



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

MÁRCIA DE SOUZA RAMOS

**OBTENÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE
RESÍDUOS INDUSTRIAIS E AGRÍCOLAS**

Salvador
2014

MÁRCIA DE SOUZA RAMOS

**OBTENÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE
RESÍDUOS INDUSTRIAIS E AGRÍCOLAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientadora: Prof.^a D.ra Maria do Carmo Rangel

Salvador
2014

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Ramos, Márcia de Souza

Obtenção de carvões ativados a partir de resíduos industriais e agrícolas. / Márcia de Souza Ramos. - 2015.

137 f. : il.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria do Carmo Rangel Santos Varela.

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2014.

1. Catalise. 2. Catalisadores. 3. Carbono ativado. 4. Resíduos industriais. 5. Resíduos agrícolas. I. Varela, Maria do Carmo Rangel Santos. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 541.395

CDU – 544.47

À Prof.^a Maria do Carmo Rangel

AGRADECIMENTOS

Agradeço de forma toda especial:

Primeiramente a Deus por ter me conduzido até aqui e pela sua presença em minha vida.

A Prof.^a Maria do Carmo Rangel pela orientação, pelo total apoio, por acreditar em mim, pela confiança, por todos os ensinamentos valiosos na pesquisa e também fora dela.

A Sirlene por ser minha amiga, parceira, irmã. Muito obrigada pela ajuda.

Ao meu pai João, em minha memória eternamente, e minha mãe Noêmia por acreditarem que a melhor herança é o conhecimento e nos proporcionar todos os caminhos, pela total dedicação em nossas vidas. A minha irmã Mariângela pela força! Amo vocês.

A meu esposo Leonardo por ser uma parte tão boa de minha vida, pelo amor que compartilhamos.

Ao Prof. Denílson Rabelo e ao seu grupo, em especial ao Carlos Rangel, pelo trabalho na síntese dos polímeros.

A Prof.^a Liliane Magalhães (Goiânia) por toda a atenção que teve comigo.

A empresa Braskem, através da D.ra Jaildes Britto pela amostra da resina polimérica exaurida.

A Dow Brasil S.A pela amostra da resina polimérica nova.

Ao técnico Tenilson do LAMUME (Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica) pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

A Antonia e Prof.^a Marluce Sousa e prof Arnaud Victor pelas análises de termogravimetria.

Ao técnico Vilberto e a Prof.^a Soraia pelas análises de difração de raios X.

A todos os colegas do grupo GECCAT e em especial a Jessília, Lindaura, Peterson, Sarah, Lilian Sacramento, Lilian Moreira, Hadma, Maria Luiza, Hilma, Olívia, Caio, Ivoneide e Maurício.

As amigades que começaram dentro do grupo GECCAT mas que levarei pelo resto de minha vida! Com um carinho especial a Juliana, Manuela, Simone, Ana Paula, André, Robert e Jadson.

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial ao grupo do Programa de Pós-graduação e Cristovão, em memória.

A todos os meus professores que mostraram o caminho e agora posso ir tão longe

A todos aqueles que direta ou indiretamente participaram deste trabalho.

A FAPESB e ao CNPq pelo apoio financeiro.

*O conhecimento é como um círculo,
cuja borda é a fronteira com o desconhecido.*

*Quanto mais aprendemos sobre o Universo,
mais o círculo cresce e maior fica sua borda.*

*De forma que quanto mais conhecemos,
maior é a fronteira com o desconhecido.*

Assim, quanto mais sabemos, mais desconhecemos.

(Autor desconhecido)

RESUMO

Devido à crescente demanda pela diminuição dos custos de obtenção de produtos de alto valor comercial, bem como pela preservação do meio ambiente, diversos estudos têm sido conduzidos visando ao aproveitamento de resíduos de diversas origens, que são acumulados no meio ambiente. Neste contexto estudou-se, neste trabalho, a preparação de carvões ativados, a partir de resíduos industriais (resinas sulfônicas exauridas) e de mesocarpo do coco, com a finalidade de empregá-los como adsorventes, catalisadores ou suportes catalíticos. Para fins de comparação, uma resina sulfônica preparada em laboratório e a resina sulfônica comercial nova foram incluídas no estudo. Em todos os casos, foi empregado o copolímero estireno-divinilbenzeno. Os carvões ativados, obtidos a partir do copolímero, foram preparados através das etapas de calcinação (250 °C), carbonização (900 °C), ativação física com vapor d'água (800 °C) e funcionalização (800 °C), enquanto os carvões ativados preparados a partir do mesocarpo do coco verde foram carbonizados e ativados fisicamente (em uma única etapa) com vapor d'água e funcionalizados, em diferentes temperaturas (600 e 800 °C). As amostras foram caracterizadas por termogravimetria, análise térmica diferencial, difração de raios X, medida da área superficial específica e porosidade, redução termoprogramada, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. Todas as amostras, obtidas a partir do copolímero, foram sólidos macroporosos contendo mesoporos e microporos e com áreas superficiais específicas elevadas, que variaram com a origem do copolímero e com os tratamentos ao longo do processo de síntese. A desordem estrutural dos carvões também variou com esses parâmetros. Em todos os casos, foram observados grupos fenólicos, carboxílicos, éster, quinonas e carbonatos. Os carvões ativados e/ou funcionalizados obtidos a partir do copolímero sintetizado em laboratório apresentaram os mais altos valores de área superficial específica (753 m² g⁻¹). No caso dos sólidos obtidos a partir do mesocarpo de coco verde, foram obtidos sólidos mesoporosos contendo microporos, com altas áreas superficiais específicas e com elevada organização estrutural, que variaram com os sucessivos tratamentos térmicos. O valor de área superficial específica mais elevado foi apresentado pelo carvão ativado e funcionalizado a 800 °C (527 m² g⁻¹). Comparando-se os carvões ativados e funcionalizados, obtidos a partir dos diferentes resíduos (resina polimérica e mesocarpo do coco), conclui-se que ambos são adequados para a obtenção de carvões ativados para emprego como adsorventes, catalisadores ou suportes catalíticos. Ambos produzem carvões ativados com áreas superficiais específicas elevadas (superiores a 527 m² g⁻¹) e com porosidade desenvolvida, formada por mesoporos e microporos. Dessa forma, o emprego desses materiais pode reduzir os custos de produção do carvão ativado e contribuir para a preservação do meio ambiente, pela diminuição de resíduos industriais e da agricultura, muitas vezes dispostos de forma indiscriminada.

Palavras-chave: carvão ativado, resinas poliméricas, mesocarpo de coco, adsorventes, catalisadores, suportes catalíticos.

ABSTRACT

Due to increasing demand for lower costs of obtaining products of high commercial value, as well as the preservation of the environment, many studies have been carried out addressed to the use of waste from various sources, which are accumulated in the environment. In this context, the preparation of activated carbons from industrial waste (exhausted sulfonic resins) and mesocarp of coconut was studied in this work, aiming to use them as adsorbents, catalysts or catalyst supports. For purposes of comparison, a sulfone resin prepared in the laboratory and a new commercial sulfonic resin were included in the study. For all cases, a styrene-divinylbenzene copolymer was used. The activated charcoals obtained from the copolymer were prepared through the steps of calcination (250 °C) carbonization (900 °C), physical activation using water vapor (800 °C) and functionalization (800 °C), while activated carbons prepared from the mesocarp of the coconut were carbonized and activated physically (in one step) with steam and functionalized at different temperatures (600 and 800 °C). The samples were characterized by thermogravimetry, differential thermal analysis, X-ray diffraction, specific surface area and porosity measurement, thermoprogrammed reduction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. All samples obtained from the copolymer solids were macroporous containing mesopores and micropores and with high specific surface areas, which varied with the source of the copolymer and the treatments throughout the synthesis process. The structural disorder of activated carbons also varied with these parameters. For all cases, phenolic, carboxyl, ester, carbonate and quinones groups were observed. The activated carbons and / or functionalized obtained from the copolymer synthesized in the laboratory showed the highest values of specific surface area (753 m² g⁻¹). For solids obtained from coconut mesocarp mesoporous solids containing microporous materials with high specific surface areas and high structural organization, which varied with the successive heat treatments, were obtained. The value of the highest specific surface area was shown by the activated carbon functionalized at 800 °C (527 m² g⁻¹). Comparing the functionalized and activated carbons obtained through different residues (polymeric resin and coconut mesocarp), it can be concluded that both are suitable for obtaining activated carbons for use as adsorbents, catalysts or catalyst supports. Both produce activated carbons with high specific surface areas (higher than 527 m² g⁻¹) and developed porosity, formed by mesopores and micropores. Thus, the use of these materials can reduce the cost of production of activated carbon and contribute to preserve the environment by decreasing industrial and agriculture wastes, often indiscriminately disposed in it.

Keywords: activated carbon, polymeric resins, coconut mesocarp, adsorbents, catalysts, catalyst supports.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação esquemática da estrutura do carvão ativado.	5
Figura 2.2	Representação esquemática dos grupos superficiais nitrogenados e oxigenados que podem estar presentes na superfície dos carvões ativados.	7
Figura 2.3	Ilustração das etapas envolvidas na síntese do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado.	10
Figura 2.4	Esquema das etapas de preparação de carvões ativados.	13
Figura 2.5	Fluxograma da síntese de carvão ativado a partir de polímeros.	18
Figura 2.6	Fruto do coqueiro seco.	28
Figura 2.7	Foto ilustrando o acúmulo de cascas de coco verde no meio ambiente.	29
Figura 3.1	Esquema mostrando o arranjo experimental utilizado na síntese do copolímero estireno-divinilbenzeno.	33
Figura 3.2	Esquema das etapas de tratamento térmico dos catalisadores.	34
Figura 3.3	Forno mufla utilizado nos tratamentos térmicos durante as etapas de obtenção dos carvões, acoplado a um sistema de geração de vapor d'água.	37
Figura 3.4	Isotermas de adsorção, do tipo I ao VI.	41
Figura 3.5	Tipos de histerese.	42
Figura 4.1	Curvas de termogravimetria do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PS) e comercial (b) novo (Amostra PN) e (c) exaurido (Amostras PE).	47
Figura 4.2	Esquema ilustrando a clivagem das cadeias poliméricas nas resinas sulfônicas (STRAUS e MADORSKY, 1961).	47
Figura 4.3	Estrutura do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado.	49
Figura 4.4	Curvas de análise térmica diferencial do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PS) e comercial (b) novo (Amostra PN) e (c) exaurido (Amostra PE).	50
Figura 4.5	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PS) e comercial (b) novo (Amostra PN) e (c) exaurido (Amostra PE).	51
Figura 4.6	Distribuição do tamanho de poros do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PS) e comercial (b) novo (Amostra PN) e (c) exaurido (Amostra PE).	52
Figura 4.7	Micrografia eletrônica de varredura da amostra do polímero sintetizado em laboratório, Amostra PS.	53
Figura 4.8	Espectros de FTIR do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PS) e comercial (b) novo (Amostra PN) e (c) exaurido (Amostra PE).	54
Figura 4.9	Curvas de termogravimetria dos copolímeros (a) sintetizado em laboratório (Amostra PSC) e comercial (b) novo (Amostra PNC) e (c) exaurido (Amostras PEC) após a calcinação.	57

Figura 4.10	Curvas de análise térmica diferencial dos copolímeros (a) sintetizado em laboratório (Amostra PSC) e comercial (b) novo (Amostra PNC) e (c) exaurido (Amostra PEC) após a calcinação.	59
Figura 4.11	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PSC) e comercial (b) novo (Amostra PNC) e (c) exaurido (Amostra PEC), após a calcinação.	60
Figura 4.12	Distribuição do tamanho de poros do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PSC) e comercial (b) novo (Amostra PNC) e (c) exaurido (Amostra PEC), após a calcinação.	61
Figura 4.13	Micrografia eletrônica de varredura da amostra do polímero sintetizado em laboratório, após a calcinação (Amostra PSC).	62
Figura 4.14	Espectros de FTIR do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PSC) e comercial (b) novo (Amostra PNC) e (c) exaurido (Amostra PEC), após a calcinação.	64
Figura 4.15	Espectros Raman do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PSC) e comercial (b) novo (Amostra PNC) e (c) exaurido (Amostra PEC), após a calcinação.	66
Figura 4.16	Curvas de termogravimetria dos carvões sintetizados a partir do copolímero (a) preparado em laboratório (Amostra SC) e comercial (b) novo (Amostra NC) e (c) exaurido (Amostras EC).	68
Figura 4.17	Curvas de análise térmica diferencial dos carvões obtidos a partir do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra SC) e comercial (b) novo (Amostra NC) e (c) exaurido (Amostra EC).	70
Figura 4.18	Difratograma de raios X das amostras dos carvões poliméricos obtidos a partir de diferentes amostras de copolímero: sintetizado (Amostra SC), comercial novo (Amostra NC) e exaurido (Amostra EC).	71
Figura 4.19	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos carvões poliméricos obtidos a partir de diferentes amostras de copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra SC) e comercial (b) novo (Amostra NC) e (c) exaurido (Amostra EC).	72
Figura 4.20	Distribuição do tamanho de poros dos carvões poliméricos obtidos a partir do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra SC) e comercial (b) novo (Amostra NC) e (c) exaurido (Amostra EC).	73
Figura 4.21	Micrografia eletrônica de varredura da amostra do carvão polímero obtido a partir do copolímero sintetizado em laboratório (Amostra SC).	74
Figura 4.22	Espectros de FTIR dos carvões poliméricos obtidos a partir do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra SC) e comercial (b) novo (Amostra NC) e (c) exaurido (Amostra EC).	76
Figura 4.23	Espectros Raman dos carvões poliméricos obtidos a partir de diferentes fontes do copolímero: (a) sintetizado (Amostra SC) e comercial (b) novo (Amostra NC) e (c) exaurido (Amostra EC).	77
Figura 4.24	Curvas de termogravimetria do carvão polimérico (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial (b) novo (Amostra NCA) e (c) exaurido (Amostras ECA), após a ativação.	79
Figura 4.25	Curvas de análise térmica diferencial do carvão polimérico (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial (b) novo (Amostra NCA) e (c) exaurido (Amostras ECA), após a ativação.	81

Figura 4.26	Difratograma de raios X do carvão polimérico sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial novo (Amostra NCA) e exaurido (Amostras ECA), após a ativação.	82
Figura 4.27	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do carvão polimérico obtido a partir de amostras do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial (b) novo (Amostra NCA) e (c) exaurido (Amostras ECA), após a ativação.	83
Figura 4.28	Distribuição do tamanho de poros do carvão polimérico (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial (b) novo (Amostra NCA) e (c) exaurido (Amostras ECA), após a ativação.	84
Figura 4.29	Microscopia eletrônica de varredura da amostra do carvão polimérico (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial (b) novo (Amostra NCA) e (c) exaurido (Amostras ECA), após a ativação.	86
Figura 4.30	Espectros de FTIR do carvão polimérico (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial (b) novo (Amostra NCA) e (c) exaurido (Amostras ECA), após a ativação.	87
Figura 4.31	Espectros Raman do carvão polimérico (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial (b) novo (Amostra NCA) e (c) exaurido (Amostras ECA), após a ativação.	89
Figura 4.32	Curvas de termogravimetria do carvão polimérico ativado (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial (b) novo (Amostra NCF) e (c) exaurido (Amostras ECF), após a funcionalização.	91
Figura 4.33	Curvas de análise térmica diferencial do carvão polimérico ativado (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial (b) novo (Amostra NCF) e (c) exaurido (Amostras ECF), após a funcionalização.	92
Figura 4.34	Difratograma de raios X das amostras do carvão polimérico ativado sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial novo (Amostra NCF) e exaurido (Amostras ECF), após a funcionalização.	93
Figura 4.35	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do carvão polimérico ativado (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial (b) novo (Amostra NCF) e (c) exaurido (Amostras ECF), após a funcionalização.	94
Figura 4.36	Distribuição do tamanho de poros do carvão polimérico ativado (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial (b) novo (Amostra NCF) e (c) exaurido (Amostras ECF), após a funcionalização.	95
Figura 4.37	Micrografia eletrônica de varredura da amostra do carvão polimérico funcionalizado do copolímero sintetizado em laboratório (Amostra SCF).	97
Figura 4.38	Espectros de FTIR dos carvões funcionalizados obtidos a partir de diferentes amostras de copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial (b) novo (Amostra NCF) e (c) exaurido (Amostras ECF), após a funcionalização.	98
Figura 4.39	Espectros Raman do carvão polimérico ativado obtido a partir do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial (b) novo (Amostra NCF) e (c) exaurido (Amostras ECF), após a funcionalização.	99
Figura 4.40	Curvas de termogravimetria dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde ativados em (a) 600 °C (Amostra C600) e (b) 800 °C (Amostra C800).	101

Figura 4.41	Curvas de análise térmica diferenciaç dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde carbonizados/ativados em (a) 600 °C (Amostra C600) e (b) 800 °C (Amostra C800).	102
Figura 4.42	Difratograma de raios X das amostras dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde ativados em (a) 600 °C (Amostra C600) e (b) 800 °C (Amostra C800).	103
Figura 4.43	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde ativados em (a) 600 °C (Amostra C600) e (b) 800 °C (Amostra C 800).	104
Figura 4.44	Curvas de distribuição do tamanho de poros dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde ativados em (a) 600 °C (Amostra C600) e (b) 800 °C (Amostra C 800).	105
Figura 4.45	Microscopias eletrônicas de varredura das amostras dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde carbonizados/ativados em (a) 600 °C (Amostra C600) e (b) 800 °C (Amostra C800), com aumento de 500 μm e (c) Amostra C600.	106
Figura 4.46	Espectros de energia dispersiva de raios X das amostras dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde carbonizados/ativados a 600 (a) e 800 °C (b).	107
Figura 4.47	Mapeamento dos elementos, obtidos por EDS, da amostra de carvão do mesocarpo de coco carbonizado a 800 °C. (a) região analisada e (b) mapeamento por elementos: carbono, cloro, potássio, oxigênio, sódio e magnésio.	108
Figura 4.48	Espectros de FTIR dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde carbonizado/ativado em (a) 600 °C (Amostra C600) e 800 °C (Amostra C800).	109
Figura 4.49	Espectros Raman dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde carbonizados/ativados em (a) 600 °C (Amostra C600) e em (b) 800 °C (Amostra C800).	110
Figura 4.50	Perfis de redução termoprogramada dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde ativados em (a) 600 °C (Amostra C600) e (b) 800 °C (Amostra C800).	111
Figura 4.51	Curvas de termogravimetria dos carvões funcionalizados obtidos a partir do mesocarpo do coco verde em (a) 600 °C (Amostra CF600) e (b) 800 °C (Amostra CF800).	112
Figura 4.52	Curvas de análise térmica diferencial dos carvões funcionalizados obtidos a partir do mesocarpo do coco verde em (a) 600 °C (Amostra CF600) e (b) 800 °C (Amostra CF800).	113
Figura 4.53	Difratograma de raios X das amostras dos carvões funcionalizados obtidos a partir do mesocarpo do coco verde em (a) 600 °C (Amostra CF600) e (b) 800 °C (Amostra CF800).	114
Figura 4.54	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos carvões funcionalizados obtidos a partir dos carvões do mesocarpo do coco verde em (a) 600 °C (Amostra CF600) e (b) 800 °C (Amostra CF800).	115
Figura 4.55	Distribuição do tamanho de poros dos carvões funcionalizados obtidos a partir dos carvões do mesocarpo do coco verde em (a) 600 °C (Amostra CF600) e (b) 800 °C (Amostra CF800).	116

