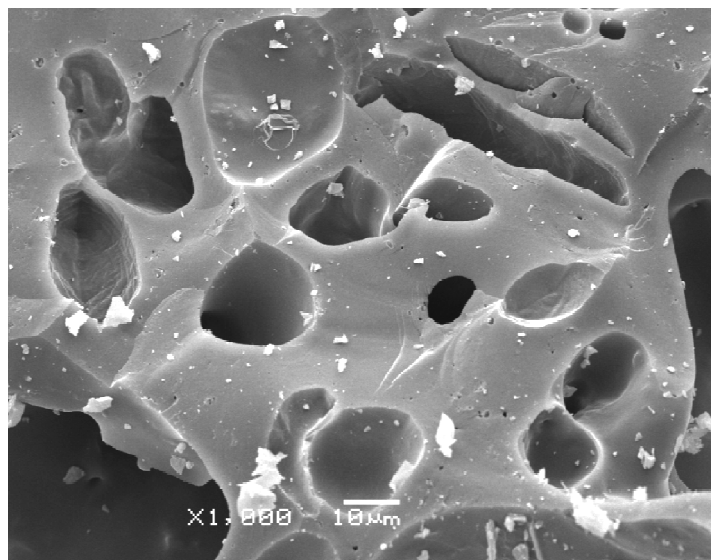


Figura 2: Imagem de carvão ativado de biomassa amilácea obtida através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 1000x. Fonte: BERNARDES, 2009.

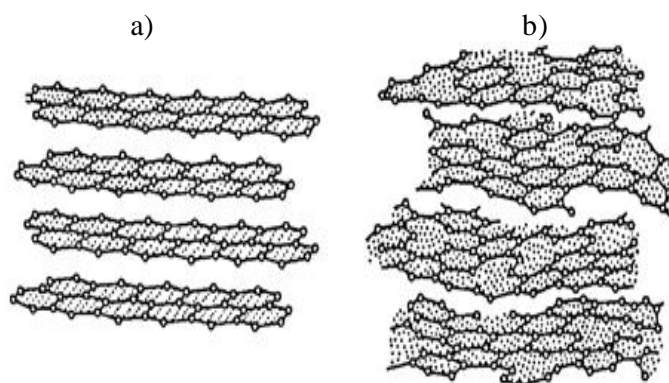


Figura 3: Estrutura do grafite (a) e estrutura do carvão (b). Fonte: BANSAL; GOYAL, 2005.

Tabela 1 - Composição média do carvão ativado comercial. Fonte: BANSAL; GOYAL, 2005.

C%	H%	N%	S%	O%
88	0,5	0,5	1	6 a 7

A capacidade de retenção do carvão ativado é vista tanto pela porosidade interna (adsorção física ou fisissorção) quanto pela estrutura química da superfície e

sua ligação com heteroátomos. O exemplo mais importante é a ligação C-O, que interfere nas características da superfície como retenção de água, polaridade, acidez e também nas características físico-químicas como reatividade e condução de eletricidade. Estas características então tornam o carvão apto para processos de adsorção de vapores polares, gases, e eletrólitos (BANSAL; GOYAL, 2005). Como a identificação dos grupos C-O de superfície são feitas através de técnicas que provocam sua dessorção, neutralização, técnicas de raios-X, espectroscopia de infravermelho, a natureza dos grupos não está perfeitamente estabelecida, pois há vários resultados divergentes e a complexidade da superfície do carvão ativado é alta e de difícil reprodução. As folhas que constituem a estrutura possuem falhas e bordas que contém carbonos com elétrons desemparelhados e de alta energia potencial, os quais são chamados de “sítios ativos”. (BANSAL; GOYAL, 2005)

Equilíbrios de adsorção – Os modelos empregados no estudo dos processos de adsorção podem ser os fornecidos pelas isotermas de equilíbrio de adsorção. As isotermas de adsorção são representações gráficas de experimentos de adsorção realizados à temperatura constante, que apresentam a concentração de equilíbrio *versus* a massa de certa substância adsorvida por massa de adsorvente. Os modelos mais consolidados e vistos na literatura são: Langmuir e Freundlich (BRANDÃO, 2006).

a) Langmuir – “A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada na superfície do material adsorvedor contendo um número finito de sítios. O modelo desta isoterma segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados. Cada um destes sítios ativos pode acomodar um composto adsorvido e a energia de adsorção de cada espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície” (STACHIW, 2005).

b) Freundlich – “O modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo de características empíricas. Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsortiva” (STACHIW, 2005).

Aplicação na remoção de fenóis - Os compostos fenólicos são comumente encontrados em diversas matrizes, caracterizando-se como contaminantes ambientais. Sua presença se deve principalmente à atividade de indústrias petroquímicas, refinarias, produtoras de inseticidas e pesticidas, bem como devido a sua utilização em processos intermediários de fabricação de plásticos, tintas, entre outros. A ocorrência na água pode limitar a reutilização desta, uma vez que confere sabor e odor desagradáveis, causa irritação à membranas e mucosas e pode ser um potencial carcinogênico (DABROWSKI et al, 2005).

Diferentes tratamentos vêm sendo propostos para a remoção de fenol, como oxidação por ozônio, biodegradação aeróbica e anaeróbica, resinas de troca iônica porém o melhor e mais empregado método é o da adsorção por carvão ativado (DABROWSKI et al, 2005).

A mesoporosidade dos carvões ativados não atua diretamente sobre fenóis, sendo negligenciáveis em termos de adsorção direta. Porém, se o adsorvente possuir alta microporosidade (responsável direta pela adsorção de fenol) aliada a uma boa mesoporosidade, esta contribuirá para que haja uma condução do fenol até os microporos, facilitando o contato e contribuindo para a remoção destes compostos do seio da solução (DABROWSKI et al, 2005).

A adsorção de fenol por carvões ativados está relacionada não somente à porosidade do adsorvente, como também aos grupos funcionais presentes na estrutura deste. O fenol é considerado um ácido fraco, portanto, possui afinidade com grupos de caráter básico que podem ser agregados à superfície do adsorvente através da funcionalização com espécies básicas (STAVROPOULOS, 2008).

Em situações nas quais $\text{pH} > \text{pK}_a$, a tendência é que o fenol permaneça majoritariamente na forma ionizada, como fenolato, assim como a superfície do carvão também ficaria desprotonada e com predominância de cargas negativas, o que geraria uma repulsão eletrostática entre adsorvato e adsorvente, reduzindo o poder de adsorção e remoção dos compostos fenólicos do seio da solução. Já em situações de $\text{pH} < \text{pK}_a$, a acidificação da superfície do carvão e a predominância do fenol em sua forma molecular neutra, são favorecidos os efeitos de doador-aceptor de elétrons do anel com os elétrons livres de superfície do adsorvente (RICHARD, 2009).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os equipamentos, materiais e métodos relacionados à seguir.

3.1 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

3.1.1 Reator de pirólise

Foi desenvolvido um reator de quartzo (31 mm interno, 35 mm externo e 240 mm de comprimento) apoiado sobre duas estruturas de carbetto de silício, com portas de silicone alimentado por um fluxo constante de nitrogênio (Figura 4) para a pirólise em forno de microondas doméstico da marca Consul modelo CMS25ABHNA (700W). Um medidor de vazão foi conectado ao cilindro de N₂ gasoso 5.0 e, naquele, um tubo de silicone que foi transpassado pela carcaça do forno de microondas até chegar à cavidade de aquecimento (KARAM, 2011).

3.1.2 Preparo do amido gelificado (AGS)

O amido puro foi cozido no forno de microondas de 10 em 10 minutos a uma potência de 50% na presença de água (seguindo a proporção de 3 g de amido para 8 g de água), até a formação de um gel semitransparente. Este gel foi seco no próprio forno de microondas em tempo também de 10 minutos e potência de 50% até completa solidificação e posterior trituração em liquidificador, resultando na amostra de amido gelatinizado utilizada em todo o trabalho.

3.1.3 Preparo da amostra (AGS) para pirólise

A aproximadamente 9,0 gramas de amido gelatinizado seco (AGS) foram adicionados 7 mL das soluções de ativante.

3.1.4 Pirólise em forno de microondas

Os experimentos de pirólise foram conduzidos empregando um planejamento fatorial (PF) 2³. A concentração do ativante (solução de ZnCl₂) foi de 2 mol/L (-) e 5 mol/L (+). Os experimentos foram conduzidos em atmosfera pobre em

oxigênio (-) e utilizando fluxo de N_2 de 8 L/h (+). Os tempos de pirólise foram de 15 min (-) e 30 min (+), como testado previamente por GARCIA, 2010. Após o resfriamento do reator, este foi aberto e o produto obtido (Figura 5), retirado com a ajuda de uma espátula para determinação da sua massa em balança analítica, para cálculo percentual de rendimento.