Figura 4.56	Micrografias eletrônicas de varredura da amostra dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde funcionalizadas em (a) 600 °C (Amostra CF600) e 800 °C (Amostra CF800).	117
Figura 4.57	Espectros de energia dispersiva de raios X das amostras dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde funcionalizados em (a) 600 e 800 °C (b).	118
Figura 4.58	Espectros de FTIR dos carvões funcionalizados obtidos a partir do mesocarpo do coco verde em (a) 600 °C (Amostra CF600) e 800 °C (Amostra CF800).	119
Figura 4.59	Espectroscopia Raman dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde funcionalizados em (a) 600 °C (Amostra CF600) e a (b) 800 °C (Amostra CF800).	120
Figura 4.60	Perfis de redução termoprogramada dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde em (a) 600 °C (Amostra CF600) e (b) 800 °C (Amostra CF800).	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Reações que podem ser catalisadas pelos carvões ativados e o tipo de superfície química ou natureza dos sítios ativos correspondentes.	8
Tabela 3.1	Nome, pureza e procedência dos reagentes e gases utilizados na síntese do polímeros e dos carvões.	31
Tabela 3.2	Nomes empregados para identificar as amostras obtidas.	35
Tabela 3.3	Composição química do mesocarpo do coco verde in natura.	36
Tabela 4.1	Perdas de massa total e massa residual das amostras do copolímero de estireno-divinilbenzeno sintetizado em laboratório (Amostra PS) e comercial novo (Amostra PN) e exaurido (Amostra PE) determinadas por TG.	48
Tabela 4.2	Propriedades texturais dos copolímeros de estireno-divinilbenzeno sintetizado em laboratório (Amostra PS) e comercial novo (Amostra PN) e exaurido (Amostra PE).	53
Tabela 4.3	Perda de massa total e massa residual das amostras dos copolímeros de estireno-divinilbenzeno sintetizado em laboratório (Amostra PSC) e comercial novo (Amostra PNC) e exaurido (Amostra PEC) após a calcinação, determinadas por TG e DTA.	58
Tabela 4.4	Propriedades texturais do copolímero sintetizado (PSC) e comercial novo (PNC) e exaurido (PEC), após a calcinação.	62
Tabela 4.5	Perdas de massa total e massa residual das amostras dos carvões obtidos a partir de estireno-divinilbenzeno sintetizado em laboratório (Amostra SC) e comercial novo (Amostra NC) e exaurido (Amostra EC), determinadas por TG.	69
Tabela 4.6	Propriedades texturais dos carvões poliméricos, produzidos a partir de diferentes copolímeros: sintetizado em laboratório (SC) e comercial novo (NC) e exaurido (EC).	74
Tabela 4.7	Perdas de massa total e massa residual das amostras dos carvões ativados obtidos a partir de estireno-divinilbenzeno sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial novo (Amostra NCA) e exaurido (Amostra ECA), determinadas por TG.	80
Tabela 4.8	Propriedades texturais do carvão polimérico sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial novo (Amostra NCA) e exaurido (Amostras ECA), após a ativação.	85
Tabela 4.9	Perdas de massa das amostras dos carvões funcionalizados obtidos a partir de estireno-divinilbenzeno sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial novo (Amostra NCF) e exaurido (Amostra ECF), determinadas por TG.	91
Tabela 4.10	Propriedades texturais do carvão funcionalizado do copolímero sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial novo (Amostra NCF) e exaurido (Amostras ECF).	96
Tabela 4.11	Perda de massa total e massa residual das amostras dos carvões ativados obtidos a partir do mesocarpo do coco verde em 600 °C (Amostra C600) e 800 °C (Amostra C800).	102
Tabela 4.12	Propriedades texturais dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do	

	coco verde ativados em (a) 600 °C (Amostra C600) e (b) 800 °C (Amostra C 800).	105
Tabela 4.13	Perdas de massa das amostras dos carvões funcionalizados a partir do mesocarpo do coco verde em 600 °C (Amostra CF600) e 800 °C (Amostra CF800).	113
Tabela 4.14	Propriedades texturais dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde ativados em (a) 600 °C (Amostra CF600) e (b) 800 °C (Amostra CF800).	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET - Brunauer, Emmet e Teller

BJH - Barret, Joyner e Halenda

DRX - Difração de raios X

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

PET - Poli(tereftalato de etileno)

PNRS - Plano de Política Nacional de Resíduos Sólidos

PVC - Poli(cloreto de vinila)

STY-DVD - Estireno-divinilbenzeno

TG - Análise termogravimétrica

TPR - Redução à temperatura programada

TR - Borracha de pneu

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xv
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.2.1 Objetivo geral.....	2
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Características do carvão ativado.....	4
2.2 Características químicas da superfície dos carvões ativados.....	5
2.3 Fontes de obtenção do carvão ativado.....	7
2.3.1 Características e obtenção dos carvões ativados a partir da biomassa.....	11
2.3.2. Características e obtenção dos carvões ativados a partir de resinas poliméricas	17
2.4. Emprego dos carvões ativados como catalisadores e/ou suportes catalíticos	22
2.5. Resíduos industriais e da agricultura na obtenção de carvões ativados.....	27
2.5.1 Características do mecocarpo do coco.....	27
2.5.2 Características dos copolímeros estireno-divinilbenzeno.....	29
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	31
3.1 PUREZA E PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS UTILIZADOS	31
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	32
3.2.1 Preparação de carvões ativados a partir de resinas poliméricas.....	32
3.2.1.1 Síntese do copolímero estireno-divinilbenzeno.....	32

3.2.1.2 Tratamentos térmicos para obtenção dos materiais carbonáceos	34
3.2.2 Preparação dos carvões ativados a partir da biomassa.....	36
3.2.2.1 Preparação da biomassa.....	36
3.2.2.2 Obtenção dos carvões ativados a partir do mesocarpo de coco verde.....	36
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	37
3.3.1 Análise térmica diferencial e termogravimetria.....	38
3.3.2 Difração de raios X.....	38
3.3.3 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier.....	39
3.3.4 Medida de área superficial específica e porosidade.....	40
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	42
3.3.6 Espectroscopia Raman.....	43
3.3.7 Redução à temperatura programada.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1. CARVÕES ATIVADOS OBTIDOS A PARTIR DE COPOLÍMERO ESTIRENO DIVINILBENZENO.....	46
4.1.1 Copolímero estireno-divinilbenzeno.....	46
4.1.1.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial.....	46
4.1.1.2 Medida da área superficial específica e porosidade.....	49
4.1.1.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	53
4.1.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	54
4.1.2 Amostras do copolímero estireno-divinilbenzeno calcinadas.....	55
4.1.2.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial.....	55
4.1.2.2 Medida da área superficial específica e porosidade	58
4.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	62
4.1.2.4 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier.....	63
4.1.2.5 Espectroscopia Raman.....	65
4.1.3 Carvões obtidos a partir de polímeros.....	67

4.1.3.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial	67
4.1.3.2 Difração de raios X.....	71
4.1.3.3 Medida da área superficial específica e porosidade.....	71
4.1.3.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	74
4.1.3.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	75
4.1.3.6 Espectroscopia Raman.....	77
4.1.4 Amostras dos carvões poliméricos ativados.....	78
4.1.4.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial.....	78
4.1.4.2 Difração de raios X.....	82
4.1.4.3 Medida da área superficial específica e porosidade.....	85
4.1.4.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	85
4.1.4.5 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier.....	85
4.1.4.6 Espectroscopia Raman.....	88
4.1.5 Amostras dos carvões poliméricos funcionalizados.....	88
4.1.5.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial.....	89
4.1.5.2 Difração de raios X.....	92
4.1.5.3 Medida da área superficial específica e porosidade.....	93
4.1.5.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	96
4.1.5.5 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier.....	97
4.1.5.6 Espectroscopia Raman.....	99
4.2. CARVÕES ATIVADOS OBTIDOS A PARTIR DO MESOCARPO DO COCO VERDE.....	100
4.2.1 Carvões Mesocarpo Coco Verde Ativado.....	100
4.2.1.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial.....	100
4.2.1.2 Difração de raios X.....	103
4.2.1.3 Medida da área superficial específica e porosidade.....	103
4.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	105

4.2.1.5 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier.....	107
4.2.1.6 Espectroscopia Raman.....	109
4.2.1.7 Redução termoprogramada.....	110
4.2.2 Carvões mesocarpo do coco verde funcionalizado.....	111
4.2.2.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial.....	111
4.2.2.2 Difração de raios X.....	113
4.2.2.3 Medida da área superficial específica e porosidade.....	114
4.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	117
4.2.2.5 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier.....	118
4.2.2.6 Espectroscopia Raman.....	119
4.2.2.7 Redução termoprogramada.....	120
5. CONCLUSÕES	122
6. PERSPECTIVAS	125
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por novos produtos e o aumento do crescimento populacional tem causado grandes impactos sobre o meio ambiente. Um marco histórico, que determinou uma mudança de comportamento em nossa sociedade foi a revolução industrial, a partir da qual surgiu uma série de avanços em vários ramos das indústrias elétrica, química e siderúrgica. Entretanto, após cada avanço e inovação, um novo tipo de resíduo sólido era gerado, impactando cada vez mais no meio ambiente (LEITE, 2011; GOULART e CALLISTO, 2003). Desta forma, surgiu a necessidade de se concentrar esforços para minimizar esses impactos. A transformação de resíduos sólidos em novos materiais de mais alto valor agregado se destaca como uma alternativa promissora para superar esses problemas. O uso de resíduos apresenta, ainda, as vantagens de diminuir os custos de produção de diversos materiais, incluindo os carvões ativados.

O carvão ativado é um material carbonáceo que vem sendo utilizado, desde muito tempo, como consequência de suas propriedades únicas, tais como: alto grau de dureza, elevada resistência térmica em atmosfera inerte, alta resistência à corrosão, elevada condutividade elétrica, presença de grupos funcionais na superfície, facilidade em adsorver íons e elevada área superficial específica (PARK e JUNG, 2002). Trata-se de um adsorvente versátil que pode remover diferentes tipos de poluentes como íons metálicos, corantes, fenóis, detergentes, pesticidas, hidrocarbonetos clorados e muitos outros produtos químicos e organismos (BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2010). Ele é também empregado na área de catálise,

como catalisador e suporte catalítico, podendo ser utilizado no preparo de catalisadores híbridos (suporte que apresenta atividade catalítica intrínseca), melhorando as propriedades catalíticas e a porosidade desses sistemas (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998; LEMUS-YEGRES *et al.*, 2006).

A produção de carvões ativados pode ser conduzida a partir de sólidos com alto teor de carbono e, de preferência, com baixo teor em matéria inorgânica. Desta forma, a maior parte da produção de carvão ativado emprega materiais lignocelulósicos ou materiais vegetais degradados, seguido da produção de carvão a partir de turfas e todas as categorias de carvões. Além disso, alguns materiais como breus, polímeros, resinas, borrachas, lamas e couros podem também ser utilizados para esse fim (PRAUCHER e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012). Entretanto, os elevados custos de produção limitam a utilização desses materiais. Dessa forma, existe a demanda por processos de custo mais baixo, a partir de matérias-primas de baixo valor agregado, tais como os resíduos industriais e agrícolas.

Considerando esses aspectos, neste trabalho foi estudada a preparação de carvões ativados, a partir de resíduos industriais (resina estireno-divinilbenzeno) e agrícolas (mesocarpo do coco verde), utilizando métodos de ativação física. Através deste método, pode-se reduzir o impacto sobre o descarte de resíduos químicos e além disso no caso do carvão a partir do mesocarpo do coco verde, o método de obtenção dos carvões foi realizado em uma única etapa, reduzindo os custos de produção. A produção destes sólidos visa a seu emprego como adsorvente, catalisador ou suporte catalítico.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver carvões ativados a partir de resíduos industriais e da agricultura, para serem empregados futuramente como adsorventes e como suportes ou catalisadores.

1.2.2 Objetivos específicos

- (i) Desenvolver carvões ativados a partir de copolímeros do tipo estireno-divinilbenzeno, obtidos de diferentes fontes: preparado em laboratório, obtido comercialmente e oriundo do descarte industrial.
- (ii) Desenvolver carvões ativados a partir do mesocarpo do coco verde (*Cocos nucifera L.*), por ativação física em uma única etapa, avaliando a influência da temperatura de ativação.
- (iii) Comparar as propriedades texturais dos carvões obtidos a partir de resíduos industriais (resina polimérica exaurida) e de resíduos da agricultura (mesocarpo do coco verde).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características do carvão ativado

O carvão ativado possui várias aplicações, nas mais diversas áreas, devido às suas características físicas e químicas (FARIA *et al.*, 2008; PY *et al.*, 2008; LIMA *et al.*, 2013; GHAEDI *et al.*, 2015; MAGHSOUDI *et al.*, 2015). Esse material é caracterizado pelo alto grau de dureza, elevada resistência térmica em atmosfera inerte, elevada resistência à corrosão, elevada condutividade elétrica, presença de grupos funcionais na superfície, facilidade em adsorver íons e elevada área superficial específica (RODRIGUÉZ-REINOSO, 1998). Devido a essas características, o carvão ativado se apresenta como uma alternativa tecnológica relevante e promissora para aplicação como suportes ou catalisadores, em reações em fase líquida ou gasosa, assim como na purificação ou recuperação de produtos químicos (PARK e JUNG, 2002; AKTAS e MORCALI, 2014; PEER *et al.*, 2014).

O carvão ativado constitui uma forma de grafite com estrutura amorfa ou desordenada, sendo altamente poroso e exibindo uma ampla faixa de tamanho de poros, com fendas de dimensões moleculares (MOHAN e PITTMAN, 2006). A porosidade do carvão é gerada pelas imperfeições de pequeno tamanho entre as seções lamelares da grafite, que são dobras e possuem defeitos estruturais, constituindo uma rede tridimensional, como mostrado na Figura 2.1. As propriedades do carvão ativado, incluindo sua porosidade, são afetadas pelo tamanho dos defeitos estruturais das lamelas, forma e grau de reticulação. Os carvões ativados apresentam macroporos, mesoporos e microporos resultando em uma área superficial específica que pode ser superior a $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, exercendo um papel

importante em processos de adsorção (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998; RUIZ *et al.*, 2014; XIA *et al.*, 2014).

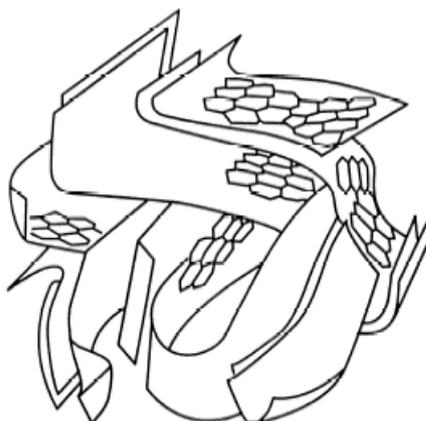


Figura 2.1. Representação esquemática da estrutura do carvão ativado (RODRIGUÉZ-REINOSO, 1998).

A estrutura porosa dos carvões pode ser alterada pela introdução de metais de transição, aos quais tem sido atribuída a atividade dos catalisadores no processo de gaseificação, para produzir carvão ativado ou fibra de carvão ativado com propriedades texturais modificadas (ZHICHANG *et al.*, 2000). As características superficiais do carvão ativado também são determinadas pelo tipo, quantidade e forma de incorporação de heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, enxofre, cloro e outros átomos ligados ao carbono. O carvão ativado sintético apresenta uma baixa (ou nenhuma) propriedade de adsorção específicas (depende em pureza), porém uma estrutura porosa bem desenvolvida e elevada área superficial específica, que contribui para elevar sua capacidade adsortiva (SEREDYCH *et al.*, 2003).

2.2 Características químicas da superfície dos carvões ativados

Qualquer que seja a sua origem, as propriedades adsortivas do carvão são afetadas pela estrutura química da superfície. Essa é a propriedade mais importante da maioria das aplicações práticas do carvão ativo (MORELLI, 1990; BLAZSÓ, 1997). A presença de heteroátomos ligados à superfície, por exemplo, oxigênio, nitrogênio, enxofre, halogênios e outros, geralmente remanescentes do material de

partida, gera uma variedade de grupos funcionais superficiais que influenciam as propriedades adsorptivas do carvão ativado, devido à diferença de eletronegatividade em relação ao carvão. A presença desses grupos proporciona, ao carvão, um caráter ácido-base e a sua polaridade é fortemente afetada pela estrutura química dos grupos vizinhos. Dessa forma, os grupamentos funcionais na superfície do carvão diferem daqueles das moléculas orgânicas. Além disso, cada grupo se comporta de maneira única em um carvão ativado; isto é um dos principais fatores da heterogeneidade da superfície do carvão (ZIELKE *et al.*, 1996; LASZLÓ *et al.*, 2001).

Os grupos funcionais podem ser provenientes do material de origem ou podem ser originados através de processos de ativação, empregados na preparação do carvão ativado (RODRIGUÉZ-REINOSO, 1998). Eles também podem ser formados espontaneamente no contato do carvão com o ar atmosférico, como consequência da fixação de átomos de hidrogênio, oxigênio e outros. A Figura 2.2 ilustra os grupos funcionais oxigenados e nitrogenados, que podem ser encontrados mais comumente na superfície do carvão. As funções nitrogenadas podem ser geradas quando se usa um precursor contendo nitrogênio ou como resultado da reação de reagentes contendo nitrogênio. Por outro lado, as funções oxigenadas podem ser formadas espontaneamente, por exposição do material à atmosfera e, por isso, têm sido extensivamente estudadas. A concentração desses grupos pode ser aumentada por tratamentos oxidativos, através de procedimentos conduzidos tanto em fase gasosa como em fase líquida. Os tratamentos térmicos e o aumento da temperatura, por exemplo, podem ser usados para remover seletivamente alguns dos grupos formados e/ou incorporar outros grupos. Os ácidos carboxílicos e anidridos, lactonas ou lactol e fenóis constituem os grupos ácidos, enquanto os grupos oxigenados carbonila ou éteres podem ser neutros ou podem formar estruturas básicas, que ainda não são bem conhecidas, tais como grupos quinonas, cromenos e pironas. Além disso, o sistema de elétrons π dos planos basais contribui para a basicidade do carbono (FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010).