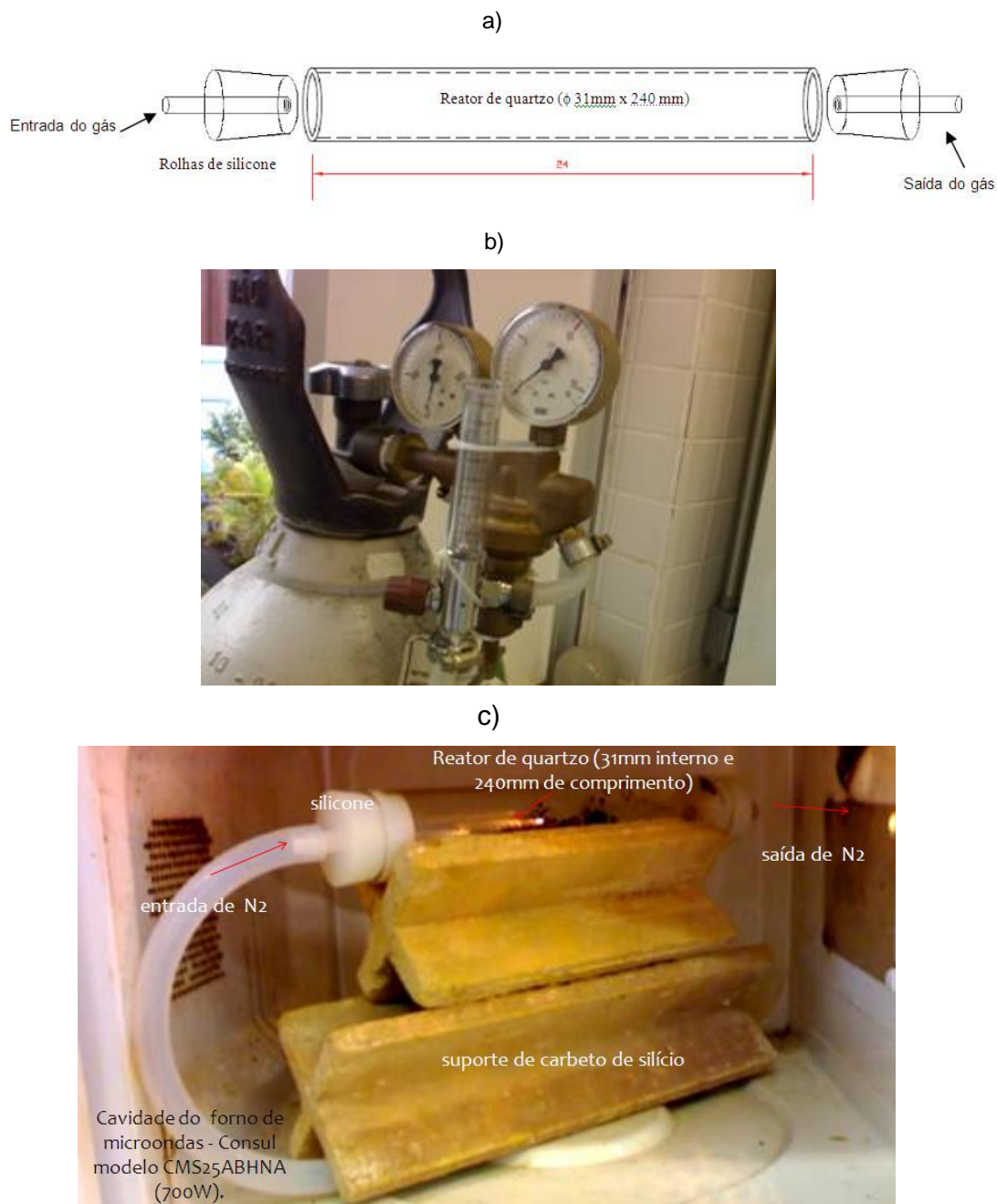


Figura 4: Desenho esquemático do reator de quartzo (a), fotografia do cilindro de gás inerte com medidor de vazão (b), e fotografia do reator de quartzo sobre o suporte de carbeto de silício na cavidade do aparelho de microondas (c). Fonte: KARAM, 2011.

Posteriormente à pesagem, o carvão em barra foi moído com a ajuda de um pistilo sobre uma cápsula de porcelana. Após, passou-se por uma malha 100 mesh, concluindo o processo de produção que o caracteriza como carvão ativado pulverizado de alta área superficial. Todas as amostras foram codificadas seguindo este padrão: AN(x)ZnCl₂(x)xx, que explica-se por ser carvão de amido (A), seguido da vazão de N₂ em L/h, do ativante e de sua concentração em mol/ e ao final o tempo de pirólise em minutos, podendo receber ao final um “L” referente à lavagem.

Foram preparadas 8 amostras sob condições variadas, que estão apresentadas na Tabela 2.



Figura 5: Carvão ativado produzido: em pedaço (a) e pulverizado- CAP (b).

Tabela 2 – Planejamento fatorial 2³ empregado na produção do carvão ativado de biomassa amilácea em forno de microondas.

Variável		Nível (-)	Nível (+)		
A (ZnCl ₂ - mol/L)		2	5		
T (min)		15	30		
N ₂ (L/h)		0	8		
Experimento	Codificação	A	T	N ₂	
1	AN(0)ZnCl ₂ (2)15	-	-	-	
2	AN(0)ZnCl ₂ (5)15	+	-	-	
3	AN(0)ZnCl ₂ (2)30	-	+	-	
4	AN(0)ZnCl ₂ (5)30	+	+	-	
5	AN(8)ZnCl ₂ (2)15	-	-	+	
6	AN(8)ZnCl ₂ (5)15	+	-	+	
7	AN(8)ZnCl ₂ (2)30	-	+	+	
8	AN(8)ZnCl ₂ (5)30	+	+	+	

3.1.5 Lavagem do CA para remoção do ativante

Aproximadamente 5 gramas da amostra do carvão que obteve os melhores resultados de micro e mesoporosidade foram colocados sobre um sistema de filtração a vácuo com 2 membranas de filtração qualitativas. HCl 0,1 mol/L foi adicionado continuamente à massa de carvão para solubilização e lixiviação do zinco remanescente do processo de ativação. O filtrado foi coletado e adicionado de NaOH 0,1 mol/L para averiguar a formação do $Zn(OH)_2$ insolúvel, até que não houvesse mais a formação deste, o indicativo de que o zinco não estaria mais presente na amostra de carvão, para então ser lavado com água deionizada até atingir pH 7. O carvão lavado e reativado termicamente foi empregado em experimentos de adsorção de fenol.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO E DO CARVÃO ATIVADO

3.2.1 Composição elementar - fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios x permite analisar tanto qualitativa quanto quantitativamente e de maneira não destrutiva, a presença de elementos na amostra, através da incidência de radiação de alta energia (raios gama ou raios x de alta energia), responsável pela excitação eletrônica e consequente emissão de fótons, os quais possuem energias distintas e são característicos de cada elemento. Tal análise foi feita utilizando um espectrômetro Philips PW2400 na amostra de precursor - amido puro (AP).

3.2.2 Cristalinidade - difração de raios X (DRX)

A difração de raios x é utilizada na caracterização de estruturas microcristalinas, nas quais as ondas incidentes podem ser espalhadas pelos elétrons sem perda de energia. Caso estes elétrons estejam organizados de maneira sistemática regular, como em compostos cristalinos, e o espaço interplanar entre eles for próximo aos comprimentos de onda emitidos, haverá emissões periódicas que poderão ser observadas sob vários ângulos de incidência. A amostra de amido precursora foi submetida a análise de DRX para caracterização do amido de mandioca puro (AP), que deve apresentar cristalinidade devido à fração de amilopectina (cristalina) que o compõe.

3.2.3 Mesoporosidade - adsorção de azul de metileno

A análise de azul de metileno é importante para a caracterização dos adsorventes carbonáceos, pois infere sobre a estrutura de meso porosidade e capacidade de troca de cátions com a superfície.

Preparadas as soluções de ácido acético (0,25% e 5%) e a solução de azul de metileno (1200 mg/L), foi construída uma curva analítica com 5 pontos através de varreduras no espectrofotômetro de UV-Vis (Figura 6), tendo como base o comprimento de onda de 665nm. Foram utilizadas concentrações de 2,4 a 10,2 mg/L e o padrão externo, bem como a equação da reta e o coeficiente de correlação correspondentes podem ser vistos na Figura 7.

Empregou-se uma adaptação da procedimento CEFIC :European Council of Chemical Manufacturers' Federations (2011), na qual 0,4 g de cada amostra de cada carvão foi seca em estufa a 150°C por uma hora e em seguida adicionada de 50 mL da solução de azul de metileno (1200 mg/L) em um erlenmeyer de rolha esmerilhada que foi então fechado e colocado em shaker para agitação a 150 rpm por 30 min. Ao término desta agitação a amostra foi filtrada em dois papéis filtro para posterior diluição do filtrado (1:100) e leitura em 665 nm em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

Obtendo-se o resultado de concentração da solução residual, esta é subtraída da concentração inicial e multiplicada pelo volume para ter como resultado a massa adsorvida. Este valor dividido pela massa de carvão fornece o X/m , que seria a massa de azul de metileno retida (em miligramas) por grama de carvão ativado.

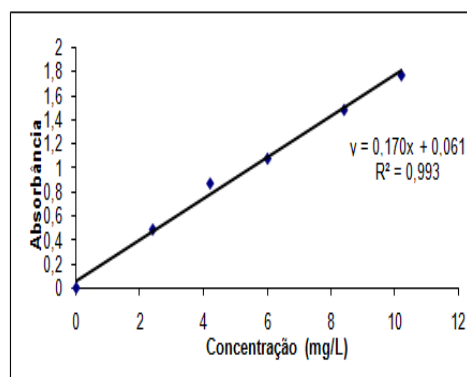
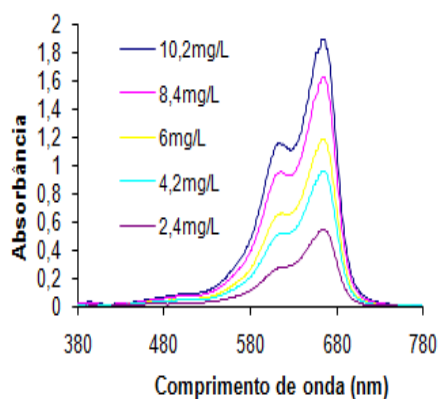


Figura 6: Espectro de varredura para determinação do λ a ser analisado e construção da curva analítica

Figura 7: Curva analítica construída para cálculo de azul de metileno residual.