A Tabela 2.1 apresenta algumas reações que podem ser catalisadas pelos carvões ativados e o tipo de superfície química ou a natureza dos sítios ativos correspondentes. Além desses grupos, os carbonos funcionalizados com grupos sulfônicos são considerados como catalisadores eficientes (NAKAJIMA *et al.*, 2009; FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010).

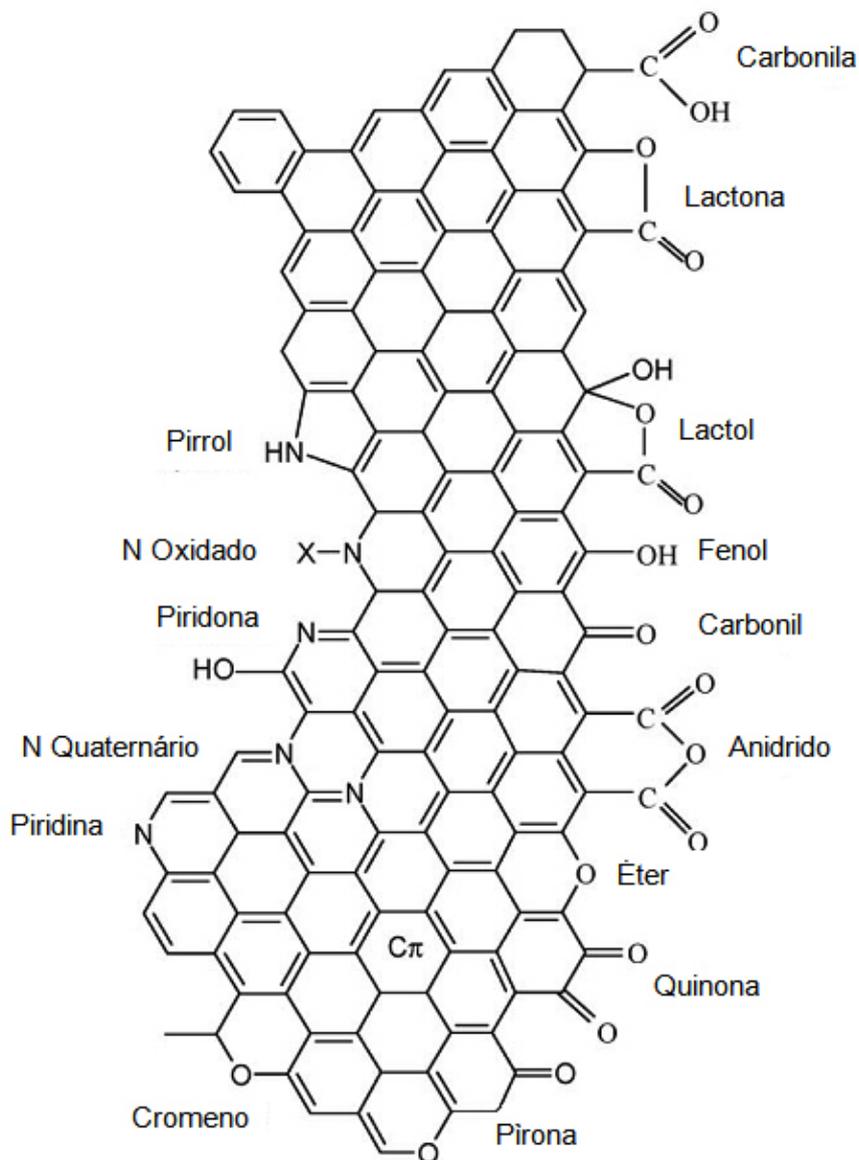


Figura 2.2 Representação esquemática dos grupos superficiais nitrogenados e oxigenados que podem estar presentes na superfície dos carvões ativados (FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010).

2.3 Fontes de obtenção do carvão ativado

Os carvões ativados podem ser preparados a partir de diversos tipos de materiais de origem vegetal (madeira e resíduos de biomassa) ou polimérica. As matérias-primas mais utilizadas na produção de carvão ativado, no passado, foram a madeira (130.000 t/ano), o carvão mineral (100.000 t/ano), a lignina (50.000 t/ano), a casca de coco (35.000 t/ano) e a turfa (35.000 ton/ano) (MOHAN e PITTMAN, 2006).

Tabela 2.1. Reações que podem ser catalisadas pelos carvões ativados e o tipo de superfície química ou natureza dos sítios ativos correspondentes (PEREIRA *et al.*, 2004; FIGUEIREDO e PEREIRA, 2010).

Reação	Superfície Química/Sítio Ativo
Fase Gasosa	
Desidrogenação oxidativa	Quinonas
Desidratação de álcools	Ácidos carboxílicos
Desidrogenação de álcools	Ácidos Lewis e sítios básicos
Redução Nox (redução catalítica seletiva com NH ₃)	Ácidos carboxílicos e lactonas + Sítios básicos
Oxidação NO	Sítios básicos
Oxidação SO ₂	Sítios básicos - piridínicos
Oxidação H ₂ S	Sítios básicos
Desidrohalogenação	Sítios nitrogenados piridínicos
Desidrogenação do etilbenzeno	Carbonilas e quinonas
Fase Líquida	
Reações com peróxido de hidrogênio	Sítios básicos
Ozonização catalítica	Sítios básicos
Oxidação ao ar catalizada	Sítios básicos

Entretanto, nos últimos anos, um grande número de sólidos descartados denominados resíduos de biomassa, tais como a casca de coco, caroços e sementes, assim como tortas provenientes do processo de produção de biodiesel, vem sendo estudado como materiais de partida na preparação de carvões ativados. Os resíduos poliméricos também vêm sendo utilizados na produção de carvão ativado através da pirólise em altas temperaturas e em atmosfera não oxidativa, gerando carvões ativados com alto grau de pureza, condutividade elétrica e maior resistência à abrasão e compressão (GIERAK, 1995; LÁSZLÓ *et al.*, 1999).

O carvão ativado obtido a partir da biomassa apresenta baixo custo, o que tem aumentado o interesse por sua aplicação. Além disso, o seu emprego contribui para a diminuição do impacto ambiental negativo causado pelo descarte, muitas vezes indiscriminados, de resíduos no meio ambiente (LIMA, 2013a). Dessa forma, diversos trabalhos de pesquisa têm sido conduzidos, visando a um melhor

entendimento das suas propriedades, de modo a melhor controlá-las. Tan e colaboradores (2008), por exemplo, avaliaram diferentes métodos de preparação de carvões ativados a partir da casca do coco para o abatimento de azul de metileno, um corante comumente encontrado em efluentes de indústrias têxteis. No entanto, os carvões obtidos apresentaram alguns inconvenientes, tais como significantes níveis de impurezas, como consequência do precursor utilizado, baixa homogeneidade, baixa resistência física e forma física limitada a granular ou a pó. Por outro lado, outros trabalhos mostraram que esses problemas podem ser superados pelo uso de precursores poliméricos, que permitem o controle da reprodutibilidade, pureza, forma física e estrutura química, durante o processo de produção do polímero (TENNISON, 1998; LÁSZLÓ *et al.*, 2003; HOLTZ *et al.*, 2008a).

Devido a essas vantagens, muitos polímeros e copolímeros têm sido empregados como materiais de partida dos carvões ativados. Como exemplo, pode-se citar: poli(acrilonitrila), poli(cloreto de vinila), poli(cloreto de vinilideno), copolímero estireno-divinilbenzeno, polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(tereftalato de etileno), poliamida, celulose e viscose, entre outros (KOCIRIK *et al.*, 2001; OLIVEIRA, S.B. *et al.*, 2005). Além desses, os copolímeros macroporosos de metilvinilpiridina com n-metil-1-metil-3-vinil-piridina, divinilbenzeno e estireno-divinilbenzeno fosforado foram usados como materiais de partida na preparação do carvão ativado, que apresentaram propriedades adequadas ao emprego como adsorvente (LAHAYE e NANSÉ, 1999). Entretanto, essa matéria-prima apresenta a desvantagem do custo elevado.

Entre esses materiais de partida, as resinas de estireno e divinilbenzeno podem ser convenientemente empregadas para produzir carvões ativados com uma grande variedade de grupos funcionais na superfície e com porosidade, área superficial específica e tamanho médio de partículas esféricas, de forma controlada. A Figura 2.3 ilustra as etapas envolvidas na síntese do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (HARLAND, 1994 *apud* OLIVEIRA, 2007). Esse copolímero, quando sulfonado, apresenta alta capacidade de troca iônica e elevada seletividade; além disso, pode ser facilmente preparado como resina macroporosa e como gel, podendo ser facilmente funcionalizado. Outra vantagem é que esse material possui elevada estabilidade química e térmica (120 °C) e alta resistência

mecânica e ao choque osmótico, podendo ser utilizado em uma ampla faixa de pH (SIQUEIRA, 1989).

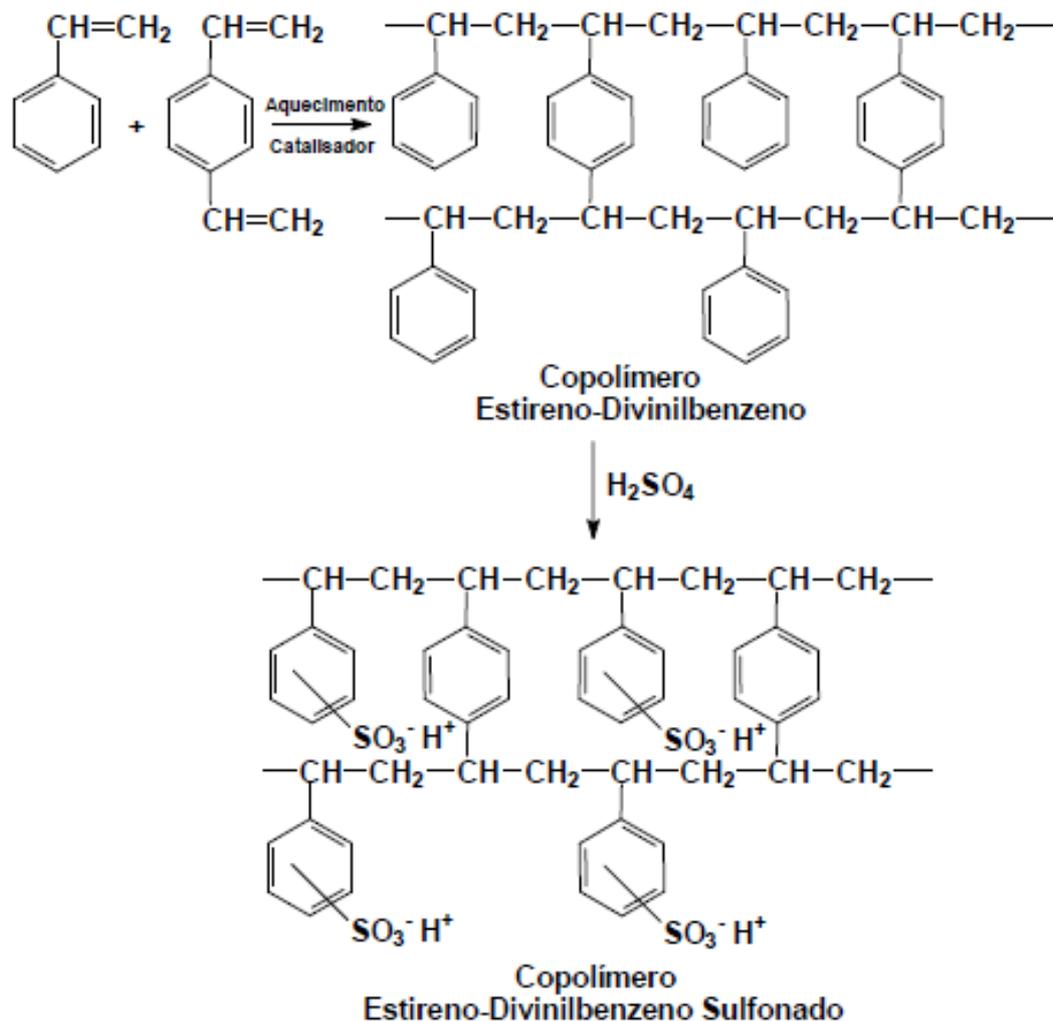


Figura 2.3. Ilustração das etapas envolvidas na síntese do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (HARLAND, 1994 *apud* OLIVEIRA, 2007).

Quando se empregam polímeros como materiais de partida, há a possibilidade de se obter carvão ativado esférico nas mais diversas granulometrias. A mais importante vantagem do carvão ativado esférico, sobre o carvão granular ou em forma de fibra, é que ele exibe baixa resistência à difusão de líquidos e gases, quando usados em reatores de leito fixo, devido ao seu empilhamento homogêneo no leito (LI *et al.*, 2004).

Os carvões derivados de polímeros também vêm sendo investigados na produção de compostos avançados de alta resistência como freios de aeronaves e componentes de foguetes e outras aplicações, nas quais as temperaturas de

operação são muito severas e os choques térmicos são intensos (TENNISON, 1998). Além disso, esses materiais têm sido empregados como catalisadores, suportes catalíticos ou adsorventes (BRATEK *et al.*, 2002, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2005, 2008; BRITTO *et al.*, 2008; HOLTZ *et al.*, 2008a).

2.3.1 Características e obtenção dos carvões ativados a partir da biomassa

A biomassa é considerada toda a matéria orgânica existente na Terra, principalmente pelos resíduos de plantas. Uma das formas de utilização mais comumente empregadas da biomassa é através da queima direta para produzir energia térmica e elétrica. Nas últimas décadas, no entanto, a biomassa tem sido utilizada para outros fins, tais como a produção de combustíveis, incluindo o álcool etílico, o óleo vegetal obtido de mamona ou de colza e o biodiesel, produzido na esterificação do óleo vegetal (GENOVESE *et al.*, 2006; GALEMBECK *et al.*, 2009).

Na obtenção desses óleos combustíveis e nos processos de extração do óleo das sementes de oleaginosas, em geral, gera-se uma série de coprodutos (torta, farelo e outros), assim como nas indústrias alimentícias, como por exemplo, na indústria de coco (casca), arroz (casca) e milho (palha, sabugo). Desta forma, surge uma nova demanda referente à necessidade de utilização eficiente dessa grande quantidade de resíduos agrícolas disponíveis no País, muitas vezes dispostos de forma indiscriminada no meio ambiente.

Em atendimento a essa demanda, diversos trabalhos vêm sendo conduzidos, de modo a usar a biomassa de forma eficiente, transformando-a em produtos de alto valor agregado, tal como o carvão ativado. Diante da possibilidade do emprego de uma vasta gama de materiais oriundos de biomassa e seus resíduos, na obtenção do carvão ativado, a primeira etapa envolvida consiste na escolha da matéria prima. Neste caso, alguns fatores devem ser considerados, tais como o alto teor de carbono, baixo resíduos de impurezas e disponibilidade da matéria-prima (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Uma vez selecionada a matéria-prima, ela deve ser limpa, seca e moída. A etapa de secagem é feita, de forma geral, a 100 °C para eliminação de água e materiais voláteis.

Em seguida, o material deve ser submetido ao processo de carbonização ou pirólise, que ocorre em atmosfera inerte, geralmente em temperaturas entre 400 e 850 °C, mas que podem alcançar 1000 °C. Nessa etapa, ocorre a remoção da

umidade e de matérias voláteis (monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e metano). Ao final do processo, obtém-se o material carbonáceo contendo alguns elementos minerais que, entretanto, apresenta baixa área superficial específica (algumas dezenas de $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), uma vez que sua estrutura de poros é não desenvolvida (FERNANDES, 2008).

A etapa seguinte consiste na ativação do material carbonáceo obtido, que pode ser conduzida através de métodos químicos ou físicos, entre temperaturas de 600 a 900 °C (EL-HENDAWY *et al.*, 2008). Durante a ativação, ocorrem transformações no sólido que permitem o controle de suas propriedades superficiais tais como a área superficial específica, a porosidade e a presença de grupos funcionais. O processo é conduzido em presença de gases oxidantes, tais como dióxido de carbono, vapor d'água, ar ou misturas desses gases. Esse processo é amplamente empregado na indústria para a produção comercial de carvões ativos, por se tratar de um processo simples e com capacidade para produzir carvões ativados com elevada microporosidade e alta resistência física (YANG *et al.*, 2010).

Na ativação química, as etapas de carbonização e ativação são realizadas simultaneamente. O precursor é misturado aos agentes ativadores, tais como ácido fosfórico, cloreto de zinco, carbonato de potássio, hidróxido de sódio ou potássio, que atuam como agentes de oxidação e desidratação. Esse método apresenta as vantagens de ser conduzido em uma única etapa e empregar temperaturas mais baixas e tempos de ativação mais curtos, além de conduzir a um elevado rendimento. Entretanto, ele envolve um complexo processo de recuperação e reciclagem do agente de ativação e gera descarte dos líquidos, geralmente no meio ambiente, gerando a necessidade de tratamento dos efluentes (GUO *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2010).

No caso dos métodos químicos, os parâmetros de preparação e o emprego de diversos tipos de biomassa têm sido extensivamente estudados. Os diferentes agentes químicos, tais como o cloreto de zinco, o ácido fosfórico e o hidróxido de potássio, atuam de forma diferente, na fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina, proporcionando distintas modificações nas características iniciais do precursor e, conseqüentemente, na porosidade do material resultante (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

Um trabalho desenvolvido por Namasivayam e Sangeetha (2008), por exemplo, mostrou que o cloreto de zinco exercia uma ação eletrolítica, levando ao

entumescimento da estrutura molecular da celulose, encontrada nos precursores dos carvões. Esse efeito causa uma ruptura das ligações da celulose, promovendo a formação de espaços vazios inter e intramicelares e, assim, promovendo o desenvolvimento da estrutura porosa.

A Figura 2.4 mostra as diversas etapas envolvidas na obtenção de carvões ativados obtidos a partir da biomassa.

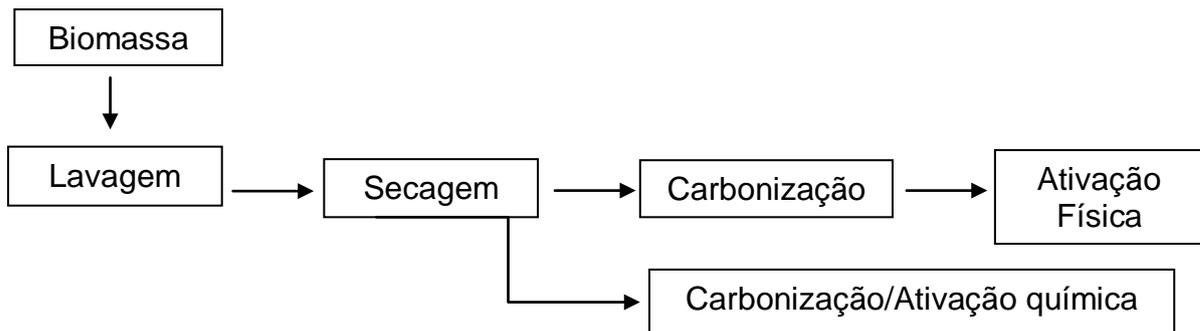


Figura 2.4. Esquema das etapas de preparação de carvões ativados.