3.2.4 Microporosidade – adsorção de iodo

A norma (ASTM D4607-94) usualmente utilizada para obtenção do número de iodo através do método titulométrico foi adaptada para um método espectrofotométrico (390 nm). Na obtenção da curva analítica foram empregados sete padrões de iodo. A partir desta curva, a concentração de iodo residual (eixo das abcissas) foi substituída pelo seu correspondente número de iodo, calculado a partir do cálculo titulométrico. Substituíram-se os valores de absorvância para os valores de concentração real da solução e, finalmente, os valores de concentração foram convertidos para concentração adsorvida, que é a diferença entre a concentração inicial e a concentração residual. Através desta última curva obtida, pode-se calcular o número de iodo do adsorvente diretamente através da leitura por espectrofotômetro após a obtenção do filtrado. Sendo assim, 0,5 g de carvão pesados em balança analítica foram secos a 150°C por 2 horas em um erlenmeyer de 250 mL com rolha esmerilhada. Foram adicionados 5 mL de HCl 5% e 50 mL de solução de iodo-padrão e colocada a rolha para imediata agitação manual por 30 segundos seguida de filtração em papel filtro qualitativo para subsequente diluição (1:100) e leitura no espectrofotômetro a 390 nm. O valor obtido é a concentração da solução residual, a qual foi subtraída da solução inicial fornecendo o valor de concentração adsorvida, correlata direta do número de iodo. Todas as curvas citadas encontram-se na Figura 8.

3.2.5 Rendimento da pirólise

O AGS é pesado em balança analítica antes de entrar em contato com o ativante, assim como o carvão ativado logo após o término da pirólise. O rendimento é calculado dividindo-se a massa final pela inicial e multiplicando por 100.

Como os carvões produzidos não foram lavados e há uma diferença de massa decorrente da impregnação do ativante nas variadas concentrações, a análise de rendimento foi realizada separadamente para as amostras ativadas com ZnCl_2 2 mol/L (experimentos ímpares – 1, 3, 5 e 7) e ZnCl_2 5 mol/L (experimentos pares – 2, 4, 6 e 8).

3.2.6 Comportamento térmico – análise termogravimétrica diferencial

A análise termogravimétrica infere sobre a degradação do material ao passar por uma rampa de temperatura em ambiente controlado. Com temperatura inicial de 30° C, final de 1000° C, aumento de 10° C/min e vazão de 50 ml/min de N₂, a amostra de amido puro foi analisada de maneira semelhante à GUIMARÃES, 2006.

As amostras de carvão ativado analisadas foram: a que apresentou os piores resultados de porosidade e a que apresentou os melhores resultados de porosidade.

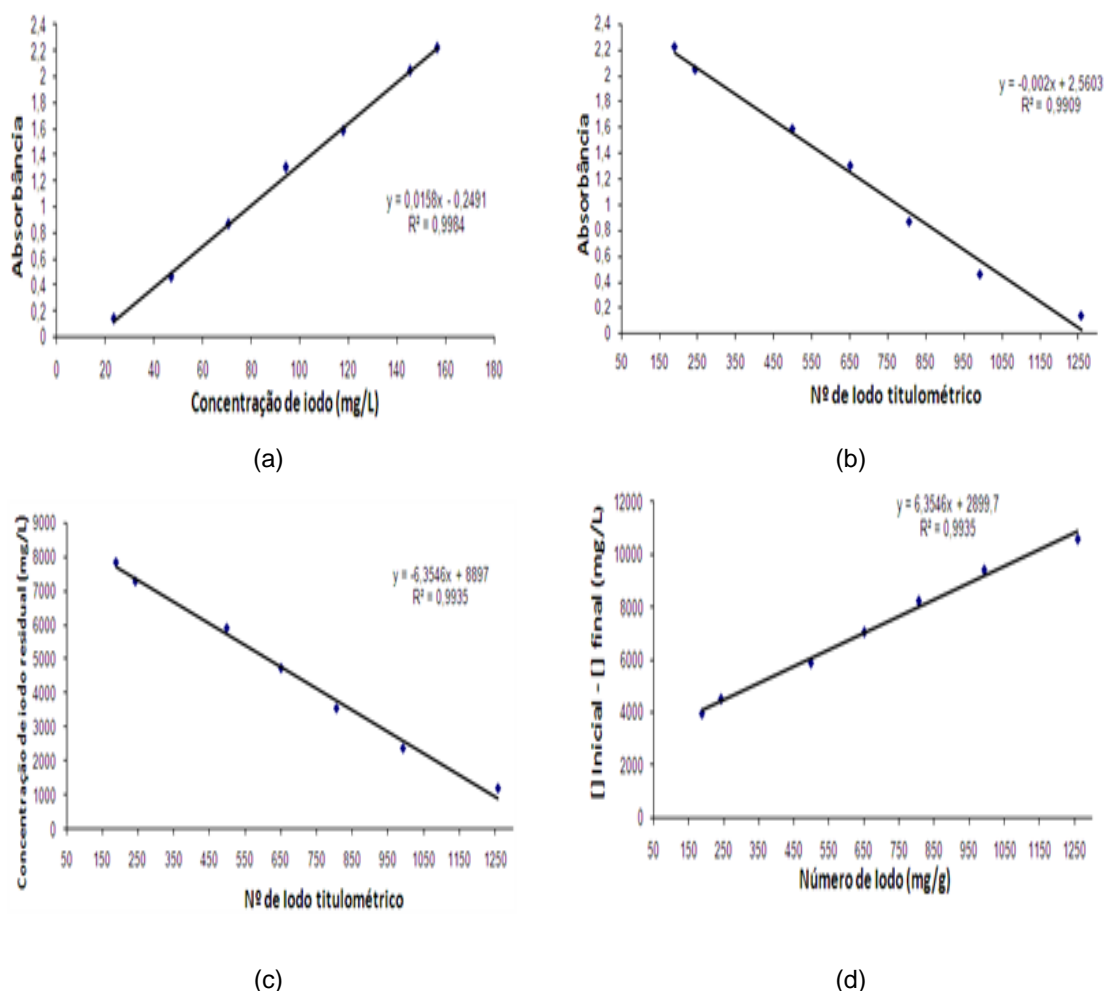


Figura 8: Curva analítica usada para a determinação de iodo residual, por espectrometria em 390 nm – (a); Relação entre a absorbância do iodo residual e o número de iodo, determinado por iodometria, conforme a norma ASTM D4607-94 (b); Relação entre a concentração de iodo residual (mg/L) determinada por espectrometria e o número de iodo, obtido por iodometria, conforme a norma ASTM D4607-94 (c); Relação entre a diferença entre concentração inicial e final obtida por espectrometria e o número de iodo, obtido por iodometria, conforme a norma ASTM D4607-94 (d).

3.2.7 Morfologia – microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de amido puro (AP) e as duas amostras de carvão citadas no item 3.2.6 foram analisadas morfológicamente através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumentos variando de 1000 a 30000x.

3.2.8 pH do carvão ativado de biomassa amilácea

O pH do carvão com melhores índices de porosidade foi aferido seguindo adaptação da metodologia ASTM D3838-80, na qual tomou-se 10g de carvão, adiciona-se água quente e mantém o aquecimento até o ponto de fervura. Mantém a fervura por 15 minutos para então filtrar a solução resfriada e aferir o pH da mesma com um peagâmetro. O ensaio foi feito em duplicata.

3.2.9 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero foi aferido na amostra de melhor porosidade, através da metodologia de Mular e Roberts, 1966. Pesou-se 1g em cada um dos 5 béqueres utilizados para a análise e em seguida foram adicionados 25mL de solução de HNO_3 0,01 mol.l⁻¹ em cada um deles, para então ficarem em repouso por 24 horas. Após este período, o pH foi ajustado para 3, 5, 7, 9 e 11, respectivamente, utilizando KOH ou HNO_3 , ambos a 5%, ficando em repouso por mais 24 horas. Após isso, anotou-se os pH's e definiu-se o mesmos como pH inicial para então adicionar 0,23g de KNO_3 e agitar até completa solubilização para então repousar por mais 24 horas e anotar o pH final. Os dados obtidos foram exposto em um gráfico de pH final *versus* pH inicial – pH final (ΔpH). O ponto que intercepta o eixo das abcissas é definido como ponto de carga zero do carvão.

3.2.10 Adsorção de fenol

Inicialmente construiu-se a curva analítica do fenol, apresentada na Figura 9, com monitoração em espectrofotômetro de UV-Vis (270nm). Posteriormente empregando-se os procedimentos para a obtenção das isotermas de adsorção previstas pela norma ASTM D3860-79. O carvão de melhor porosidade, com e sem lavagem e o CAP 118 CB (comercial) foram usados nos ensaios.