Partindo-se do mesmo precursor e modificando as variáveis operacionais e os agentes de ativação podem ser produzidos carvões com diferentes estruturas. Dessa forma, esses parâmetros vêm sendo continuamente investigados. Balbinot (2007), por exemplo, estudou a produção de carvão vegetal a partir da casca, farelo e torta de girassol, obtidas em laboratório e provenientes da indústria, na adsorção do azul de metileno e do iodo. Ele mostrou que as amostras produzidas eram comparáveis aos carvões ativados comerciais e que a casca de girassol possuía características diferenciadas da torta e do farelo, apresentando potencial para uso na produção de carvão vegetal ativado.

As cascas de amendoim também se mostraram precursores adequados para produzir carvão ativado, como mostrado por Girgis e colaboradores (2002). Neste caso, as amostras foram preparadas por carbonização, seguida de pirólise com vapor e impregnação de cloreto de zinco, obtendo-se carvões ativados com elevada microporosidade e alta área superficial específica. Silva (2014a) também utilizou esse resíduo como precursor de carvões ativados, empregando diferentes agentes ativadores na sua preparação, tais como hidróxido de sódio e de potássio. Os carvões ativados obtidos foram impregnados com nitrato de ferro, de modo a obter

catalisadores com diferentes teores de ferro (5, 10 e 15% Fe). Esses materiais foram avaliados na reação de Fenton, à temperatura ambiente, utilizando azul de metileno como molécula modelo. Foi observado que, independente do tipo de agente ativador, as amostras apresentaram-se como sólidos macroporosos, contendo meso e microporos. O carvão ativado com hidróxido de potássio apresentou maior desordem estrutural e área superficial específica, área de microporos e volume de microporos mais elevados que o carvão ativado com hidróxido de sódio. Por outro lado, os carvões obtidos a partir do hidróxido de sódio apresentaram uma estabilidade térmica mais elevada. Independente dos teores de ferro, foram produzidas as fases magnetita (Fe_2O_3) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e todos os catalisadores foram capazes de remover o azul de metileno, principalmente pelas reações de oxidação, em detrimento ao processo de adsorção. As amostras preparadas a partir do hidróxido de sódio se mostraram como as mais eficientes. O sólido com o teor mais baixo de ferro (5%) foi mais eficaz na remoção do poluente (100% de remoção, sendo 76% atribuído à oxidação), sendo o mais promissor para aplicações comerciais (Silva *et al.*, 2012, 2014b).

Outros tipos de biomassa também vêm sendo extensivamente estudados visando a diferentes aplicações. Lima e colaboradores (2013b), por exemplo, prepararam carvões ativados com cloreto de magnésio, a partir do mesocarpo do coco verde e avaliaram a influência do teor de ferro (2,5; 5; 10 e 15%) sobre as características e propriedades dos sólidos e sua eficiência na reação de Fenton. Foi observada a formação da hematita e magnetita sobre os carvões ativados e notou-se que a presença desses óxidos não alterou as propriedades texturais e redutoras dos sólidos. As amostras foram eficazes na remoção do azul de metileno em soluções aquosas, sendo a amostra com o teor de ferro mais elevado (15%) a mais eficiente. Isto foi atribuído à presença de maior quantidade de sítios ativos na superfície.

Em outro estudo (SENTORUN-SHALABY e colaboradores, 2006), foi avaliado o efeito do enxofre presente nos caroços de damasco nas características do carvão obtido a partir desses materiais. Os caroços foram separados da fruta e secos ao ar por duas semanas; em seguida, foram moídos, peneirados e ativados na faixa de 650 a 850 °C, durante 1 a 4 h, sendo o processo acompanhado por análise gravimétrica. Os carvões obtidos apresentaram uniformidade na estrutura porosa e

alta área superficial específica, no caso da amostra que continha o teor mais baixo de enxofre e que foi ativada a 800 °C, por 4 h.

Guo e colaboradores (2009), por sua vez, avaliaram a influência dos parâmetros da ativação física, durante a preparação do carvão ativado, obtido a partir da casca do coco, variando a temperatura, o tempo de ativação e o fluxo de dióxido de carbono. Foi observado que o aumento da temperatura de ativação favorecia a formação de poros e o aumento da mesoporosidade, enquanto o aumento do tempo de ativação aumentava a formação de microporos e mesoporos; entretanto, tempos muito longos causavam o colapso da estrutura porosa. Notou-se, também, que o aumento na taxa de fluxo de dióxido de carbono favorecia a microporosidade a formação de sítios ativos, enquanto fluxos altos poderiam induzir a queima das amostras, não contribuindo para a formação de poros. A amostra que apresentou a área superficial específica mais elevada ($1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) foi aquela carbonizada em 600 °C, durante 2 h, sob fluxo de nitrogênio, seguida por ativação a 900 °C, durante 240 min, sobre fluxo de dióxido de carbono.

Em outro trabalho, Yang e colaboradores (2010) utilizaram casca de coco como precursor do carvão ativado, estudando o efeito de diferentes tratamentos físicos: vapor d'água, dióxido de carbono e da mistura destes. Além disto, avaliou-se o uso de um forno de microondas, na etapa de ativação, comparando-o com o forno convencional. Todos os materiais apresentaram elevadas áreas superficiais específicas, superiores a $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e não foram observadas diferenças entre os grupos funcionais da superfície em função do agente ativante utilizado. A técnica de microondas mostrou ser mais eficaz que os fornos convencionais, por facilitar o processo de ativação.

Ouyang e colaboradores (2013) também prepararam carvões ativados a partir do carvão da casca de coco. As amostras foram obtidas em forma de pastilhas (*pellets*) utilizando uma resina fenólica como ligante e foram posteriormente calcinadas durante 1 h. Foi estudado o efeito da temperatura de carbonização na preparação dos carvões e a a proporção carvão:ligante foi otimizada. Foi observado que 500 °C era a temperatura mais adequada para a carbonização e que quantidades iguais de resina e de carvão levava à produção dos carvões com as propriedades texturais mais promissoras. Foi obtido um carvão com área superficial específica de $329 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume de poros de $0,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e volume de microporos de $0,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Lima (2013a), por outro lado, preparou carvões ativados a partir do mesocarpo do coco verde, visando a estudar o efeito da temperatura de ativação (600 e 800 °C) e da natureza do agente ativador. Neste caso, empregou-se os cloretos de ferro, de cálcio, de cobre e de magnésio, numa proporção biomassa/agente ativador 2:1. Foram obtidas amostras com áreas superficiais específicas entre 190 e 480 m² g⁻¹, que são valores superiores àqueles obtidos com o mesocarpo carbonizado (6 m² g⁻¹), indicando que os agentes ativadores empregados foram eficientes para gerar carvões ativados com propriedades adequadas ao seu emprego como catalisadores e/ou adsorventes. As amostras ativadas com cloreto de magnésio apresentaram áreas superficiais específicas e porosidades mais elevadas.

O efeito da temperatura sobre as propriedades dos carvões ativados também foi estudado por Gniot e colaboradores (2009), que prepararam carvões a partir do caroço de pêssigo ativados com hidróxido de potássio e funcionalizados a diferentes temperaturas, usando peróxido de hidrogênio, persulfato de amônio, ácido nítrico, ácido peroxiacético, ar atmosférico, amônia e hidrogênio. Foram obtidos sólidos microporosos contendo diferentes teores de grupos oxigenados superficiais. As amostras foram avaliadas na reação de desidrogenação oxidativa do isobutano, em temperaturas na faixa de 250 a 400 °C, apresentando seletividades a buteno entre 30 e 50 % e rendimento a isobuteno de 8 %. Entretanto, as amostras com altos teores de grupos carboxílicos apresentaram o pior desempenho catalítico, o que deve estar provavelmente associado ao fato desses grupos serem volumosos, dificultando o acesso dos reagentes aos sítios cataliticamente ativos, constituídos pela carbonila dos grupos quinonas.

Recentemente, amostras de carvões ativados foram preparadas utilizando o ácido fosfórico concentrado, como agente de ativação química. Nesse trabalho, foram utilizadas biomassas naturais (casca de amêndoa, resíduos de chá, caules e folhas de tomate) e, também, a lignina, a hemicelulose e a celulose comerciais. Além disso, foram preparados carvões ativados utilizando o mesmo método, porém com misturas equivalentes de biomassas, lignina, celulose e hemicelulose, como precursores. Observou-se que as propriedades dos carvões ativados, produzidos a partir da biomassas naturais, variaram em função do teor de cinzas presentes na matéria-prima. Foi verificado, também, que a área superficial específica de alguns carvões diminuiu drasticamente com o aumento do teor de mineral. O carvão ativado

preparado a partir do resíduo de chá foi aquele que apresentou a área superficial específica mais elevada e este valor foi associado ao teor de mineral presente na biomassa (3,45%). Foi observado que a presença de impurezas, como as cinzas na biomassa, pode ter um impacto significativo sobre as propriedades texturais dos carvões, durante o processo de preparação. De forma geral, todos os materiais apresentaram um grande volume de microporos, exceto quando se empregou lignina comercial como precursor (TIRYAKI et al., 2014).

Além dos estudos envolvendo os métodos físicos e químicos na obtenção de carvões ativados, outros trabalhos foram conduzidos empregando os dois métodos simultaneamente. A combinação dos dois processos favorece o alargamento dos poros, resultando na conversão de microporos em mesoporos e materiais com elevada área superficial específica (HU *et al.*, 2003).

Em um estudo envolvendo a preparação de carvões ativados a partir de casca de coco, Tan e colaboradores (2008), por exemplo, utilizaram um método físico-químico, que consistiu de um tratamento com hidróxido de potássio seguido da gaseificação com dióxido de carbono. Foram avaliados os efeitos das variáveis de preparação, tais como a temperatura e o tempo de ativação, e a proporção de carvão:hidróxido de potássio. Foi proposto um modelo matemático para analisar os parâmetros de preparação, tais como a capacidade de adsorção e o rendimento, sendo previstos valores próximos aos experimentais. Observou-se que a temperatura de ativação foi o efeito mais significativo sobre o rendimento do carvão. As condições otimizadas de obtenção do carvão foram: temperatura e tempo de ativação de 816 °C e 1 h, respectivamente, e relação hidróxido de potássio:carvão de 3,9.

2.3.2. Características e obtenção dos carvões ativados a partir de resinas poliméricas

O carvão ativado, preparado a partir de materiais naturais, possui teores mais altos de cinzas, em comparação com aqueles preparados a partir de polímeros sintéticos, que também apresentam maior resistência mecânica à compressão e à abrasão. Dentre os materiais poliméricos utilizados como matéria-prima na produção de carvão ativado, o copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado apresenta-se como uma alternativa promissora, uma vez que se pode controlar o grau de

reticulação e a estrutura porosa durante a síntese, características que podem ser modeladas de acordo com a aplicação do carvão ativado (LI, 1997 *apud* HOLTZ, 2008b).

As características e propriedades dos carvões obtidos a partir de um precursor polimérico podem ser controladas através de diversas variáveis de síntese, tais como a temperatura e duração da carbonização e ativação, assim como a natureza da atmosfera. Através da determinação desses parâmetros, a estrutura porosa dos materiais pode ser ampliada e a superfície química pode ser alterada.

A preparação do carvão ativado, a partir de materiais poliméricos, envolve diversas etapas, que estão ilustradas na Figura 2.5 e que dependem de vários parâmetros que determinam as propriedades finais do carvão.

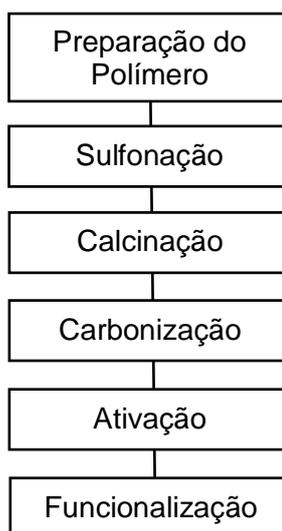


Figura 2.5. Fluxograma da síntese de carvão ativado a partir de polímeros.

Os materiais poliméricos podem ser produzidos através de inúmeros processos (polimerização em emulsão, em dispersão, por precipitação e em suspensão). Cada processo apresenta características específicas, que conduzem a diversas propriedades relacionadas à aplicação final do material (MACHADO *et al.*, 2007). No caso do copolímero de estireno-divinilbenzeno, a preparação pode ser conduzida por polimerização em suspensão. Esta técnica apresenta a vantagem, entre outras, da obtenção de partículas poliméricas na forma de pérolas, cujo tamanho pode ser controlado através da velocidade da agitação do meio reacional

no início da polimerização ou da concentração e natureza do agente de suspensão utilizado (KUNIN, 1982 *apud* OLIVEIRA, 2007; LUZ, 1991).

Na etapa seguinte, a sulfonação, ocorre à ampliação da capacidade de adsorção do copolímero, reduzindo a sua hidrofobicidade e promovendo a formação de ligações cruzadas (*cross-links*), responsáveis pela formação de uma matriz mais rígida e menos propensa à volatilização e contração de volume quando aquecido em uma temperatura elevada. Essas ligações originam uma matriz mais rígida, possibilitando uma menor perda de massa do material durante a etapa de pirólise, o que implica em um maior rendimento do produto carbonizado (MOHAN e PITTMAN, 2006). Se um metal for adsorvido no copolímero, ele catalisa reações de despolimerização, reduzindo significativamente a massa final do carvão obtido. Dessa forma, vários trabalhos de incorporação do metal após a etapa de carbonização e ativação tem sido amplamente estudados (KOCIRIK *et al.*, 2001; BRATEK *et al.*, 2002; SEREDYCH *et al.*, 2003).

A carbonização completa do polímero é alcançada pelos procedimentos de calcinação e carbonização, que influenciam diretamente nas propriedades texturais do carvão obtido, tais como a área superficial específica e o volume e distribuição dos poros, que por consequência afetam a atividade, seletividade e estabilidade desses sólidos, quando empregados como catalisadores. As condições operacionais da calcinação e carbonização, tais como a natureza do gás, a taxa de variação da temperatura, a temperatura final, a espessura do leito de calcinação e a presença de vapor d'água e outros gases influenciam consideravelmente nas propriedades do sólido final, sendo responsáveis pela estabilização térmica e química do material (KOCIRIK *et al.*, 2001).

Durante estes processos, ocorre um incremento da razão C/H, da razão C/O e da temperatura de carbonização (acima de 600 °C), devido ao aumento do grau de reticulação do polímero. A rede vai se tornando mais carbonácea e o teor de compostos aromáticos vai aumentando, com a formação de *clusters* com anéis de seis membros, aleatoriamente interligados. Os espaços entre os clusters constituem os microporos, que podem ser obstruídos parcialmente com o alcatrão e outros produtos de decomposição. Dessa forma, para aumentar o volume do microporo, é necessária a gaseificação do material carbonáceo pela passagem de vapor ou dióxido de carbono em temperaturas superiores a 800 °C, de modo que as moléculas de gás possam penetrar no interior das partículas do carvão e remover os

depósitos de carbono e os resíduos de decomposição (RODRIGUÉZ-REINOSO,1998).

Os polímeros empregados como materiais de partida podem influenciar nas propriedades dos carvões obtidos. Kocirík e colaboradores (2001), por exemplo, realizaram um estudo comparativo empregando copolímeros sintéticos (dimetilacrilato 2,3-epoxipropil metacrilato-etileno, terpolímero dimetilacrilato 2,3-epoxipropil metacrilato-acrilonitrila-etileno e copolímero acrilonitrila-divinilbenzeno) e resinas ácidas trocadoras de íons (Amberlyst XAD-4, Ostion KS 0809, Ostion KS 1209 e o copolímero divinilbenzeno), além de celulose e estireno-divinilbenzeno. Esses materiais foram carbonizados em presença de sais inorgânicos e produziram carvões em forma de esferas regulares, com elevadas áreas superficiais específicas, alta capacidade de sorção e propriedades mecânicas adequadas. Os copolímeros estireno-divinilbenzeno e acrilonitrila-divinilbenzeno apresentaram-se como os materiais de partida mais adequados para a obtenção de uma peneira molecular polimérica, com capacidade de sorção comparável à do carvão ativado, preparado a partir da madeira.

Após a carbonização, o material é submetido à ativação, que pode ser conduzida em fase gasosa ou líquida. No primeiro caso, o processo consiste no aquecimento do material em temperaturas elevadas, sob atmosfera de gás inerte e vapor de água ou de uma mistura de nitrogênio e dióxido de carbono, para eliminar substâncias voláteis existentes nos poros e oxidar superficialmente o material carbonizado. A ativação em fase líquida ocorre através do uso de soluções oxidantes, tais como ácido nítrico, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e persulfato de sódio, entre outras (BANSAL, 1988, *apud* ZANUTELLO, 2009). Em um trabalho comparativo, CASTILLA e colaboradores (2000) compararam três carvões, que foram ativados com ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e persulfato de sódio. Foram obtidos carvões com elevadas quantidades de grupos oxigenados totais, quando se usou ácido nítrico e baixas quantidades desses grupos, quando se empregou uma baixa quantidade de persulfato de amônio. Todos os agentes oxidantes produziram ligações simples C-O e grupos lactonas, carboxilas, quinonas ou bases conjugadas carboxila-carbonato e cromeno em todos os carvões utilizados. Observou-se, também, que os materiais apresentaram elevada acidez total (principalmente da carboxila), nos carvões tratados com ácido nítrico e baixa basicidade após a oxidação com persulfato de amônio. Foram obtidos materiais com

elevada força ácida, pela oxidação com persulfato de amônio, como inferido pelas medidas de pH e de atividade catalítica na reação de desidratação do metanol. A elevada força ácida se deve aos efeitos de indução negativos e de ressonância provocados pela proximidade entre os grupos carboxila, carbonila e hidroxila na superfície do carvão ativado.

Após os processos de carbonização e ativação, obtém-se o carvão ativado que, posteriormente, pode ser submetido à funcionalização, que consiste na introdução de grupos funcionais oxigenados, em fase líquida ou gasosa. A oxidação superficial do carvão altera o pH e permite uma maior acessibilidade da impregnação de um metal, além de proporcionar a formação de centros de nucleação na geração de pequenos cristais metálicos altamente dispersos (FRAGA *et al.*, 2002; OLIVEIRA, 2007). Fraga e colaboradores (2002), por exemplo, avaliaram o efeito dos tratamentos de oxidação do suporte sobre as propriedades de catalisadores de platina suportada em carvão ativado. Foi observado que o tratamento com ácido nítrico promoveu a oxidação da superfície e incrementou a estrutura de micro e mesoporos, elevando a capacidade adsortiva da platina nos suportes.

De modo a elucidar a influência dos tratamentos térmicos sobre as propriedades das superfícies dos carvões, Figueiredo e Pereira (1999) modificaram a superfície de um carvão comercial (NORIT ROX 0.8) através de tratamentos térmicos em fase líquida e gasosa. O processo em fase gasosa aumentou a concentração de grupos hidroxila e carbonílicos, enquanto a ativação em fase líquida (ácido nítrico) incrementou preferencialmente a concentração de ácidos carboxílicos.

Devido às vantagens dos carvões obtidos a partir de materiais poliméricos, diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos, de modo a usá-los como precursores dos carvões ativados. Matos e Laine (2003), por exemplo, avaliaram o efeito de catalisadores de níquel e de níquel e molibdênio suportados em carvão ativado na produção de etileno a partir de metano. Os resultados obtidos foram comparados com outros obtidos com catalisadores baseados em um suporte clássico (alumina). Foi observado que os materiais suportados em carvão ativado foram ativos por um intervalo de tempo maior e foram menos propensos à formação de depósitos de coque.

Por outro lado, Pigamo e colaboradores (2002) avaliaram o efeito da natureza de gases ativadores, empregando dióxido de carbono e ar sintético na preparação de carvões, a partir de resinas poliméricas. As amostras foram avaliadas na reação de oxidação da ciclohexanona a diácido carboxílico (adípico, glutárico e ácido succínico) a 140 °C. Observou-se que os grupos quinonas aumentaram a seletividade ao ácido adípico, e que as amostras ativadas em ar sintético foram as mais seletivas. Além disso, observou-se que os materiais permaneceram sem alterações significativas em testes de longa duração (1 mês), indicando assim que os grupos oxigenados produzidos eram consumidos e regenerados, durante o ciclo catalítico.

Também avaliando o emprego de polímeros como precursores do carvão ativado, Lian e colaboradores (2011) avaliaram a composição, a estrutura e a capacidade adsorptiva de carvões ativados obtidos a partir de três tipos diferentes de polímeros exauridos: borracha de pneu (TR), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(tereftalato de etileno) (PET). Os materiais foram preparados pelo método de ativação química, empregando hidróxido de potássio e avaliados na adsorção do azul de metileno e de iodo. Observou-se que as propriedades dos carvões estavam relacionadas com o material de partida e que a composição e a estrutura química influenciaram a área superficial específica, a porosidade e a composição química da superfície desses materiais. A amostra preparada a partir do PET exibiu a área superficial específica ($2831 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e o volume de poros ($1,68 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) mais elevados. As amostras com as áreas superficiais específicas mais elevadas, devido à estrutura porosa mais desenvolvida, foi aquela obtida a partir do PET, seguida daquela obtida como PVC e com TR.

2.4. Emprego dos carvões ativados como catalisadores e/ou suportes catalíticos

Os carvões ativados, provenientes de biomassa ou de materiais copolímeros, vêm sendo largamente empregados nas indústrias químicas, alimentícias e farmacêuticas nas últimas décadas. Eles têm sido usados na purificação de gases e na remoção de poluentes orgânicos, bem como catalisadores ou suportes catalíticos em diversos processos ou como materiais de eletrodo e dispositivos químicos. Embora o carvão ativado tenha sido o primeiro adsorvente

industrialmente conhecido e suas propriedades físico-químicas já consolidadas, esse material ainda continua sendo extensivamente investigado (GUO *et al.*, 2009).

Comercialmente, os carvões ativados são disponibilizados em três formas: pulverizado, granulado e empastilhado. Os carvões pulverizados, normalmente, são utilizados como descolorantes e desodorizantes. No Brasil, este formato é muito utilizado para a remoção de odor e gosto de tratamento de água. O carvão granular também é utilizado no tratamento de água e de gases, enquanto o carvão empastilhado é empregado em fase gasosa e na catálise (ALPHACARBO, s.d.).

Diversos trabalhos mostraram a potencialidade dos carvões ativados na reciclagem de águas industriais, como materiais adsorventes na remoção de íons (cloretos, fosfatos, molibdatos, nitratos, percloratos), metais tóxicos (chumbo, níquel, cádmio, zinco, cobre), adsorção e abatimento de corantes (SOUSA *et al.*, 2007; MEZOHEGYI *et al.*, 2012; NAMASIVAYAM e SANGEETHA, 2008). Por outro lado, diversas pesquisas mostraram a possibilidade de controle das propriedades de adsorção desses materiais, através dos parâmetros de síntese. Lu e colaboradores (2012) por exemplo, modificaram a superfície de um carvão comercial, obtido a partir da casca de coco, com ácido nítrico e concluíram que esse procedimento alterou as propriedades químicas do material, incorporando grupos ácidos na superfície. Entretanto, as áreas superficiais específicas e os volumes totais de poros foram diminuídos. Apesar disso, as amostras apresentaram alta capacidade de adsorção, avaliada na adsorção de sódio e formaldeído, indicando que as propriedades químicas dos carvões ativados desempenham um papel importante na adsorção.

Além do seu emprego como adsorventes, os carvões ativados têm sido amplamente utilizados como suportes ou como catalisadores, como por exemplo, na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno para produzir estireno. Este processo constitui uma alternativa elegante e promissora ao processo clássico de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, diminuindo os custos de energia e eliminando diversos problemas do processo, tais como a formação de coque e a eliminação do uso do vapor d'água superaquecido. Em um estudo realizado por Oliveira e colaboradores (2007, 2008), por exemplo, foram avaliados catalisadores de óxido de cobre suportado em carvão ativado, obtido a partir de resinas poliméricas de estireno e divinilbenzeno, preparados por diferentes métodos. Neste caso, estudou-se a influência do magnésio e do sódio nas propriedades

texturais e catalíticas desses materiais. As amostras foram avaliadas na reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono. Foi observado que as propriedades texturais e catalíticas do carvão ativado com cobre foram fortemente dependentes do método de incorporação desse metal. O catalisador mais ativo foi produzido quando o cobre foi adsorvido no carvão ativado e submetido a um processo de oxidação, por quatro vezes sucessivas, utilizando-se uma mistura de oxigênio em nitrogênio. Concluiu-se que o cobre e os grupos funcionais superficiais no carvão ativado foram ativos na reação e que a adição do magnésio aumentou a seletividade a estireno, devido à neutralização de sítios ácidos residuais.

O efeito do vanádio e magnésio sobre a atividade catalítica dos carvões ativados foi estudado por Holtz e colaboradores (2008a, 2008b). Neste trabalho, os carvões ativados foram obtidos pela pirólise do copolímero estireno-divinilbenzeno, em ausência de agente oxidante. Foram obtidos materiais com elevada área superficial específica (entre 378 e 611 m² g⁻¹) e a adição de magnésio e vanádio conduziu a um aumento da atividade catalítica do carvão ativado e da seletividade a estireno. Estes resultados foram atribuídos à ação catalítica do vanádio e à presença de grupos oxigenados na superfície do carvão, que são ativos na desidrogenação do etilbenzeno.

Com o objetivo de desenvolver catalisadores alternativos para o processo clássico de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, Barbosa e colaboradores (2007, 2008) estudou carvões ativados poliméricos dopados com cobre e ferro. Observou-se que a presença desses metais levou à formação de sólidos com áreas superficiais específicas inferiores àquela do carvão ativado, o que foi atribuído ao preenchimento da estrutura porosa devido à precipitação dos óxidos e ao colapso dos poros, durante a carbonização. Todos os materiais obtidos apresentaram-se termicamente estáveis na temperatura da reação e ativos na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Apesar da adição de cobre minimizar a formação de coque, a amostra que apresentou atividade e seletividade mais elevada, foi aquela contendo apenas óxido de ferro suportado em carvão ativado.

Os carvões ativados também se mostraram catalisadores promissores em outras reações. Uma série de catalisadores baseados em zircônia sulfatada suportadas em carvões ativados foi preparada por Brum e colaboradores (2011)

destinados à esterificação de ácidos graxos, empregando dois métodos. No primeiro caso, o carvão ativado foi produzido a partir da borra de café, utilizando o carbonato de potássio como agente ativador na proporção de 1:1 (m/m), a 800 °C, por 2 h. Posteriormente foi impregnada uma solução contendo 20% de zircônia sulfatada, no carvão ativado preparado. No segundo método, a zircônia sulfatada foi sintetizada juntamente com o carvão ativado da borra de café. Neste caso, o carvão foi homogeneizado com o oxiclreto de zircônio e com o sulfato de amônio seguindo o mesmo procedimento utilizado anteriormente, porém utilizando proporções de 3 g de carvão para 0,4936 g de oxiclreto de zircônio e 1,216 g de sulfato de amônio. O catalisador preparado por impregnação apresentou elevada atividade, enquanto aquele preparado pelo segundo método não foi ativo na reação de esterificação. A inatividade desses compósitos foi atribuída à baixa acidez, consequência da perda dos grupos sulfato durante o processo de calcinação.

Os carvões ativados também foram avaliados na decomposição catalítica do metano, uma reação importante na indústria petroquímica. Através desse processo, pode-se obter hidrogênio em elevadas concentrações, além de não liberar dióxido de carbono no meio ambiente. Em um trabalho desenvolvido por Malaika e Kozlowski (2010), essa reação foi conduzida em presença de propileno (concentração de 10 ou 20%) sobre três tipos de carvões ativados. O primeiro foi obtido por ativação química, usando madeira de pinho com carbonato de sódio e os demais foram os carvões ativados comerciais (WG-12 e Norit RX3 extra). A reação foi conduzida em 750, 850 e 950 °C. Foi observado que a adição de propileno reduziu efetivamente a desativação dos catalisadores baseados em carvão ativado, além de permitir a rápida estabilização da sua atividade catalítica em um nível elevado. A 750 °C, a presença de propileno conduziu a um aumento significativo nas atividades iniciais dos catalisadores, mas a sua desativação foi ainda considerável. Foi observado que quanto mais alta foi a temperatura da reação, menor foi o grau de desativação dos catalisadores baseados em carbono.

Os carvões ativados também foram empregados como suportes catalíticos na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água em baixas temperaturas. Neste caso, foram obtidos catalisadores de níquel suportados em carvão e promovidos por óxido de cério, disperso (com diferentes concentrações: 10, 20, 30 e 40% em peso.) sobre a superfície do carvão ativado. Os catalisadores foram avaliados na reação utilizando duas misturas diferentes dos gases de

alimentação: a primeira mistura foi composta por monóxido de carbono e água e a segunda por monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e água. Em ambos os casos, os catalisadores contendo 10 e 20% de óxido de cério foram os sólidos mais ativos na reação. Por outro lado, os catalisadores de níquel suportados em carvão, apresentaram uma atividade mais baixa, confirmando o papel determinante do óxido de cério nesta reação. O metano, produto secundário da reação, foi observado em quantidades muito baixas, quando dióxido de carbono e o hidrogênio foram introduzidos na alimentação (PASTOR-PEREZ *et al.*, 2014).

Por outro lado, Velasco e colaboradores (2013) estudaram a capacidade de carvões ativos livre de cinzas interagirem com a luz ultravioleta e promoverem a oxidação de fenóis em soluções aquosas. Neste caso, foram preparados carvões ativados, empregando vapor d'água, seguido de tratamento com uma mistura de ácido fluorídrico e ácido clorídrico, de modo a remover as impurezas inorgânicas, dando origem a uma amostra de carvão ativado livre de cinzas. Os resultados mostraram que o material livre dos aditivos semicondutores apresentou maior eficiência da reação de fotodegradação do fenol, o que está relacionado com a capacidade desses materiais de gerarem espécies de radicais oxigênio (O^{\cdot}) quando irradiados por luz ultravioleta. Posteriormente foi avaliada a capacidade de degradação desses materiais em experimentos de longa duração, conduzidos em ciclos consecutivos de 20 h de iluminação. A eficiência do processo foi avaliada em termos de conversão de fenol e dos intermediários de degradação. A partir dos resultados, foi observado uma dependência da eficiência de oxidação fotoquímica sobre a natureza hidrofóbica/hidrofílica dos carvões e que o oxigênio superficial atuava como um promotor de fotodegradação de fenol através da formação de radicais O^{\cdot} . O excesso de oxigênio aumentou a conversão de fenol além de dificultar a obstrução dos poros do carvão. Isto é importante uma vez que parte da reação de foto-oxidação ocorre no interior da rede porosa de materiais baseados em carvão (VELASCO *et al.*, 2014).

Os carvões ativados têm sido extensivamente estudados na reação de remoção do azul de metileno. Carvões ativados, obtidos a partir do mesocarpo do coco verde e da casca de amendoim, por exemplo, vêm sendo empregados como suportes de óxidos de ferro, mostrando resultados promissores, especialmente os materiais obtidos a partir da casca do amendoim, que conduziram a 100% de remoção (LIMA *et al.*, 2013; Silva *et al.* 2014).

2.5. Resíduos industriais e da agricultura na obtenção de carvões ativados

Nos últimos anos, uma especial atenção vem sendo dada para a minimização ou reaproveitamento de resíduos gerados nos diferentes processos industriais. Alguns dados do IBG (2010) apontam que a principal destinação desses materiais tem sido aterros controlados e sanitários, porém a maior parte ainda são lançados em lixões. Um gerenciamento adequado dos resíduos sólidos é um dos grandes desafios enfrentado por todo o mundo. Diante desta problemática, no Brasil, foi criado o Plano de Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que visa a instituir a responsabilidade compartilhada entre os seguidores geradores de resíduos sólidos. Para isso foi criada a Lei 12.305/2010, que estabelece uma diferenciação entre resíduo e rejeito num claro estímulo ao reaproveitamento e reciclagem dos materiais, admitindo a disposição final apenas dos rejeitos. Essa lei é regulamentada pelo Decreto 7.404/2010 e tem por definição como resíduo sólido o “material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível” (BRASIL, 2010, 2012).

Os resíduos descartados inadequadamente provocam uma séria de danos e consequências à saúde pública e ao meio ambiente, e, por ordem de prioridade deve-se: não gerar, reduzir, reutilizar, reciclar e tratar os resíduos sólidos. A reciclagem de determinados materiais são viáveis, mas pouco praticada, pois muitas vezes não são comercialmente rentáveis. Dessa forma, deve-se procurar soluções para se converter materiais de nenhum ou baixo valor agregado em produtos de maior interesse e visando à diminuição de problemas ambientais (BRASIL, 2012).

2.5.1 Características do mecocarpo do coco

O coco é um fruto do tipo durpa, ou seja, fruto carnoso, com apenas uma semente, da palmeira denominada coqueiro (*Cocos nucifera*). Existem incertezas quanto à sua origem, uma vez que este fruto é pouco denso podendo espalhar-se,

através de correntes marítimas, para as mais diversas regiões do planeta, desenvolvendo-se em regiões de solos arenosos e salinos, com luz solar abundante e chuvas regulares.

O coco teve origem na região sudeste da Ásia, de onde teria sido levado para a Índia, seguindo para a África. Após a descoberta do Cabo da Boa Esperança, ele teria sido levado para as demais regiões e continentes (PURSEGLOVE, 1972, *apud* ANDRADE *et al.*, 2004; PATRO, 2013).

O coco apresenta casca lisa e esverdeada, quando fresco, mas, com o passar da maturação, passa a apresentar casca amarelada, chegando a ficar seca e castanha, como ilustrado na Figura 2.6. A camada de fibras sob a casca tem espessura entre 3 e 5 cm, sendo rígida e durável, devido ao alto teor de lignina, quando comparadas a outras fibras naturais; esta parte é denominada mesocarpo. Logo abaixo desta camada, encontra-se outra camada muito dura (pétreo), denominada endocarpo e, no seu interior, tem-se a polpa branca (albúmen sólido), comestível e a água de coco, um líquido isotônico, rico em sais minerais. Da polpa, é produzido o óleo e o leite de coco, que são empregados na culinária, como combustível e na fabricação de margarina, detergente, sabão, cosméticos e resinas sintéticas dentre outros (ANDRADE *et al.*, 2004; CORREA, 2010; PATRO, 2013).

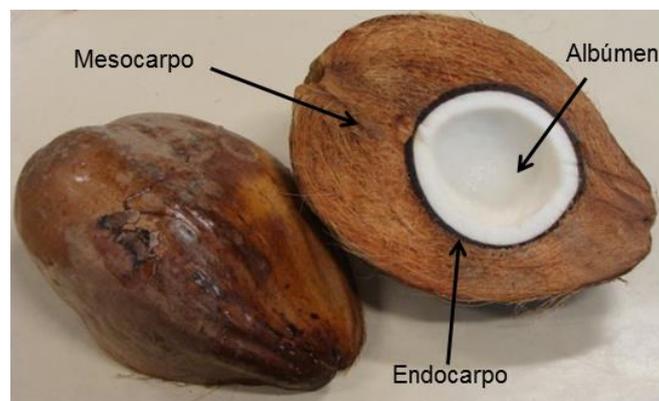


Figura 2.6. Fruto do coqueiro seco (CORREA, 2010).

No Brasil, principalmente em cidades litorâneas, é comum o consumo do fruto imaturo para o aproveitamento da água. Desta forma, a casca do coco é descartada como resíduo, sendo depositada em aterros e ocupando um grande volume, podendo levar um longo tempo de decomposição (8 a 12 anos) (ANDRADE *et al.*, 2004). Na Bahia, segundo dados do IBGE (2012), a produção de coco-da-baía foi de

553.759 mil frutos e cerca de 80% a 85% do peso bruto do coco verde é considerado lixo, como mostrado na Figura 2.7. Desta forma, há uma necessidade do aproveitamento do resíduo das cascas de coco, de forma a minimizar os impactos causados ao meio ambiente.



Figura 2.7. Foto ilustrando o acúmulo de cascas de coco verde no meio ambiente (CORREA, 2010).

A fibra do coco maduro é utilizada na agricultura e na indústria. No entanto, a fibra da casca do coco verde tem baixo aproveitamento, sendo utilizada na produção de coxim (xaxim do coco), placas e substratos (para a produção de mudas ou em cultivos sem o uso do solo) (COCO, 2012). Suas fibras são quase inertes e apresentam baixo teor de cinzas, podendo ser empregadas como precursores para a produção de carvão ativado. Isto iria promover um uso mais inovador e mais nobre a este resíduo, agregando valor a esses commodities agrícolas e ajudando a reduzir o custo da disposição dos resíduos, fornecendo uma alternativa de custo mais baixo na produção de carvões ativos comerciais (GUO *et al.*, 2009).

2.5.2 Características dos copolímeros estireno-divinilbenzeno

O consumo de polímeros cresceu muito nos últimos anos o que tem contribuído para um significativo aumento do volume de resíduos cuja decomposição, geralmente lenta, representa um sério problema ambiental. Dessa forma, existe a necessidade de se buscar alternativas para o destino do material exaurido, transformando-o em um novo produto tecnológico (BRATEK *et al.*, 2013).