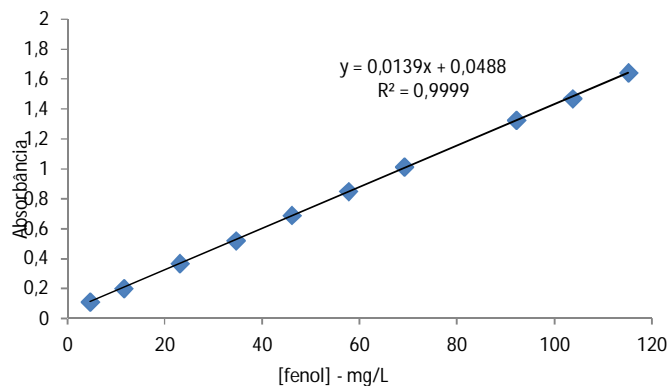


Figura 9: Curva analítica usada na determinação do fenol.

Foram pesadas em balança analítica, 6 amostras de cada carvão, com variadas massas em erlenmeyers. Alíquotas de 50mL de solução de fenol 112,5 mg/L foram colocadas em contato com todas as amostras, que foram tampadas e em seguida ficaram por 30 minutos sob agitação em Shaker a 150 rpm. Após filtração em 2 filtros qualitativos e leitura no espectrofotômetro em 270nm, pôde-se obter os dados necessários para construção das isothermas. Dependendo do resultado, foram feitos mais pontos na isoterma, com finalidade de obter um resultado mais completo e significativo.

“As isothermas do modelo de Freundlich foram obtidas graficamente, com o artifício de linearização, colocando os termos $\log q_e$ versus $\log C_e$. As constantes de adsorção foram calculadas com a equação da reta obtida, através do coeficiente linear sendo igual a $\log K$ e angular igual a $1/n$ (Equação 1). O mesmo foi realizado para o modelo de Langmuir, porém com os termos $1/(q_e)$ versus $1/C_e$. A partir da equação da reta foi possível determinar as constantes de adsorção mediante o coeficiente linear ($1/q_m$) e angular ($1/(qmb)$) (Equação 2)” (HAMDAOUI, NAFFRECHOUX, 2007)

$$\log q_e = \log K' + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1)$$

Onde: x = quantidade de adsorvato adsorvido (mg)

m = massa de adsorvente utilizada (g)

C_e = concentração no equilíbrio

q_e = quantidade, em massa, adsorvida no equilíbrio por massa de adsorvente

K = parâmetro de Freundlich relacionado com a capacidade de adsorção(mg/g)

n = parâmetro de Freundlich relacionado à heterogeneidade do sólido.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times b} \times \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

Onde: x = quantidade de adsorvato adsorvido (mg)

m = massa de adsorvente utilizada (g)

q_e = Capacidade de adsorção do material em estudo em mg do adsorvente por g do material adsorvedor (mg/g);

q_m = capacidade de adsorção máxima correspondendo a cobertura completa da monocamada (mg/g);

b = constante de equilíbrio, relacionada com a energia de adsorção (L/mg);

C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg/L).

O fator R_L de separação adimensional indica o grau de evolução do processo de adsorção. Se for igual a zero, indica uma adsorção irreversível. Se estiver entre 0 e 1 que a adsorção é favorável. Se for igual a 1, indica que o processo ocorre de forma linear. Se for maior do que 1, o processo é desfavorável. O cálculo deste fator deve ser feito através da Equação 3:

$$: R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3)$$

Sendo:

R_L : o fator de separação adimensional, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção.

C_0 : a concentração inicial da solução (mg/L).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Composição elementar e cristalinidade

Por ser um material orgânico, composto basicamente por C, H e O, o amido apresenta grande perda ao fogo (99,8%) e cinzas minerais constituídas de sílica, potássio, cálcio, fósforo, ferro e o enxofre determinado na forma de óxido.

A amostra de amido apresentou picos em 15, 17, 22 e 24° em 2θ , característicos de amidos de tuberosa padrão B (amido de mandioca) - Figura 10, demonstrando similaridade com o resultado obtido por LACERDA, 2006.

4.1.2 Porosidade dos carvões e rendimento da pirólise

Em seguida serão discutidos os resultados do planejamento fatorial empregado na produção do carvão ativado de biomassa amilácea, onde foram analisadas as influências das variáveis controláveis e suas combinações sobre o rendimento em massa de carvão e também sobre a porosidade desenvolvida, empregando os ensaios padronizados. A análise através da representação geométrica e da superfície de resposta teve como base os dois efeitos de maior significância. A Tabela 3 mostra os resultados dos rendimentos de carvão e desenvolvimento de porosidade sob variadas condições de produção.

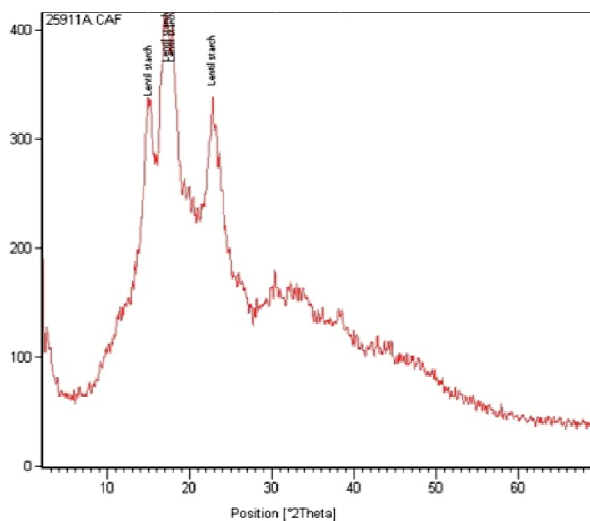


Figura 10: Difratograma da amostra de amido puro de mandioca (AP).

a) Rendimento de pirólise

Dentre os experimentos ímpares o resultado mais contundente é o apresentado pelo experimento 5: AN(8)ZnCl₂(2)15, que indicou um rendimento 16% maior em relação ao seu equivalente sem nitrogênio - AN(0)ZnCl₂(2)15 (experimento 1). Apesar de não possuir mecanismo de medição de temperatura, acredita-se que pelo fato de usar uma menor concentração de ativante, menor faixa de tempo e atmosfera inerte, a combustão e a temperatura máxima atingida pelo processo sejam mais baixas, situação na qual grupos de CO de superfície seriam preservados (GUIMARÃES, 2006). Observa-se uma pequena influência negativa do tempo de carbonização nos resultados de rendimento, fato que se explica devido ao contínuo processo de decomposição pirolítica em que se baseia o mecanismo de produção, estando bastante próximos os experimentos 1 e 3, 2 e 4, 6 e 8. Provavelmente, se a disparidade entre os níveis inferior e superior fosse maior, o efeito seria ainda mais negativo, pois quanto maior o tempo, mais espécies se volatilizariam, menor seria o teor de carbono e maior seria a densidade. (LUA; YANG, 2005).

Porém, de maneira geral, sua influência ficou na ordem de grandeza do erro, o que sugere que mais estudos devem ser realizados para otimização do processo, com melhoria do rendimento.

Entre as amostras pares, os resultados foram todos muito próximos, não havendo significativa interferência dos níveis inferiores e superiores de nitrogênio e de tempo (já mencionado).

b) Porosidade dos carvões ativados

A boa capacidade de retenção de azul de metileno e iodo dos carvões deve-se à presença de grupos de superfície com elétrons livres capazes de formar ligações químicas com o adsorvato (adsorção química), fator que atua sinergicamente com a porosidade do material (adsorção física), conferindo capacidade adsortiva ao mesmo. O ativante foi a variável de maior significância em ambos os casos, cujo aumento de concentração favoreceu em torno de 14% a formação de mesoporos e 9,6% a de microporos, seguido da presença de nitrogênio (em torno de 10% para mesoporos e 9,5% para microporos) e do tempo (em torno de 6% para os mesoporos e 5% para os microporos) – Figura 11. (HU; SRINIVASAN; YAMING, 2001).

Tabela 3 – Resultados dos rendimentos da produção de CA de biomassa amilácea em forno de microondas e ensaios padrões de porosidade : microporosidade (número de iodo) e mesoporosidade (retenção do corante azul de metileno).

Variáveis		Nível (-)			Nível (+)		
A (ZnCl ₂ - mol/L)		2			5		
T (min)		15			30		
N ₂ (L/h)		0			8		

Exp.	Codificação	A	T	N ₂	Rend. (%)	MESOPOROSIDADE	MICROPOROSIDADE
						Índice de Azul de Metileno X/m (mg/g)	Nº de Iodo X/m (mg/g)
1	AN(0)ZnCl ₂ (2)15	-	-	-	39,0 ± 1,0	38,0 ± 1,0	382,0 ± 16,0
2	AN(0)ZnCl ₂ (5)15	+	-	-	65,0 ± 2,0	41,0 ± 1,0	441,0 ± 26,0
3	AN(0)ZnCl ₂ (2)30	-	+	-	44,0 ± 4,0	39,0 ± 0,0	403,0 ± 17,0
4	AN(0)ZnCl ₂ (5)30	+	+	-	62,0 ± 1,0	43,0 ± 1,0	482,0 ± 15,0
5	AN(8)ZnCl ₂ (2)15	-	-	+	55,0 ± 2,0	40,0 ± 0,0	418,0 ± 12,0
6	AN(8)ZnCl ₂ (5)15	+	-	+	62,0 ± 1,0	44,0 ± 1,0	553,0 ± 28,0
7	AN(8)ZnCl ₂ (2)30	-	+	+	44,0 ± 1,0	41,0 ± 0,0	502,0 ± 8,0
8	AN(8)ZnCl ₂ (5)30	+	+	+	57,0 ± 0,0	49,0 ± 0,1	598,0 ± 24,0
	CAP comercial				-	62,8 ± 1,0	761,3 ± 4,1

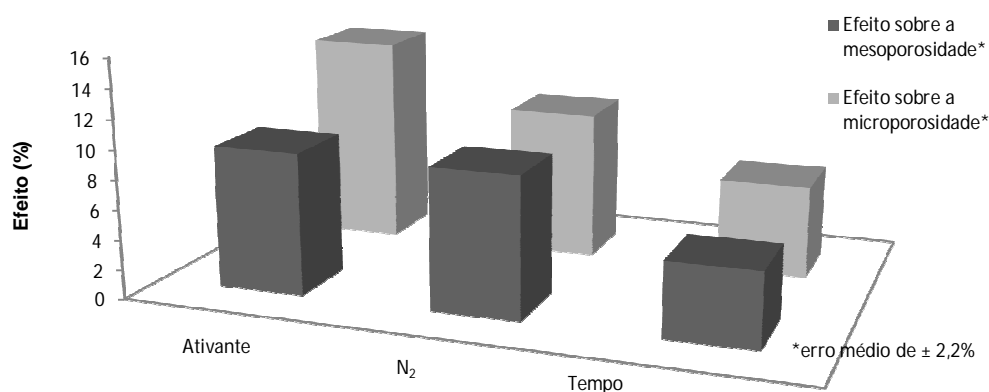


Figura 11: Efeitos das variáveis controláveis sobre o desenvolvimento da porosidade.

A contribuição de mesoporosidade que o nível superior de cloreto de zinco confere se deve a um maior efeito de desidratação e eliminação das espécies voláteis, o que acarreta no aumento do volume do poro, transformando microporos em mesoporos, enquanto o fluxo de gás inerte contribui para a passagem de tais espécies pelos poros do carvão, atuando sinergicamente, como pode ser visto na Figura12 (LUA; YANG, 2005).

Enquanto sob atmosfera normal a variação de ativante proporcionou um acréscimo de aproximadamente 9,6% na retenção de azul de metileno, sob atmosfera inerte a mesma variação de ativante acrescentou em 14,5%, o que confirma a influência positiva de uma variável sobre a outra.

O tempo contribui devido também à contínua volatilização e abertura dos poros, porém em tempos excessivos pode ocorrer o fechamento de alguns destes, reduzindo a área superficial e a mesoporosidade. Nestes experimentos, o nível superior demonstrou-se adequado para o aumento da mesoporosidade, sendo necessário avaliar tempos maiores para verificação da saturação do efeito positivo (LUA; YANG, 2005).

A representação dos efeitos através da superfície de resposta (Figura 13) expressa a influência das variáveis controláveis nos níveis utilizados. O formato quase plano indica o acréscimo próximo ao linear de todos os níveis superiores em relação aos níveis inferiores sobre a variável resposta.

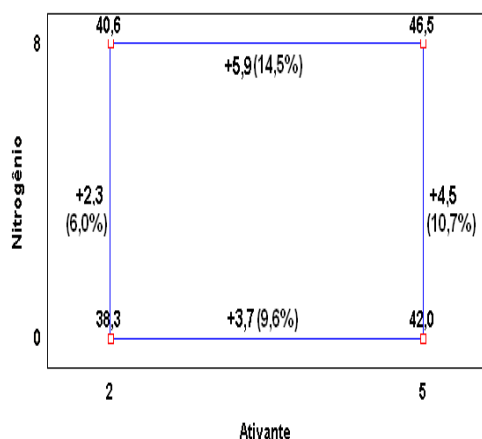


Figura 12: Representação geométrica dos efeitos ativante e atmosfera inerte (N₂).

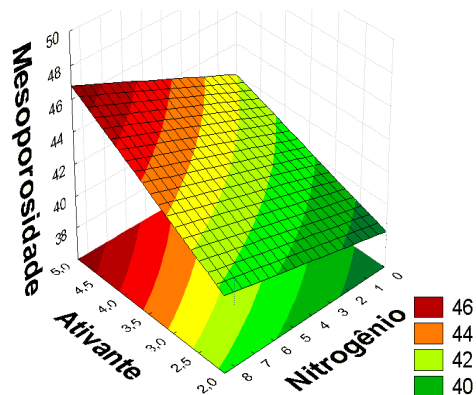


Figura 13 Superfície de resposta: ativante x nitrogênio em relação à mesoporosidade.

A microporosidade é observada pela retenção de iodo pelo adsorvente (expressa como número de iodo) e caracteriza a quantidade de microporos, que conferem alta área superficial ao mesmo. O desenvolvimento destes microporos se deu através da ativação por cloreto de zinco, já explicada no item 2. O tempo foi a variável de menor significância, porém, por ser positiva, sugere que o nível superior

esteja em uma boa faixa de atuação para o aumento da microporosidade, sem fechamento dos poros por exposição demasiada (LUA; YANG, 2005). Além disto, a adição de HCl previamente à adição da solução de iodo, causa um outro efeito: Ao reduzir o pH do carvão, favorece a formação de cargas de superfície positivas, que possuem afinidade com o íon triiodeto de potássio (de carga negativa), formado através do contato entre o iodeto de potássio e o iodo metálico, resultando em adsorção através da atração eletrostática existente entre as espécies (GARCIA, 2010). A Figura 14 mostra uma significância do efeito do fluxo tão grande quanto a da variação de ativante, o que pode indicar algumas diretrizes na busca de adsorventes específicos. Para mesoporosidade, o aumento da concentração do ativante é o principal fator, enquanto na microporosidade observa-se uma dupla de efeitos equivalentes e não menos sinérgicos, sendo que a introdução do nitrogênio fez com que a variação de ativante acrescentasse em 25,1% a microporosidade em contraponto aos 17,5% da mesma sem nitrogênio.

A superfície de resposta do número de iodo (Figura 15) apresenta um comportamento similar ao apresentado pela superfície de resposta da mesoporosidade, indicando a significância positiva de ambas as variáveis.

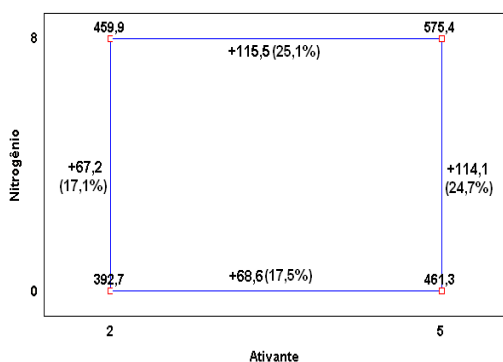


Figura 14: Representação geométrica: ativante x nitrogênio em relação ao número de iodo.

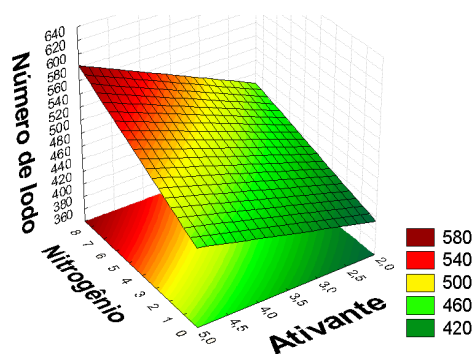


Figura 15: Superfície de resposta: número de iodo.

O resultado mais baixo de porosidade foi o do experimento 1 - amostra AN(0)ZnCl₂(2)15 (mesoporosidade de 38,0 mg/g ± 1,0 mg/g e microporosidade de 382,0 mg/g ± 16,0 mg/g) e o melhor resultado para o aumento de porosidade foi o do experimento 8 - amostra AN(8)ZnCl₂(5)30, que apresentou mesoporosidade de 49,0 mg/g ± 0,10 mg/g e microporosidade de 598,0 mg/g ± 24,0 mg/g. Portanto estas

amostras, por terem todas as variáveis divergentes e apresentarem os resultados extremos, foram submetidas à análise térmica. A amostra de melhor resultado - AN(8)ZnCl₂(5)30 - teve também seu pH aferido, bem como o PCZ.

4.1.3 Comportamento térmico – análise termogravimétrica

A análise térmica do AP (Figura 16a) mostra uma pequena perda de massa em temperatura na região de 100° C, em torno de 10%, característico da remoção de umidade. Uma segunda perda de massa na região dos 300° C, em torno de 80%, devido a degradação térmica do amido e formação de produtos de baixo peso molecular e voláteis, aspectos que são importantes para a caracterização do precursor e que concordam com os resultados obtidos por LACERDA, 2006. A Figura 16b e 16c apresentam os termogramas das amostras AN(0)ZnCl₂(2)15 e AN(8)ZnCl₂(5)30 onde são observadas três regiões que apresentam relevantes perdas de massa, tanto no AN(0)ZnCl₂(2)15 como no AN(8)ZnCl₂(5)30: A primeira é a perda de água na região dos 100°C, outras 2 da perda de prováveis grupos C-O em torno dos 600° C e 800° C. O AN(0)ZnCl₂(2)15 apresentou perda de massa em 100° C de 7% (umidade), enquanto o AN(8)ZnCl₂(5)30 só estabilizou-se em torno de 120° C, após 13% de perda. Somado à queda mais substancial do gráfico do AN(8)ZnCl₂(5)30 em relação ao AN(0)ZnCl₂(2)15, na região dos 600 e 800° C, a indicação é de que o AN(8)ZnCl₂(5)30 possua mais grupos oxigenados de superfície, o que confere uma característica mais hidrófila ao mesmo, o que explica a maior umidade e as maiores perdas de massa nas temperaturas correspondentes aos mesmos (GUIMARÃES, 2006).