As resinas trocadoras de íons são polímeros ou copolímeros orgânicos tais como fenóis, aldeídos, estirenos e derivados de vinil. A maioria é constituída por sólidos granulares, com grupos funcionais ácidos ou básicos incorporados durante a sínteses, que conferem a esses materiais a capacidade de trocadores de cátions e de ânions. Esses sólidos apresentam propriedades físicas e químicas (resistência à abrasão, capacidade de troca, etc.) adequadas a diversos empregos e são utilizadas principalmente na desmineralização de água da caldeira, no tratamento de águas residuais e na separação de metais (MUCCIACITO, 2007)

A Amberlyst™ é uma marca registrada da *Rohm and Haas Company* (Filadélfia, E.U.A.), referente a resinas do tipo troca iônica, baseadas em copolímeros de estireno-divinilbenzeno funcionalizados. Esses materiais apresentam superfície e porosidade diferenciadas e contém o ácido sulfúrico como grupo funcional, que lhes confere características fortemente ácidas. Eles são comercializados na forma de pérolas, sendo utilizadas em uma ampla variedade de reações e de processos de purificação. Eles também podem ser utilizados em sistemas não aquosos para a troca catiônica, visando à remoção de impurezas. Esses sólidos foram desenvolvidas para atuarem também como catalisadores, conduzindo a elevadas conversões e seletividades, além de estabilidade e capacidade química e física adequadas. Como principais aplicações dessas resinas pode-se citar as reações de alquilação, esterificação, eterificação e hidrólise de condensação (AMBERLYST, 2014).

Pelo fato de serem materiais com alto teor de carbono essas resinas também podem ser utilizadas como precursores para carvões ativados. Em trabalhos anteriores (OLIVEIRA, 2007; BARBOSA *et al.*, 2008; HOLTZ *et al.*, 2008a; BRITTO *et al.*, 2008), foram obtidos carvões ativados, a partir de copolímeros de estireno-divinilbenzeno, sintetizados em laboratório, que se mostraram catalisadores eficientes para a obtenção do estireno, através da reação de desidrogenação do etilbenzeno. Dessa forma, a utilização das resinas exauridas da indústria para o preparo de carvões ativos se apresenta como uma alternativa promissora para o emprego desses resíduos, reduzindo o impacto ambiental causado pelo seu descarte.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PUREZA E PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS UTILIZADOS

A Tabela 3.1 mostra a pureza e procedência dos reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 3.1 Nome, pureza e procedência dos reagentes e gases utilizados na síntese do polímero e dos carvões.

REAGENTE	PUREZA	MARCA
Ácido sulfúrico	98%	Quimex
Cloreto de sódio	97%	CRQ
Dicloroetano	98%	Grupo Química
Divinilbenzeno	94%	Nitriflex S. A. Indústria e Comércio
Estireno	94%	Nitriflex S. A. Indústria e Comércio
Etanol	95%	Montenegro
Etilbenzeno	98%	VETEC Química Fina Ltda
Gelatina em pó	95%	Synth
Heptano	97%	Reagentes Analíticos Dinâmica
Hidroxietilcelulose	98%	Fluka Chemie AG
Mistura gasosa 5% oxigênio em nitrogênio balanço	99,995%	White Martins
Nitrogênio gasoso	99,999%	White Martins
Peróxido de benzoíla	97%	VETEC Química Fina Ltda
Tolueno	98%	Isofar

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 Preparação de carvões ativados a partir de resinas poliméricas

Os carvões poliméricos foram preparados a partir de uma resina polimérica, o copolímero estireno-divinilbenzeno, oriunda de diferentes procedências: (i) um copolímero comercial (Amberlyst™ 15 Dry, procedente da empresa *Rohm and Hass*); (ii) o mesmo copolímero comercial usado em processos comerciais (exaurido) e (iii) um polímero preparado em laboratório. Os copolímeros comerciais exauridos foram cedidos pela Braskem S/A (Camaçari, BA), após utilização em diversas etapas da planta e encaminhado para descarte.

3.2.1.1 Síntese do copolímero estireno-divinilbenzeno

O copolímero estireno-divinilbenzeno foi sintetizado de acordo com estudos anteriores (BARBOSA *et al.*, 2008; HOLTZ *et al.*, 2008b; OLIVEIRA *et al.*, 2008), através de polimerização em suspensão aquosa, em presença de diluentes inertes, numa razão entre a fase aquosa e a fase orgânica igual a quatro.

A fase aquosa foi preparada a partir das soluções aquosas de gelatina (0,12% da fase aquosa), hidroxietilcelulose (0,45% da fase aquosa) e cloreto de sódio (0,60% da fase aquosa). A gelatina e a hidroxietilcelulose atuaram como agentes de suspensão. Essa solução foi transferida para um balão de fundo redondo, provido de agitador mecânico, borbulhador de nitrogênio, condensador de refluxo e termômetro (Figura 3.1). A agitação foi mantida em 400 rpm e, após 10 min, a fase orgânica foi adicionada, gota a gota.

A fase orgânica era constituída pelos monômeros estireno e divinilbenzeno (15 e 85% em mol dos monômeros), pelos diluentes tolueno e heptano (15 e 85% do volume total dos diluentes) e pelo peróxido de benzoíla, agente iniciador da polimerização (1% em mol em relação aos monômeros). Antes de ser adicionada à fase aquosa, a fase orgânica foi mantida sob agitação magnética, por 10 min.

O sistema, contendo a mistura da fase aquosa e orgânica, foi aquecido em banho de óleo a 70 °C, sob agitação mecânica (500 rpm). Um borbulhador de nitrogênio foi conectado ao balão e um fluxo de 20 mL min⁻¹ foi passado na mistura

reacional por 5 min. O sistema foi mantido sob agitação por 24 h, sendo posteriormente realizada a separação do sólido (esferas do copolímero), através de filtração à pressão reduzida.

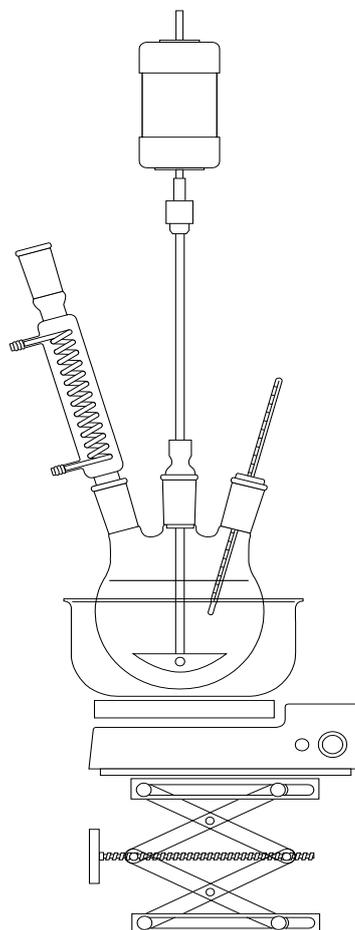


Figura 3.1. Esquema mostrando o arranjo experimental utilizado na síntese do copolímero estireno-divinilbenzeno.

O copolímero estireno-divinilbenzeno foi, então, lavado com água a 50 °C e, em seguida, lavado com etanol a 50 °C. Este último procedimento foi repetido até que a solução não apresentasse coloração esbranquiçada quando colocada em contato com a água, indicando que o copolímero estava livre de monômeros residuais ou diluentes.

O copolímero purificado foi seco em estufa a 70 °C, por 24 h, sendo posteriormente separado por faixas granulométricas em um sistema de peneiras acopladas a uma agitador mecânico. A faixa granulométrica de 125 - 250 µm

apresentou maior rendimento (aproximadamente 90%), sendo a faixa escolhida para este trabalho.

A partir da resina seca, procedeu-se o processo de sulfonação. Em um béquer, foi adicionada a resina sintetizada e uma solução concentrada de ácido sulfúrico (98%), numa proporção de 1 g de copolímero para 15 mL de ácido sulfúrico. A mistura foi aquecida a 70 °C e agitada mecanicamente. Após 30 min, adicionou-se dicloroetano em um volume igual a 40% do volume de ácido sulfúrico e o sistema foi, então, mantido sob agitação por 3 h e 30 min adicionais. O copolímero foi lavado com a solução-mãe diluída com 2% do seu volume em água destilada. A proporção de diluição foi aumentada gradativamente após cada lavagem do copolímero sulfonado para 5, 10, 20, 30%, até atingir 100% de diluição, ou seja, até que o filtrado apresentasse pH 6,0, obtendo-se a polímero sintetizado sulfonado (Amostra PS).

3.2.1.2 Tratamentos térmicos para obtenção dos materiais carbonáceos

Os polímeros comerciais (novo e exaurido) e aquele sintetizado em laboratório, foram submetidos a tratamentos térmicos para se obter um carvão ativado funcionalizado. A Figura 3.2 ilustra a sequencia dessas etapas.

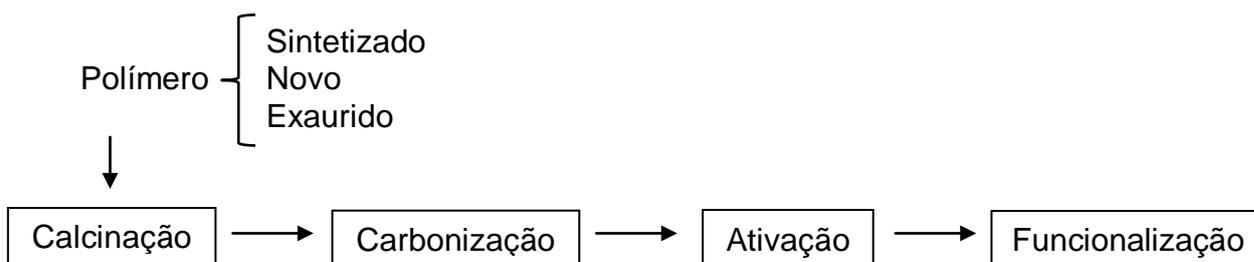


Figura 3.2. Esquema das etapas de tratamento térmico dos catalisadores.

A etapa de calcinação foi conduzida em mufla ao ar atmosférico, aquecendo-se ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) a amostra até 300 °C e mantendo-a nesta temperatura, por 2 h, para a eliminação da água intersticial e decomposição dos grupos sulfônicos. Após o resfriamento à temperatura ambiente, o sólido foi carbonizado por aquecimento

(10 °C.min⁻¹) sob fluxo de nitrogênio (20 mL min⁻¹) até a 900 °C, permanecendo nesta temperatura por 3 h, dando origem à amostra carbonácea.

Em seguida, o carvão foi ativado, através de aquecimento (10 °C.min⁻¹) a 800 °C por 2 h, sob fluxo ascendente de nitrogênio (20 mL min⁻¹) saturado com vapor d'água, em uma cela de ativação em quartzo, obtendo-se o carvão ativado.

A etapa de funcionalização foi realizada sob as mesmas condições que a ativação, substituindo-se o gás inerte por uma mistura gasosa 5 % em volume de oxigênio em hélio. Em todas as etapas, o aquecimento foi conduzido com taxa de 10 °C min⁻¹ e fluxo de 20 mL min⁻¹.

As amostras obtidas foram identificadas como mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Nomes empregados para identificar as amostras obtidas.

Nome	Descrição das amostras
PS	polímero sintetizado
PSC	polímero sintetizado calcinado
SC	carvão obtido do polímero sintetizado
SCA	carvão ativado obtido do polímero sintetizado
SCF	carvão funcionalizado obtido do polímero sintetizado
PN	polímero comercial novo
PNC	polímero comercial novo calcinado
NC	carvão obtido do polímero comercial novo
NCA	carvão ativado obtido do polímero comercial novo
NCF	carvão funcionalizado obtido do polímero comercial novo
PE	polímero comercial exaurido
PEC	polímero comercial exaurido calcinado
EC	carvão obtido do polímero comercial exaurido
ECA	carvão ativado obtido do polímero comercial exaurido
ECF	carvão funcionalizado obtido do polímero comercial exaurido

3.2.2 Preparação dos carvões ativados a partir da biomassa

Neste trabalho, os carvões ativados foram obtidos a partir do mesocarpo do coco verde (*Cocos nucifera L.*), coletado na cidade de Lauro de Freitas, Bahia, empregando-se ativação física com vapor d'água.

3.2.2.1 Preparação da biomassa

O mesocarpo foi separado da casca de coco e seco ao ar livre. Posteriormente, foi lavado com água destilada para a remoção de poeiras e impurezas inorgânicas e foi seco em estufa a 120 °C, por 24 h. Em seguida, a biomassa foi mantida em um dessecador para resfriamento. Após esse tratamento, o mesocarpo foi triturado, passado em um moinho de facas e, depois, em um peneirador da marca Retsch, modelo AS 200. Foram selecionadas partículas com diâmetros médios iguais e inferiores a 0,15 mm (100 mesh) para a preparação dos carvões ativados.

A composição química da biomassa utilizada está mostrada na Tabela 3.3 (LIMA 2013a). Pode-se observar que o mesocarpo do coco verde apresentou os requisitos para seu uso como precursor do carvão ativo, ou seja, um elevado teor de carbono (63,04%) e baixos teores de materiais inorgânicos (potássio, cloro, silício, sódio, cálcio, fósforo, alumínio e enxofre) (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

Tabela 3.3. Composição química do mesocarpo do coco verde *in natura* (LIMA 2013).

Elementos (%)									
C	O	K	Cl	Si	Na	Ca	Mg	P	S
63,04	30,78	3,21	1,04	0,51	0,45	0,33	0,23	0,15	0,14

3.2.2.2 Obtenção dos carvões ativados a partir do mesocarpo de coco verde

As amostras de casca de coco verde foram carbonizadas e ativadas em uma única etapa, utilizando uma cela de quartzo, acondicionada em um forno cilíndrico

(Figura 3.3), sob fluxo de nitrogênio (100 mL min^{-1}) saturado com vapor d'água. Durante os experimentos, o forno foi aquecido ($10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) até 600 ou 800 $^\circ\text{C}$ e mantido nesta temperatura por 1 h adicional. Foram obtidas as Amostras C600 e C800, correspondentes aos carvões obtidos da casca de coco e ativados fisicamente com vapor d'água a 600 e 800 $^\circ\text{C}$, respectivamente.

Com o objetivo de avaliar o efeito da funcionalização nas características dessas amostras, os carvões obtidos na etapa anterior foram aquecidos ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), sob fluxo (100 mL min^{-1}) de uma mistura gasosa 5 % em volume de oxigênio em hélio, até 600 ou 800 $^\circ\text{C}$ e mantidos nesta temperatura por 1 h adicional. Foram geradas as Amostras CF600 e CF800, correspondendo a carvões obtidos da casca de coco, ativados com vapor d'água e funcionalizados a 600 e 800 $^\circ\text{C}$, respectivamente.



Figura 3.3. Forno mufla utilizado nos tratamentos térmicos durante as etapas de obtenção dos carvões, acoplado a um sistema de geração de vapor d'água.

3. 3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os polímeros e os carvões foram caracterizados por análise térmica diferencial, termogravimetria, difração de raios X, medida da área superficial específica e porosidade, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia Raman e redução termoprogramada.

3.3.1 Análise térmica diferencial e termogravimetria

Através das técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG), pode-se relacionar as propriedades físicas de uma substância e/ou de seus produtos de reação, quando estas são submetidas a uma programação da temperatura (BERNAL *et al.*, 2002). Desta forma, pode-se avaliar a estabilidade térmica dos precursores, suportes e catalisadores. A análise das curvas permite determinar a temperatura mais adequada das etapas de calcinação, carbonização ou ativação dos mais diferentes materiais.

O equipamento de termogravimetria consiste de uma balança sensível (em escala de μg), acoplada a um forno programável e a um sistema de gás de purga (inerte ou oxidante). Durante os experimentos, a amostra foi monitorada por um programa de microcomputador, à medida que a temperatura da amostra foi elevada, determinou-se a perda ou o ganho de massa. Por outro lado, a técnica de análise térmica diferencial permite a medida da diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência, à medida que esses são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Neste caso, a potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico (BERNAL *et al.*, 2002; SCHMAL, 2011)

As análises de TG e DTA das amostras obtidas neste trabalho foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo TG50. Empregou-se cerca de 10 mg da amostra, que foi aquecida de 25 a 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob fluxo de nitrogênio (50 mL min^{-1}).

O aparelho pertence ao Programa de Pós Graduação em Química Aplicada (PGQA), da Universidade do Estado da Bahia (Salvador, Ba).

3.3.2 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) constitui um método rápido e prático, com níveis confiáveis de resultados, sendo um dos principais métodos de caracterização microestrutural utilizado na identificação de materiais. Através da análise de um difratograma pode-se identificar as fases cristalinas presentes em uma amostra, além de determinar o tamanho do cristal, medir a distância entre os

planos de átomos de uma rede cristalina ou determinar as suas posições com exatidão (FERRAUTO e BARTHOLOMEW, 1997).

Essa técnica baseia-se na interação dos raios X com os elétrons dos átomos que compõem o material a ser analisado. O fóton de raios X, após a colisão com o elétron na amostra, muda sua trajetória, e pode manter a mesma fase e energia do fóton incidente, ocorrendo interferência construtiva. Entretanto, para que isto aconteça, os átomos que geram este espalhamento devem estar organizados de maneira sistemática (como em uma estrutura cristalina), apresentando distâncias entre eles próximas àquelas do comprimento de onda da radiação incidente. Desta forma, as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e o efeito da difração de raios X poderá ser observado em vários ângulos. Matematicamente, essa condição é expressa pela Lei de Bragg (Equação 3.1), em que λ representa o comprimento de onda da radiação incidente; n é a ordem de difração (um número inteiro); d corresponde à distância interplanar do conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X, medido entre o feixe incidente ou feixe difratado e os planos cristalinos (ATKINS, 1999).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas neste trabalho foram obtidos em um instrumento Shimadzu, modelo XD3A, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5420 \text{ \AA}$) e filtro de níquel, gerada a 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram obtidos em um intervalo de ângulo de difração de 2θ entre 10° e 80° , com velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Os experimentos foram realizados utilizando a metodologia convencional de pó (Debye-Scherrer), em que as amostras foram moídas em almofariz de ágata e, em seguida, acondicionadas em um porta-amostra de alumínio, com o auxílio de uma lâmina de vidro procedendo-se, em seguida, a realização da medida.

3.3.3 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho é um método instrumental amplamente empregado na investigação de grupos funcionais. É um

procedimento simples e rápido, que se baseia nas transições entre dois níveis vibracionais da molécula no estado eletrônico fundamental. Para que uma molécula possa produzir um sinal na região do infravermelho, é necessário que a absorção provoque uma variação no momento de dipolo elétrico da molécula, como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Dessa forma, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, ocorrendo assim à absorção de energia, que é observada na forma de bandas. Os equipamentos que empregam a transformada de Fourier (FTIR), em detrimento aos espectrômetros dispersivos, permitem efetuar medidas mais precisas do comprimento de onda da radiação eletromagnética, conferindo as vantagens de maior sensibilidade e velocidade das frequências detectadas, uma vez que todas as frequências são medidas simultaneamente, havendo melhor aproveitamento da potência luminosa, maior exatidão na calibração do comprimento de onda, mais simplicidade mecânica e resolução constante (SKOOG *et al.*, 2002; SCHMAL, 2011).

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum One, na região de 400 até 4000 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilhas, homogeneizadas com brometo de potássio, numa diluição aproximada de 100:1.

3.3.4 Medida de área superficial específica e porosidade

O estudo das propriedades texturais dos mais variados materiais é de extrema importância para entender suas características e propriedades. Dessa forma, o uso de métodos de adsorção na determinação de áreas superficiais específicas e volumes e distribuição de poros são amplamente utilizados. Essas técnicas se baseiam em um fenômeno, denominado adsorção, que ocorre espontaneamente e que consiste na interação entre as partículas de um gás ou de um líquido (adsorvato) com a superfície de um sólido (adsorvente). A depender da força de interação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, a adsorção pode ser denominada como física (fisissorção) ou química (quimissorção). A fisissorção ocorre em temperatura baixas e envolve baixa energia de interação; dessa forma, atinge rapidamente o equilíbrio, sendo um processo reversível, amplamente utilizado

na determinação das propriedades texturais. A análise da quantidade de gás adsorvido no equilíbrio, em função da pressão parcial P/P_0 , em uma temperatura constante, fornece a isoterma de adsorção. Dependendo da interação entre o adsorvente e o adsorvato, podem ser obtidos seis tipos de isotermas (tipo I a VI), mostradas na Figura 3.4. Quando a curva de dessorção é também representada, pode-se identificar a ocorrência do fenômeno da histerese, ou seja, a curva de adsorção não coincide com a dessorção. Esse fenômeno está associado ao formato dos poros, correspondendo aos mecanismos de condensação e evaporação do líquido e as curvas são classificadas em quatro tipos (H1 a H4), como mostra a Figura 3.5 (FIGUEREDO e RIBEIRO, 1989; SCHMAL, 2011).

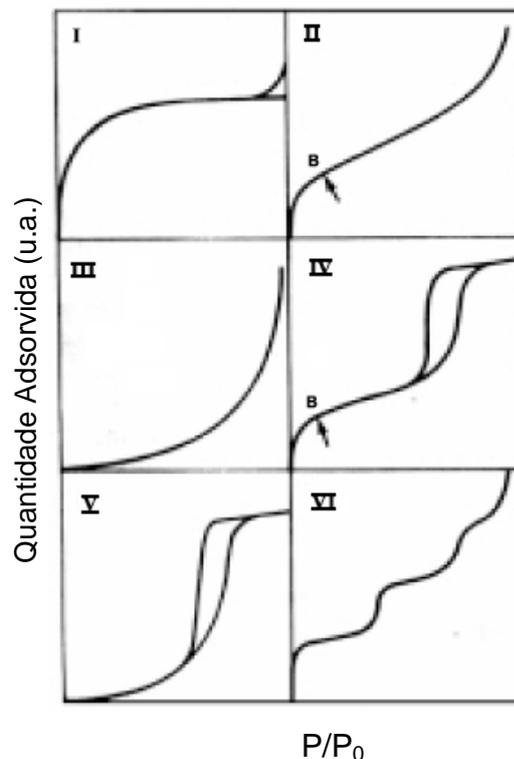


Figura 3.4. Isotermas de adsorção, do tipo I ao VI (adaptada FIGUEREDO e RIBEIRO, 1989).

A determinação da área superficial específica de um sólido pode ser conduzida a partir da aplicação de modelos matemáticos, sendo o método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET) o mais utilizado. Este método baseia-se na medida da capacidade de cada espécie ser adsorvida em uma monocamada, permitindo a adsorção de outras moléculas formando multicamadas.

Além disso, através deste método, pode-se determinar a distribuição do tamanho dos poros de um determinado sólido, utilizando o modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (FIGUEREDO e RIBEIRO, 1989).

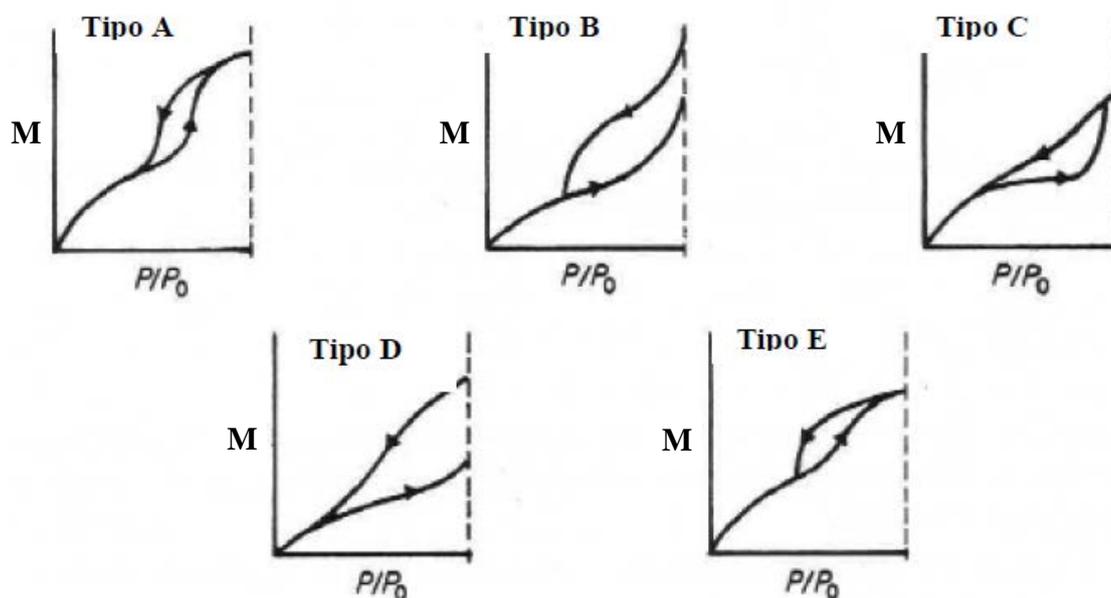


Figura 3.5. Tipos de histerese (CLAUDINO, 2003 *apud* FERNANDES, 2008).

Neste trabalho, as propriedades texturais das amostras foram determinadas em um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2010. Aproximadamente 0,2 g da amostra foi acondicionado em uma cela de vidro, que foi acoplada ao sistema de pré-tratamento do equipamento, para a remoção da água e outras impurezas adsorvidas no sólido. Em seguida, o sistema foi aquecido ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 4 h, sob vácuo e, depois, submetida a um aumento máximo de pressão de $50\text{ }\mu\text{mHg}$. A amostra foi, então, resfriada até à temperatura ambiente e a cela foi novamente pesada e acoplada ao sistema de análise do equipamento. Durante a análise, a amostra foi submetida a pulsos de nitrogênio até um aumento máximo de pressão

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

A imagem eletrônica de varredura é formada quando o feixe de elétrons interage com os átomos da amostra a ser analisada, provocando espalhamento e

emissão de vários tipos de radiação, sendo os elétrons secundários, os elétrons retroespalhados e os raios X característicos as de maior interesse nas análises de microscopia. Os elétrons retroespalhados fornecem informações sobre a composição do material, enquanto que os elétrons secundários informam sobre a morfologia, a topografia e a superfície da amostra. Os raios X gerados pela amostra são utilizados para analisar elementos químicos, possibilitando detectar e quantificar os raios X característicos por meio da microanálise, usando um detector de energia dispersiva de raios X (EDX), acoplado ao microscópio (SCHMAL, 2011).

A avaliação qualitativa da estrutura morfológica dos materiais carbonáceos, obtidos neste trabalho, foi realizada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6610LV. As amostras foram dispostas em fitas de carbono, recobertas com um filme de ouro e posicionadas no campo das lentes.

O equipamento pertence ao LAMUME – Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica, do Instituto de Física Nuclear da Universidade Federal da Bahia.

3.3.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de materiais carbonáceos, permitindo a identificação dos tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. Como é uma técnica muito sensível a pequenas variações na desordem estrutural, revela-se muito apropriada na análise de várias formas de carbono amorfo (LOBO *et al.* 2005).

A análise por espectroscopia Raman consiste na utilização de um feixe de radiação laser monocromática, de baixa potência que, ao incidir sobre a amostra, é espalhado em todas as direções. Uma pequena parte desta radiação é espalhada pela amostra com comprimento de onda ou frequência diferente da radiação incidente (espalhamento inelástico). A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada equivale à energia com que os átomos presentes, em determinada região da amostra, estão vibrando, permitindo obter informações da composição química do material, as ligações entre os átomos, a geometria da

molécula e a interação entre as espécies químicas e com o ambiente, além de permitir distinguir os polimorfos (FARIA *et al.*, 1997).

Os experimentos de espectroscopia Raman foram conduzidos em um equipamento da Laser Raman Spectrometer, modelo Jasco NRS-5100, equipado com um detector CCD, lente objetivas de 100X, laser de potência de 1,7mW, varredura entre 100-2000 nm e linha de laser selecionada em 532,13 nm. Durante a análise, as amostras foram expostas ao laser por 10 s, sendo esse procedimento repetido cinco vezes. Entre as etapas, a amostra foi resfriada até à temperatura de -69 °C empregando nitrogênio líquido. Os espectros produzidos refletem a desordem da rede cristalina dos carvões e foram registrados com resolução espectral de 14,04 cm^{-1} .

O equipamento pertence ao LAMUME – Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física Nuclear da Universidade Federal da Bahia.

3.3.7 Redução à temperatura programada

A técnica de redução à temperatura programada é um método bastante utilizado na caracterização de materiais. As medidas consistem em submeter a amostra a uma atmosfera redutora e avaliar o consumo do gás, pela amostra, à medida que a temperatura é gradativamente aumentada. A partir dos perfis produzidos, analisa-se as temperaturas dos picos de redução, o número de picos e o consumo do gás redutor. Os resultados fornecem informações sobre o estado de oxidação, interação entre metais e suportes, indicam a formação de ligas em catalisadores bimetálicos e parâmetros cinéticos (SCHMAL, 2011).

Os perfis de redução termoprogramada das amostras deste trabalho foram obtidos em um equipamento Micromeritics, modelo AutoChem 2920, provido de um detector de condutividade térmica. Na análise, foram utilizadas aproximadamente 30 mg de amostra acondicionada em uma cela de quartzo. Previamente às análises, a amostra foi submetida a um tratamento, mediante aquecimento ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), sob fluxo de nitrogênio (30 mL min^{-1}), até $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura durante 30 min. Em seguida, a amostra foi resfriada até à temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio; este gás foi, então, substituído pelo gás de análise (uma mistura

5% em volume de hidrogênio em nitrogênio) e o sistema foi novamente aquecido ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, também sob o fluxo de 30 mL min^{-1} , procedendo-se a análise.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARVÕES ATIVADOS OBTIDOS A PARTIR DE COPOLÍMERO ESTIRENO-DIVINILBENZENO

4.1.1 Copolímero estireno-divinilbenzeno

4.1.1.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial

Os resultados de termogravimetria (TG) dos diferentes copolímeros de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido) estão apresentados na Figura 4.1 e a Tabela 4.1 mostra as perdas de massa total e a massa residual observadas, durante os experimentos. Pode-se observar que todas as curvas apresentaram uma perda de massa em temperaturas inferiores a 98 °C, que é típica da saída de água e de outras substâncias adsorvidos nos sólidos. A partir dessa temperatura, as curvas apresentam diferentes perfis.

No caso do copolímero obtido em laboratório (Amostra PS), nota-se uma perda de massa, em duas etapas, a partir de 194 °C, associada à decomposição dos grupos sulfônicos, simultaneamente com a clivagem das cadeias poliméricas, causando o fechamento de microporos (KOCIRIK *et al.*, 2001; OLIVEIRA, S.B. *et al.*, 2005). A clivagem das cadeias poliméricas geralmente ocorre nas ligações mais fracas (ligações C-C) por cisão aleatória, com transferência de hidrogênio. Ela pode ser de dois tipos; no primeiro deles (tipo 1), ocorre a formação de um composto insaturado e outro saturado, enquanto no tipo 2 há a formação de radicais livres, como mostrado na Figura 4.2 (STRAUS e MADORSKY, 1961; UHL *et al.*, 2001). A partir de 472 °C, se observa uma perda de massa gradual que se estende

até 1000 °C, que pode ser relacionada à degradação da matriz do copolímero estireno-divinilbenzeno (SINGARE *et al.*, 2011; PARVULESCU *et al.*, 2013).

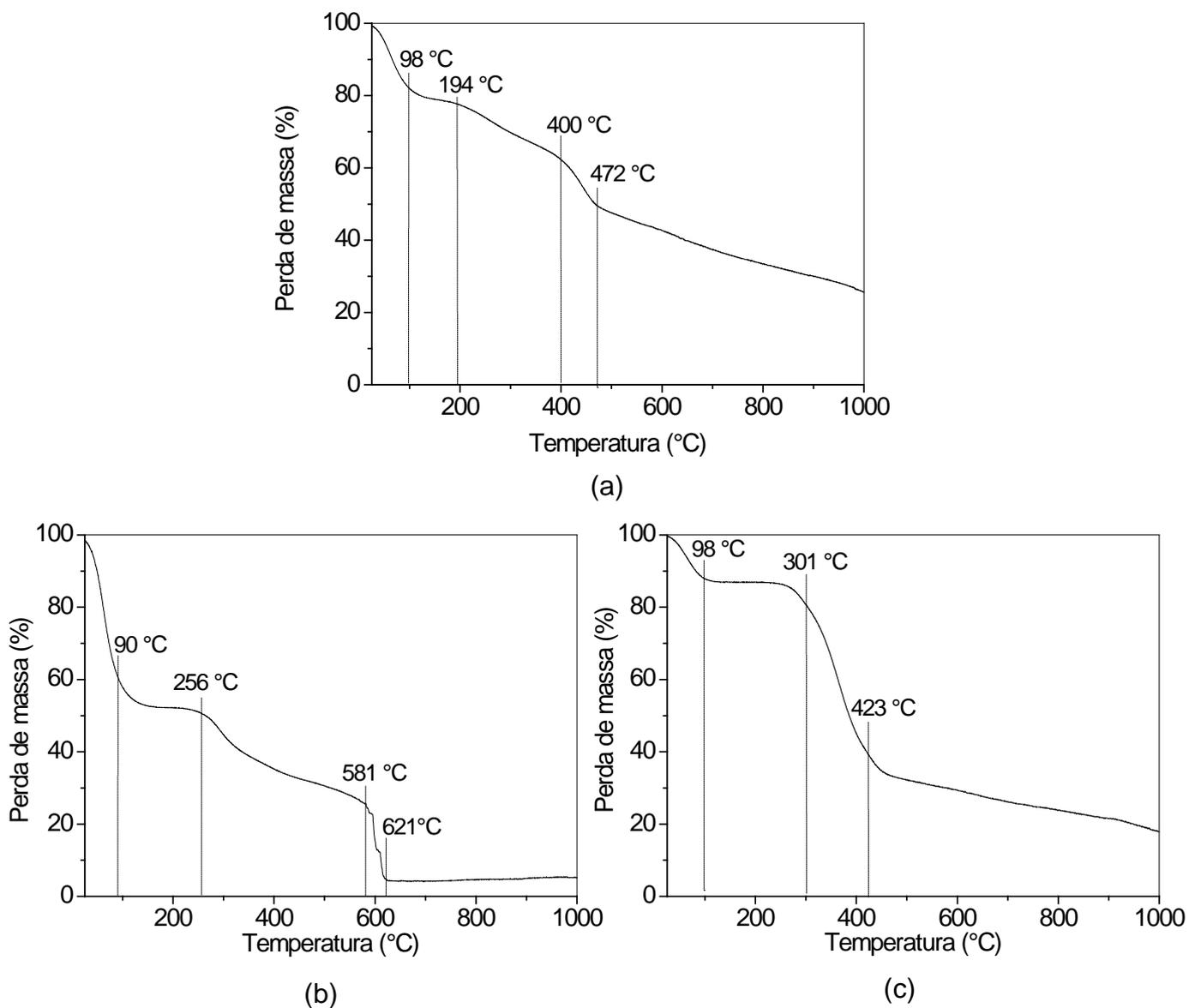


Figura 4.1. Curvas de termogravimetria do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PS) e comercial (b) novo (Amostra PN) e (c) exaurido (Amostras PE).

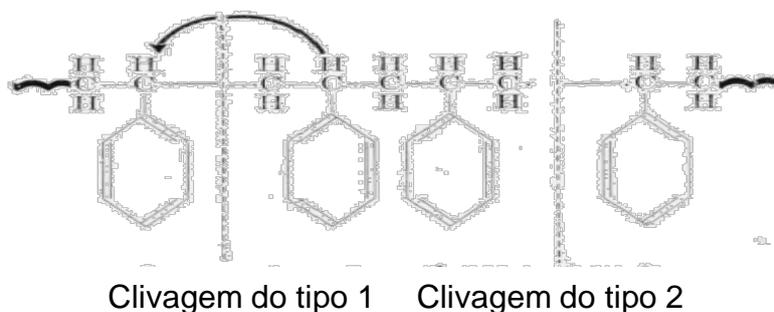


Figura 4.2. Esquema ilustrando a clivagem das cadeias poliméricas (STRAUS e MADORSKY, 1961).

Tabela 4.1. Perdas de massa total e massa residual das amostras do copolímero de estireno-divinilbenzeno sintetizado em laboratório (Amostra PS) e comercial novo (Amostra PN) e exaurido (Amostra PE) determinadas por TG.

Amostra	Perda total de massa (%)	Massa Residual (%)
PS	74,4	25,6
PN	94,8	5,20
PE	82,2	17,9

No caso do copolímero comercial novo (Amostra PN) não se observa perda de massa na faixa de 90 a 256 °C e, no caso do polímero comercial exaurido (Amostra PE), não houve perda de massa entre 98 a 301 °C, indicando maior resistência a decomposição dos grupos sulfônicos e na clivagem das cadeias poliméricas, quando comparados ao copolímero obtido em laboratório. No caso do copolímero novo, este processo ocorre na faixa de 256 a 581 °C, enquanto na resina exaurida, este evento é observado a partir de 301 °C se estendendo até 422 °C. A partir dessas temperaturas, há uma outra perda de massa gradual, relacionada à degradação da matriz de Sty/DVB, que se estende até 621 °C no caso da Amostra PN e até 1000 °C no caso da Amostra PE (SINGARE *et al.*, 2011). Apesar de a Amostra PN apresentar maior resistência à decomposição dos grupos sulfônicos, observa-se que ela apresenta maior perda de massa, ao longo do experimento (94,8%). Desta forma, a Amostra PS foi a mais estável, mostrando uma perda de massa total de 74,4%, enquanto a Amostra PE apresentou um comportamento intermediário com perda de massa total de 82,2%. A massa residual, observada nos termogramas de todas as amostras (cinzas), é composta de material carbonáceo carbonizado, além de impurezas oriundas da resina (BOTHE *et al.*, 1979; UHL *et al.*, 2001), em concordância com a estrutura do copolímero estireno-divinilbenzeno, mostrado na Figura 4.3 (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Os perfis de análise térmica diferencial (DTA) das amostras dos copolímeros estão apresentados na Figura 4.4. Observa-se um pico endotérmico em temperaturas inferiores a 135 °C, relacionado à saída de água e de substâncias voláteis adsorvidos nos sólidos. A partir dessa temperatura, a curva da Amostra PS apresenta um pico no intervalo entre 278 e 520 °C, que pode ser atribuído à

decomposição de grupos sulfônicos, paralelamente à clivagem das cadeias poliméricas (OLIVEIRA, 2007). Nas curvas das amostras dos copolímeros comerciais, observa-se que este intervalo foi deslocado para temperaturas mais elevadas, entre 294 e 662 °C (Amostra PN) e 363 e 513 °C (Amostra PE), indicando que esses materiais são mais resistentes a estes fenômenos que a copolímero sintetizado em laboratório. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos por termogravimetria.