O fato de não haver significativas perdas de massa na região dos 300° C nos termogramas dos CA indicam que o material foi totalmente convertido à carvão ativado, não havendo amido residual presente na estrutura (GUIMARÃES, 2006).

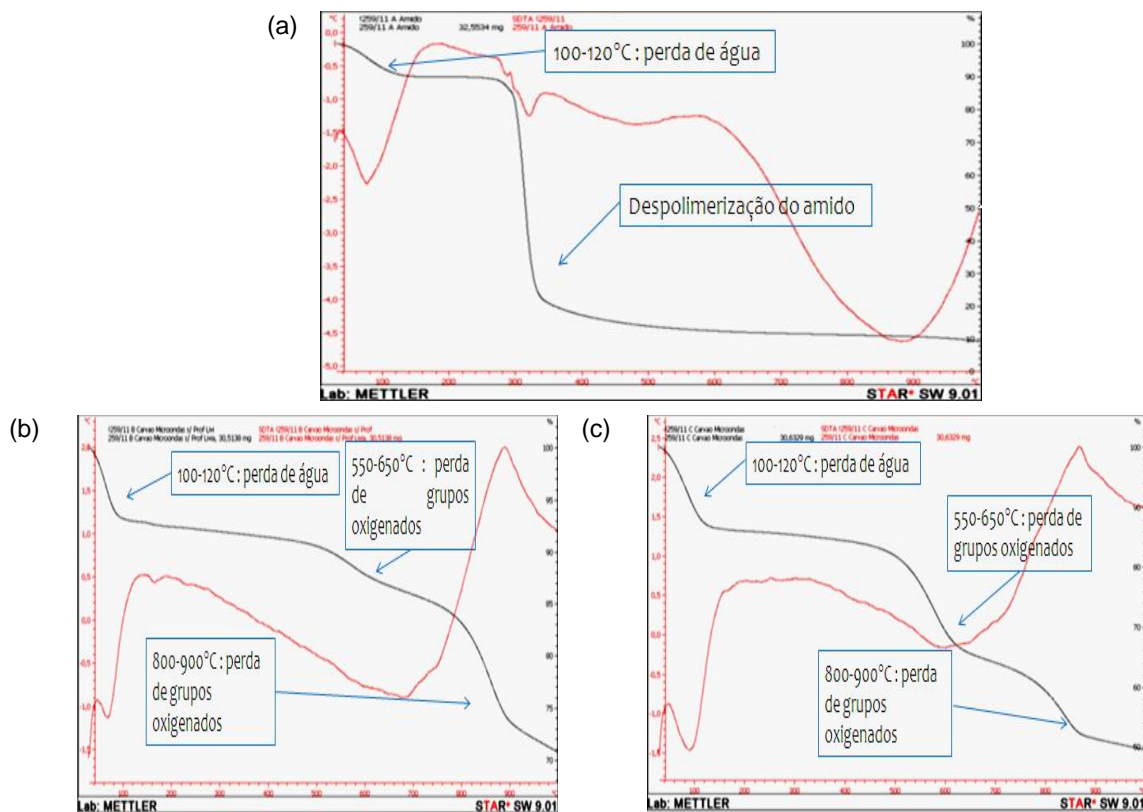


Figura 16: Análise TG (30 a 1000° C com aquecimento de 10° C/min com vazão de N₂ de 50mL/min) diferencial do AP do autor (a) amostra de amido, (b) amostra AN(0)ZnCl₂(2)15 e (c) amostra AN(8)ZnCl₂(5)30 (c).

4.1.4 Morfologia – microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O amido de mandioca (figura 17) utilizado neste trabalho apresentou o formato característico arredondado dos seus grânulos, de 5 a 30 μm de comprimento, aproximadamente, muito similar ao encontrado na literatura (LEONEL, 2000).

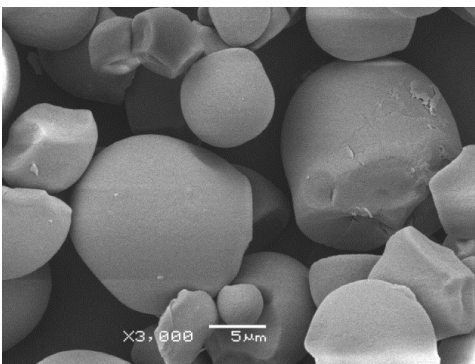


Figura 17: Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de amido de mandioca com aumento de 3000x.

As amostras de carvão ativado que tiveram suas superfícies analisadas usando MEV foram : AN(0)ZnCl₂(2)15 e AN(8)ZnCl₂(5)30. Na Figura 18, pode-se observar a diferença morfológica entre as espécies, como formato e tamanho tanto dos agregados como dos poros. A amostra AN(0)ZnCl₂(2)15, com menos tempo de pirólise, apresenta-se com agregados maiores, menos degradados, macroporos superficiais bem evidentes, enquanto a amostra AN(8)ZnCl₂(5)30 apresenta uma degradação maior, com mais ranhuras e rugosidades em sua estrutura, que acarretam em uma área superficial específica maior e consequente porosidade maior.

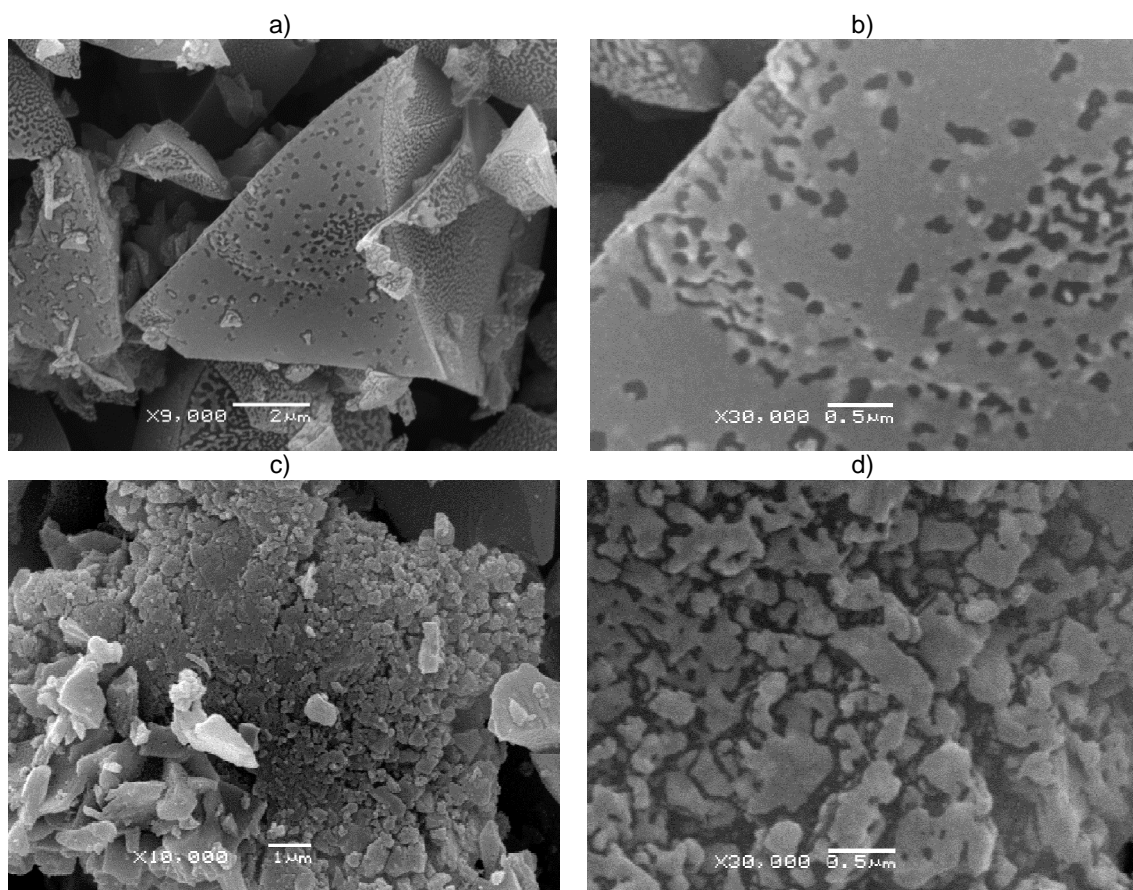


Figura 18: Microscopia das amostras AN(0)ZnCl₂(2)15 – a) e b) e AN(8)ZnCl₂(5)30 – c) e d).

4.1.5 pH e ponto de carga zero do carvão AN(8)ZnCl₂(5)30

A amostra de carvão usada nos experimentos foi a AN(8)ZnCl₂(5)30, que apresentou pH de $5,79 \pm 0,08$, levemente ácido.

O ponto de carga zero (pcz) da amostra foi em pH 5,9, como pode ser observado na Figura 19. Significa que sob esta condição, praticamente não haveria cargas superficiais remanescentes, positivas ou negativas. Abaixo deste pH, a tendência é a formação de cargas positivas enquanto acima deste pH é a formação de cargas negativas, o que confere uma boa adaptabilidade ao carvão, não apresentando uma ampla faixa predominante positiva ou negativa (ROCHA, 2006).

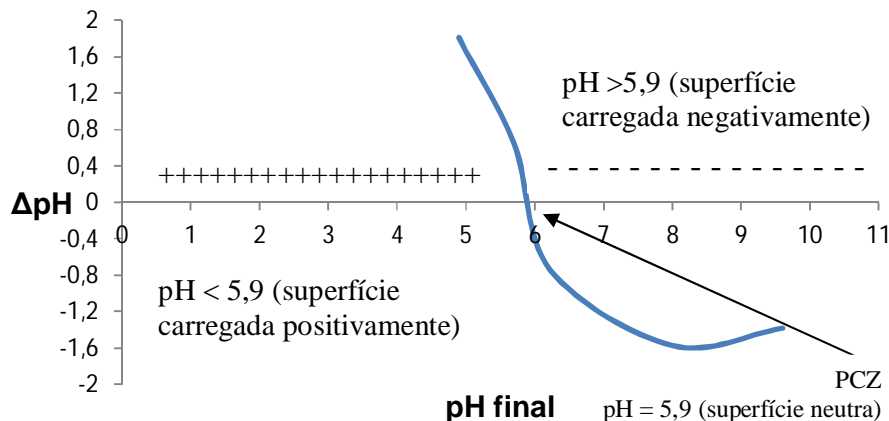


Figura 19: Curva do Ponto de Carga Zero do carvão AN(8)ZnCl₂(5)30 - pH5,9.

4.1.6 Adsorção de fenol

A Figura 20 apresenta as isotermas de adsorção de fenol pelas amostras AN(8)ZnCl₂(5)30 e AN(8)ZnCl₂(5)30L. A amostra AN(8)ZnCl₂(5)30 apresentou remoção de 99,1% quando utilizado aproximadamente 1 grama de adsorvente em uma solução de 50 mL de fenol com concentração de 112,5 mg/L. Já sua amostra lavada (AN(8)ZnCl₂(5)30L), removeu 94,7% do fenol sob as mesmas condições. Através das constantes obtidas (Tabela 4) na isoterma de Freundlich, é possível observar esta redução no poder adsortivo: o K, que indica a capacidade de adsorção do material (5,56 contra 2,18) e o termo 1/n que indica a eficiência do processo - 0,58 contra 0,76, respectivamente. O fato de a constante n estar acima de 1, indica a formação de multicamadas nos dois casos. Quanto mais próximo de 0 for o valor de 1/n, maior a afinidade entre adsorvato e adsorvente, da mesma forma que ocorre com o fator R_L de Langmuir, com respectivos 0,13 e 0,60 (BERNARDES, 2009).

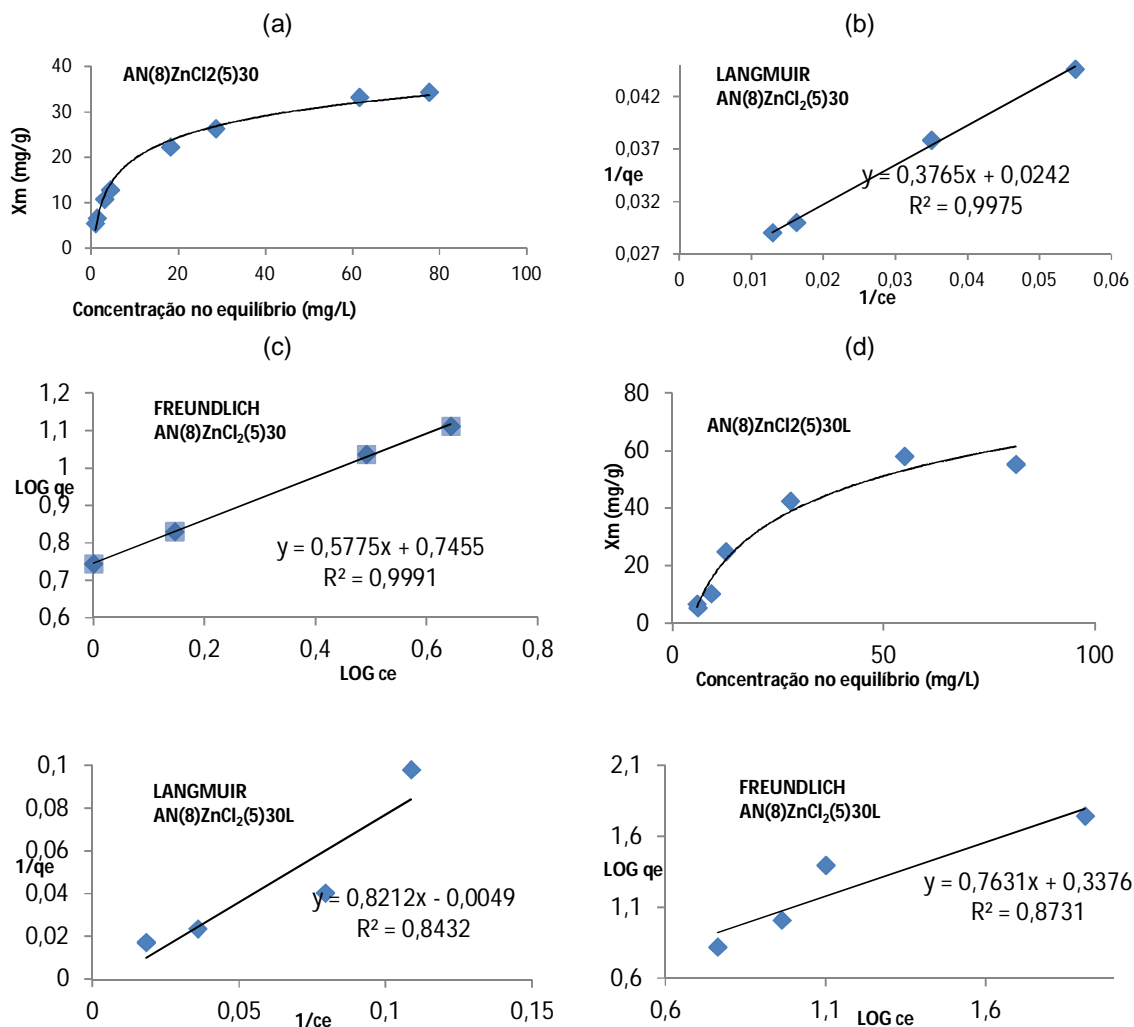


Figura 20: Isoterma de adsorção original (a), isoterma de Langmuir (b) e isoterma de Freundlich (c) da adsorção de fenol pela amostra AN(8)ZnCl₂(5)30 e isoterma de adsorção original (d), isoterma de Langmuir (e) e isoterma de Freundlich (f) da adsorção de fenol pela amostra AN(8)ZnCl₂(5)30L.

Tabela 4 – Valores obtidos a partir das isotermas de adsorção para as amostras AN(8)ZnCl₂(5)30 e AN(8)ZnCl₂(5)30L.

Amostra de carvão	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	q _m	b	R _L	K	n	1/n
AN(8)ZnCl ₂ (5)30	41,3	0,06	0,13	5,56	1,73	0,58
AN(8)ZnCl ₂ (5)30L	204,1	0,006	0,60	2,18	1,31	0,76

Ao trabalhar em $\text{pH} < \text{pK}_a$, o fenol tende a permanecer na forma neutra e a acidez residual do carvão sem lavagem favorece o efeito de doador-aceptor entre elétrons do anel aromático e da superfície do carvão, o que resultou em menor afinidade do carvão lavado (AN(8)ZnCl₂(5)30L) com o fenol (RICHARD, 2009).

A grande remoção dos compostos fenólicos por parte dos adsorventes produzidos neste trabalho explica o porquê da técnica ser tão utilizada para este fim, e confirma mais uma vez a potencialidade do precursor para a produção de adsorventes carbonáceos de alta eficiência.

5 CONCLUSÕES

- O amido mostrou ser uma alternativa viável como precursor para a produção de adsorvente carbonáceo, cuja produção a partir de tal biomassa residual poderia ser uma alternativa interessante para produtores e indústria, barateando o processo de produção e melhorando a qualidade de efluentes domésticos e industriais.
- A variável controlável de maior significância tanto em micro como em mesoporosidade foi o ativante, seguido da introdução de nitrogênio e por fim, do tempo. A amostra de carvão com os 3 níveis superiores (5 mol/L, 30 minutos e fluxo de N₂ de 8 L/h) - AN(8)ZnCl₂(5)30 - apresentou os melhores resultados de mesoporosidade - 48,9 mg/g de azul de metileno – e microporosidade - 597,9 mg/g de número de iodo, dados que representam uma capacidade adsortiva igual a 78% da capacidade do carvão ativado comercial utilizado como referencial. Isto aponta não só para o potencial do precursor, mas também para a eficiência das microondas como método de pirólise.
- A análise térmica apontou uma maior afinidade higroscópica do carvão com todos os níveis superiores (AN(8)ZnCl₂(5)30) em relação ao carvão com todos os níveis inferiores (AN(0)ZnCl₂(2)15). O pH de 5,79 ± 0,08 e o PCZ no pH de 5,9 indicaram uma característica levemente ácida do carvão ativado de biomassa amilácea ativado com cloreto de zinco. Este PCZ confere a capacidade do carvão de ser facilmente induzido a formar cargas positivas ou negativas de superfície através do manejo de pH.
- A remoção de fenol superior a 99% aponta o objeto de estudo como eficiente alternativa para resolução do problema de contaminação fenólica. Uma caracterização mais aprofundada forneceria maiores informações a respeito da estrutura do carvão ativado de biomassa amilácea, dos grupos de superfície entre outras que poderiam ser úteis na busca de uma otimização do rendimento, da porosidade e que culminariam em aplicações mais específicas e adequadas ao adsorvente produzido.

6 REFERÊNCIAS

AIVALIOTI, M.; POTHOUlaki, D.; PAPOULIAS, P.; GIDARASKOS, E. Removal of BTEX, MTBE and TAME from aqueous solutions by adsorption onto raw and thermally treated lignite. **Journal of Hazardous Materials**, v. xxx, p.xxx-xxx, 2011.

AYRANCI, E.; DUMAN, O. Adsorption Behaviors of Some Phenolic Compounds Onto High Specific Area Activated Carbon Cloth. **Journal of Hazardous Materials**, B124, p.125–132, 2005.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group, LLC, Florida, United States of America. 2005.

BEDNARZ, S.; BOGDAL, D. – The Comparative Study of the Kinetics of Knoevenagel Condensation Under Microwave and Conventional Conditions. Krakow – Poland, 2001. Disponível em <<http://www.mdpi.net/ecsoc-5/e0034/e0034.htm>>, acesso em 26 de abril de 2011.

BERNARDES, Marianne. Produção e Caracterização de Adsorvente Carbonáceo de Biomassa Amilácea. 2009. 88 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Química Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2009.

BERNARDES, M. ; ASSIS, L. M. . Produção de carvão ativado de biomassa amilácea. In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Porto Alegre. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre : 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011. v. 1. p. 1-4.

BRANDÃO, P. C. Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 2006.

CAPUDI, M. ; ASSIS, L. M. . Produção de adsorventes microporosos empregando-se

zeólita exaurida aditivado com amido.. In: X Sibesa - Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2010, Maceió. X Sibesa - Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2010. v. 1. p. 1-8.

CEFIC –. Disponível em < http://www.cefic.org/Documents/Other/Test-method-for-Activated-Carbon_86.pdf>, acesso em 15 de janeiro de 2011.

COULTATE, T.P. Alimentos: A Química de Seus Componentes. 3^o ed. **ARTMED**: Porto Alegre, 2004.

DABROWSKI, A.; PODKOS´CIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. - Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review, **Chemosphere**, v.58, p. 1049-1070, 2005.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 214, p. 181-193, 2003.

DALLAGO, Rogério. M.; SMANIOTTO, Alessandra. Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DUWE, R ; ASSIS, L. M. . Uso de carvão de biomassa amilácea ativado com cloreto de zinco no tratamento de fenol em meio aquoso. In: XVI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, 2011, Ponta Grossa. XVI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR. Ponta Grossa : UTFPR, 2011. v. 1. p. 1-4.

FONSECA, Fernanda. C. Produção de Adsorventes Carbonáceos de Lodo de Esgoto Sanitário em Forno de Microondas. Curitiba, 2009. 141 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Química Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2009.

FONSECA, F.C. ; ASSIS, L. M. . Emprego de lodo de esgoto sanitário e biomassa amilácea na síntese de adsorventes carbonáceos. In: X Sibesa - Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2010, Maceió. X Sibesa - Simpósio

Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2010. v. 1. p. 1-6

GARCIA, João. P. A. V. Síntese e Caracterização de Carvões Ativados de Biomassa Amilácea, Produzidos em Fornos de Microondas. 2010. 71 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

GARCIA, João. P. A. V; ASSIS, L. M. . Produção e caracterização de adsorventes de xisto retortado e biomassa amilácea em fornos de microondas. In: X Sibesa - Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2010, Maceió. X Sibesa - Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2010. v. 1. p. 1-4.

GONZÁLEZ-GARCÍA C.M.; GONZÁLES-MARTÍN M.L.; DENOYAL R.; GALLARDO-MORENO A.M.; LABAJOS-BRONCANO L., BRUQUE J.M. Ionic Surfactant Adsorption Onto Activated Carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 258, p. 257–264, 2004.

GUIMARÃES, I. S. Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da Baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB. 2006

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. – Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, n 147, p. 381-394, 2007.

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

HU Zhonghua; SRINIVASAN, M. P.; YAMING NI, (2001) - Novel Activation Process for Preparing Highly Microporous and Mesoporous Activated Carbons”, **Carbon**, v. 39, p. 877-886.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. LEVANTAMENTO SISTEMÁTICO DA PRODUÇÃO AGRÍCOLA. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201103_5.shtm>. Acesso em 25 jan 2011.

KALDERIS, D.; KOUTOULAKIS, D.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E.; OTAL, E.; Del Valle, J. O.; FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. - Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse, Chem. Eng. J. v.144, p. 42-50, 2008.

KARAM, B ; ASSIS, L. M. . Produção e caracterização de carvões ativados de biomassa amilácea em forno de microondas. In: XVI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, 2011. v. 1. p. 1-4.

LACERDA, L. G. Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, PR. 2006

LEITÃO, J. Batatas no Lixo. Disponível em: <<http://www.duplipensar.net/artigos/2007s1/batatas-no-lixo-guarapuava-parana.html>>. Acesso em 21 jan. 2011.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. - Extração da fécula retida no resíduo fibroso do processo de produção de fécula de mandioca, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.20, n.1, 2000.

LIU, Q.; ZHENG, T.; LI, N.; WANG, P.; ABULIKEMU, G. Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue. Applied Surface Science v. 256, p. 3309-3315, 2010.

LOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. - Agricultural residues as precursors for

activated carbon production – a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 11, p 1966-2005, 2007.

LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R.; SOUZA, J. B. G.; MOURA, J. A. Hormônios Estrogênicos no Ambiente e Eficiência das Tecnologias de Tratamento para Remoção em Água e Esgoto. *RBRH — Revista Brasileira de Recursos Hídricos* v. 13 n.4 p. 123-131 Out/Dez 2008.

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* v. 290 p. 505-513, 2005.

MACHADO, R. L. P. O PAPEL DOS BANCOS DE ALIMENTOS NA REDUÇÃO DO DESPERDÍCIO DE ALIMENTOS. Disponível em: <<http://pessoal.utfpr.edu.br/marlenesoares/arquivos/BancodeAlimentosEmbrapa.pdf>> . Acesso em 21 jan. 2011.

MULAR, A.L., ROBERTS, R.B. A. *Transactions of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, p.438-9, 1966

NGUYEN, Trung Thai. The production of activated carbon from waste bark for effluent treatment in the pulp and paper industry. 1973. 83 f. Thesis (Master of Science) – Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, 1973.

OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E.; GUIMARAES, I. R.; VALLONE, A.; PEREIRA, M.; MESQUITA, J. P.; SAPAG, K. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. *Journal of Hazardous Materials*, n 165, p. 87-94, 2009.

RICHARD, D.; NUÑEZ, M. DE L. D.; SCHWEICH, D. - Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: Adsorption capacity and isotherms, *Chemical Engineering Journal*, v.148, p. 1-7, 2009.

RIVERA-UTRILLA J.; PRADOS-JOYA G.; SÁNCHEZ-POLO M.; FERRO-GARCÍA

M.A.; BAUTISTA-TOLEDO I. Removal of Nitroimidazole Antibiotics From Aqueous Solution by Adsorption/Bioadsorption on Activated Carbon. **Journal of Hazardous Materials**, n 170, p. 298-305, 2009.

SANSEVERINO, A. M. – Microondas em Síntese Orgânica - **Química Nova**, vol.25 no.4 São Paulo, 2002.

SILVA, A. S. Avaliação da Capacidade de Remoção de Saxitoxinas por Diferentes Tipos de Carvão Ativado em Pó (CAP) Produzido no Brasil. 2005. 134 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

SILVA, TIAGO. N.; CAMPOS, LUCILA M. S. Avaliação da Produção e Qualidade do Gás de Aterro Para Energia no Aterro Sanitário dos Bandeirantes – SP. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. vol.13 no.1 Rio de Janeiro Jan./Mar. 2008.

STACHIW, R. Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto retornado. Qualificação de doutorado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2005.

STAVROPOULOS, G.G.; SAMARAS, P.; SAKELLAROPOULOS, G. P. - Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption, **Journal of Hazardous Materials**, n 151, p. 414-421, 2008.

VERAS, D. F. Remoção de Perturbadores Endócrinos 17 β -estradiol e p-nonilfenol por Diferentes Tipos de Carvão Ativado em Pó (CAP) Produzidos no Brasil – Avaliação em Escala de Bancada. 2006. 139 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006

YAGMUR, E.; OZMAK, M.; AKTAS, Z. A Novel Method for Production of Activated Carbon from Waste Tea by Chemical Activation with Microwave Energy. **Fuel**, v. 87, n. 15-16, p. 3278-3285, nov. 2008.

ZHANG, Z.; QU, W.; PENG, J.; ZHANG, L.; XIANGYUAN, M.; ZHANG, Z.; LI,W.

Comparison between microwave and conventional thermal reactivations of spent activated carbon generated from vinyl acetate synthesis. **Desalination**, v. 249, p. 247-252, 2009.

ZHU, Z.; LI, A.; YAN, L.; LIU, F.; ZHANG, Q. - Preparation and characterization of highly mesoporous spherical activated carbons from divinylbenzene-derived polymer by ZnCl₂ activation. **J. Colloid Interface Sci.** v.316, p. 628-634, 2007.