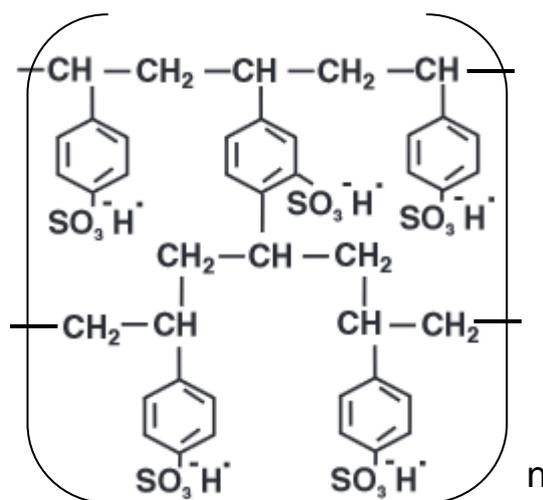


Figura 4.3. Estrutura do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

4.1.1.2 Medida da área superficial específica e porosidade

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos copolímeros de estireno-divinilbenzeno, em função da pressão parcial do gás, estão apresentadas na Figura 4.5. A isoterma do material obtido em laboratório (Amostra PS) apresentou uma isoterma típica de materiais macroporosos e mesoporosos com microporos associados, onde pode ocorrer adsorção em multicamadas ou condensação capilar (Tipo II ou IV). Por outro lado, as outras amostras apresentaram curvas com perfis similares, que podem ser classificadas como do tipo II, características de sólidos macroporosos, contendo mesoporos interparticulares. Observa-se, ainda, um laço de histerese, que está relacionado à condensação capilar no mesoporo e que pode ser classificado como do tipo H1, de acordo com a

IUPAC, representando uma distribuição de poros cilíndricos e relativamente uniformes (SING *et al.*, 1982).

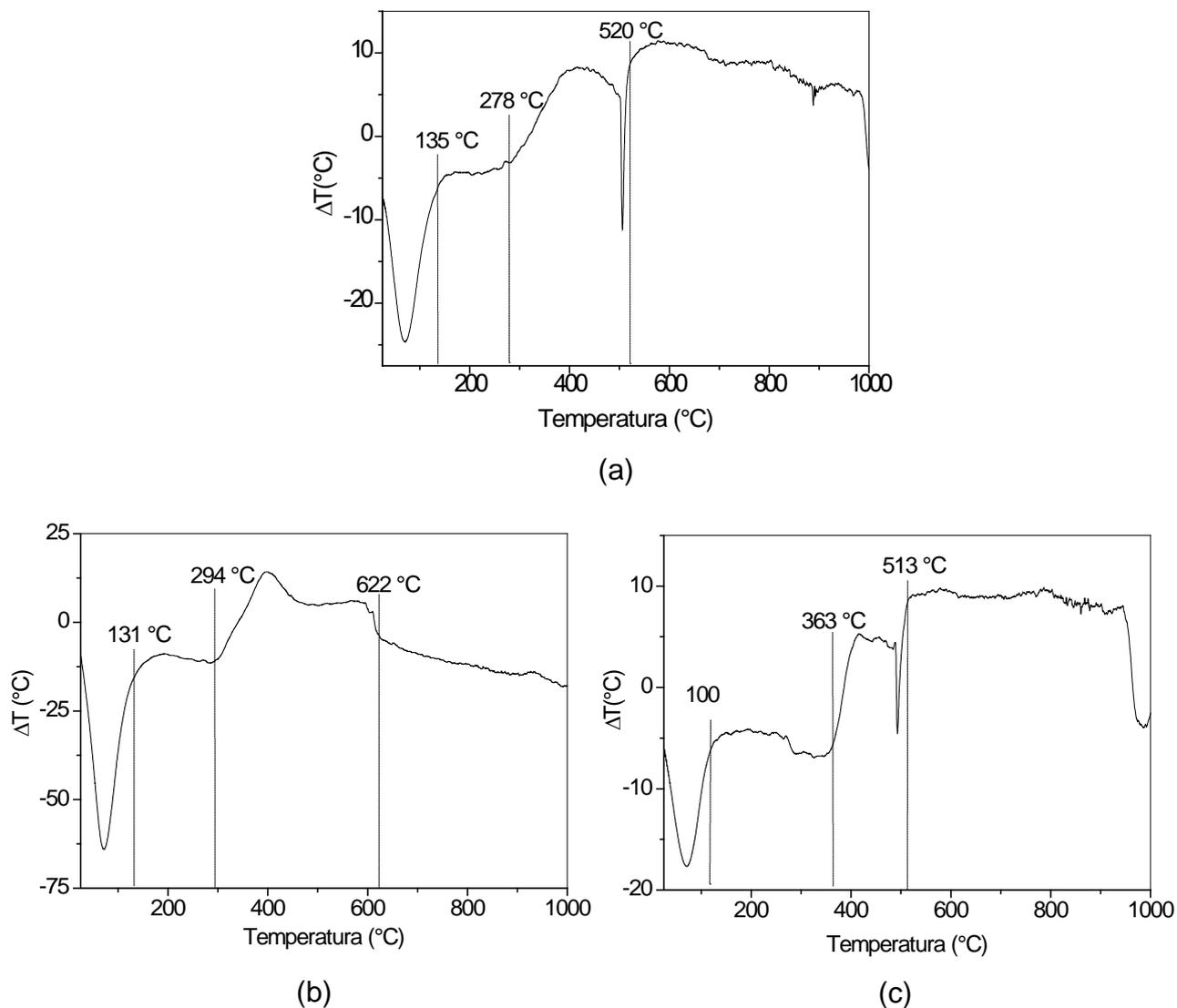


Figura 4.4. Curvas de análise térmica diferencial do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PS) e comercial (b) novo (Amostra PN) e (c) exaurido (Amostra PE).

Comparando-se as curvas das diferentes amostras, nota-se que a isoterma da amostra do copolímero sintetizado apresenta adsorção na região de microporos, enquanto as amostras dos copolímeros comerciais não apresentaram adsorção na faixa de microporos ($P/P_0 \rightarrow 1$).

A partir das curvas de distribuição dos diâmetros de poros (Figura 4.6) observa-se que a amostra do copolímero preparado em laboratório mostrou uma ampla distribuição de tamanhos, com poros na faixa de 3 a 45 nm, com a

concentração máxima de tamanho de poros entre 12 a 25 nm. Dessa forma, esse material pode ser considerado um sólido mesoporoso contendo microporos. Por outro lado, o copolímero comercial novo apresentou uma distribuição de poros mais estreita que as outras amostras, na faixa de 8 a 43 nm, com máximo em 25 nm (Figura 4.6b). O copolímero exaurido, por sua vez, apresentou a mais ampla faixa de tamanho de poros, entre as amostras analisadas, com diâmetros de 2 a 92 nm e com máximo em 30 nm.

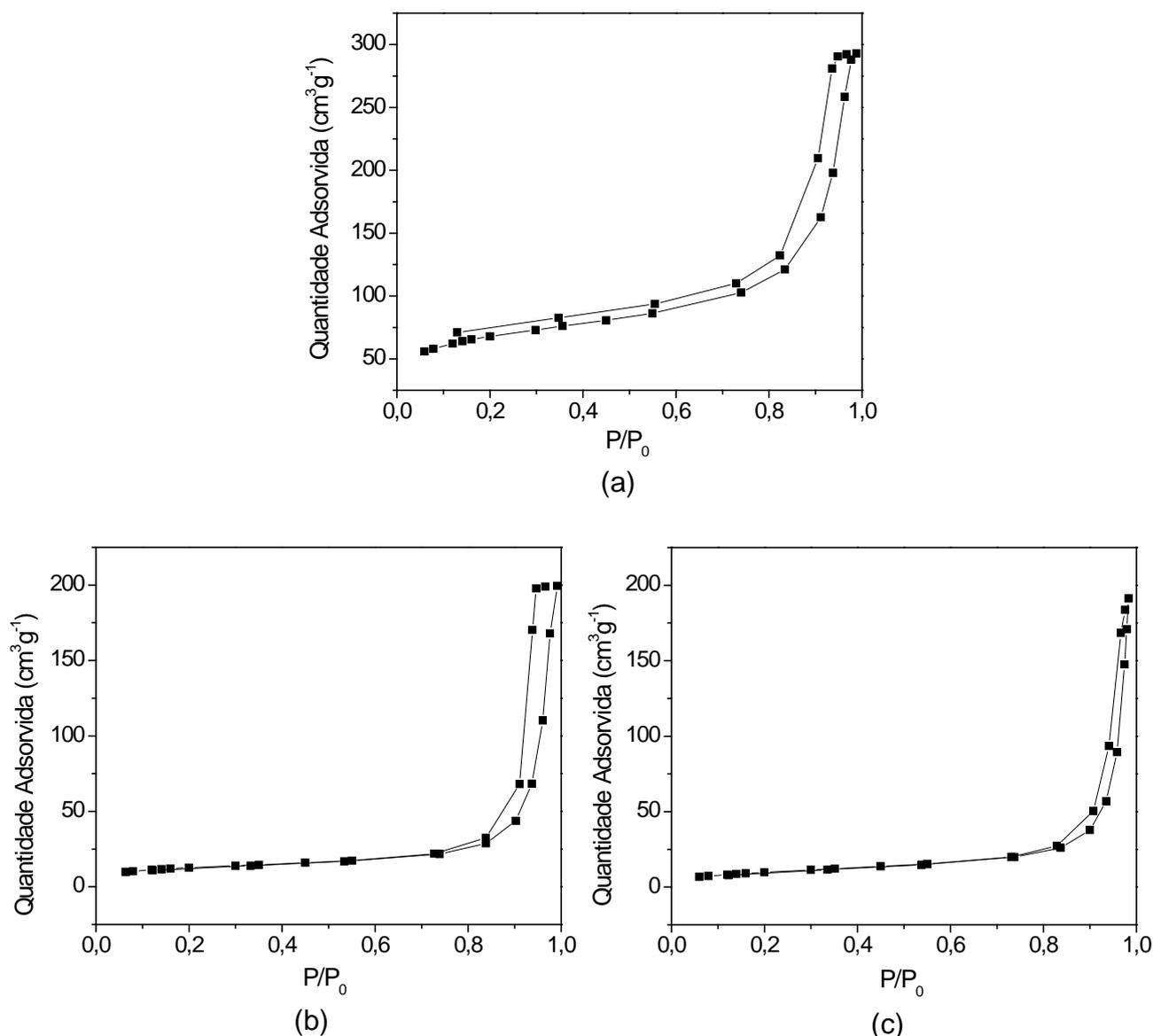


Figura 4.5. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PS) e comercial (b) novo (Amostra PN) e (c) exaurido (Amostra PE).

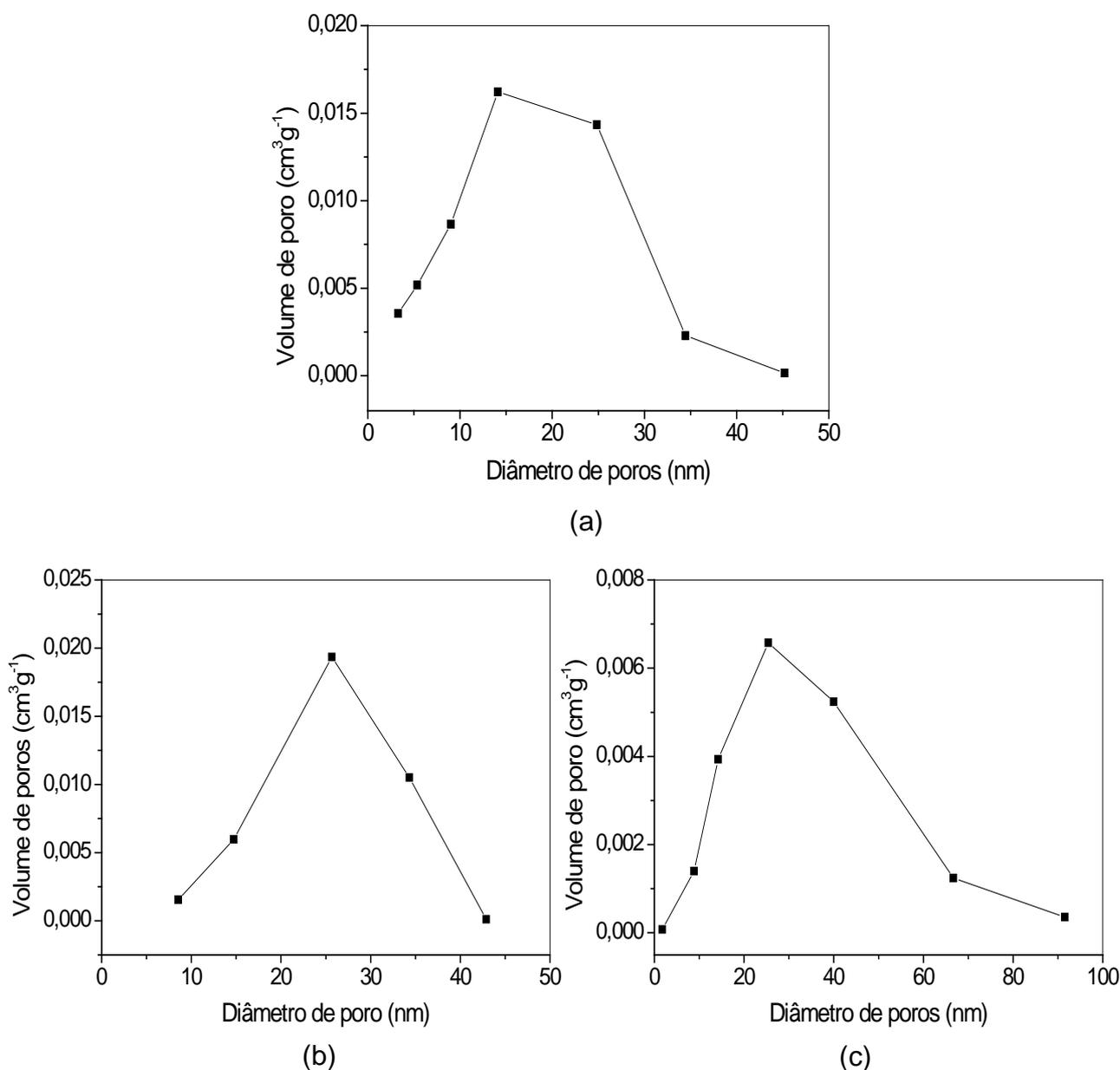


Figura 4.6. Distribuição do tamanho de poros do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PS) e comercial (b) novo (Amostra PN) e (c) exaurido (Amostra PE).

A Tabela 4.2 apresenta as propriedades texturais dos diferentes copolímeros de estireno-divinilbenzeno. Pode-se observar que o sólido sintetizado em laboratório apresentou uma área superficial específica mais elevada que aquelas dos copolímeros comerciais, o que pode ser relacionado à presença de microporos no sólido. Este material também apresentou o maior volume de mesoporos e o maior volume total de poros.

Tabela 4.2. Propriedades texturais dos copolímeros de estireno-divinilbenzeno sintetizado em laboratório (Amostra PS) e comercial novo (Amostra PN) e exaurido (Amostra PE).

Amostras	Sg ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Sg _{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V _{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V _{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) 1)	V _{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
PS	240	87	0,037	0,377	0,391
PN	46	4,1	0,001	0,308	0,309
PE	37	--	--	0,257	0,296

4.1.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

A micrografia eletrônica de varredura do copolímero está apresentada na Figura 4.7. Pode-se observar uma morfologia esférica das partículas, com heterogeneidade de forma e de tamanho e com algumas esferas fraturadas ou rompidas. Isto se deve provavelmente às condições experimentais da síntese do copolímero, tal como uma elevada velocidade de agitação, que pode ter provocado a ruptura das partículas, como observado em outros trabalhos (BRITTO *et al.*, 2008; CAMPELO e MACHADO, 2013). Além disso, durante a etapa de sulfonação, adiciona-se dicloroetano como um promotor para o entumescimento dos núcleos do polímero, expandindo os poros e a solvatação das cadeias internucleares, com o objetivo de facilitar a ação do ácido sulfúrico sobre as cadeias aromáticas. Esse procedimento é conduzido a altas temperaturas e em meio fortemente ácido o que pode levar ao colapso dos poros e à ruptura das esferas do copolímero (BARBOSA, 2007).

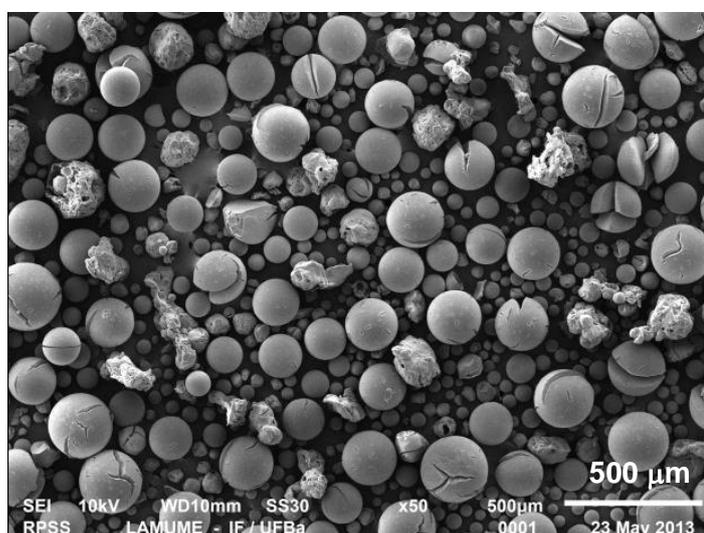


Figura 4.7. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do polímero sintetizado em laboratório, Amostra PS.

4.1.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho das diferentes amostras de copolímeros de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido) são mostrados na Figura 4.8. Observando os espectros, verifica-se que todos eles apresentaram uma banda intensa em 1635 cm^{-1} (Amostra PS), 1637 cm^{-1} (Amostra PN) ou em 1626 cm^{-1} (Amostra PE), referente à vibração de estiramento C=C em olefinas. Além disso, são observadas bandas em 1481 e 1448 cm^{-1} (Amostra PS), 1412 cm^{-1} (Amostra PN) ou em 1466 cm^{-1} (Amostra PE), características da deformação de grupos CH_2 de alcanos (LOPES e FASCIO, 2004). Os espectros

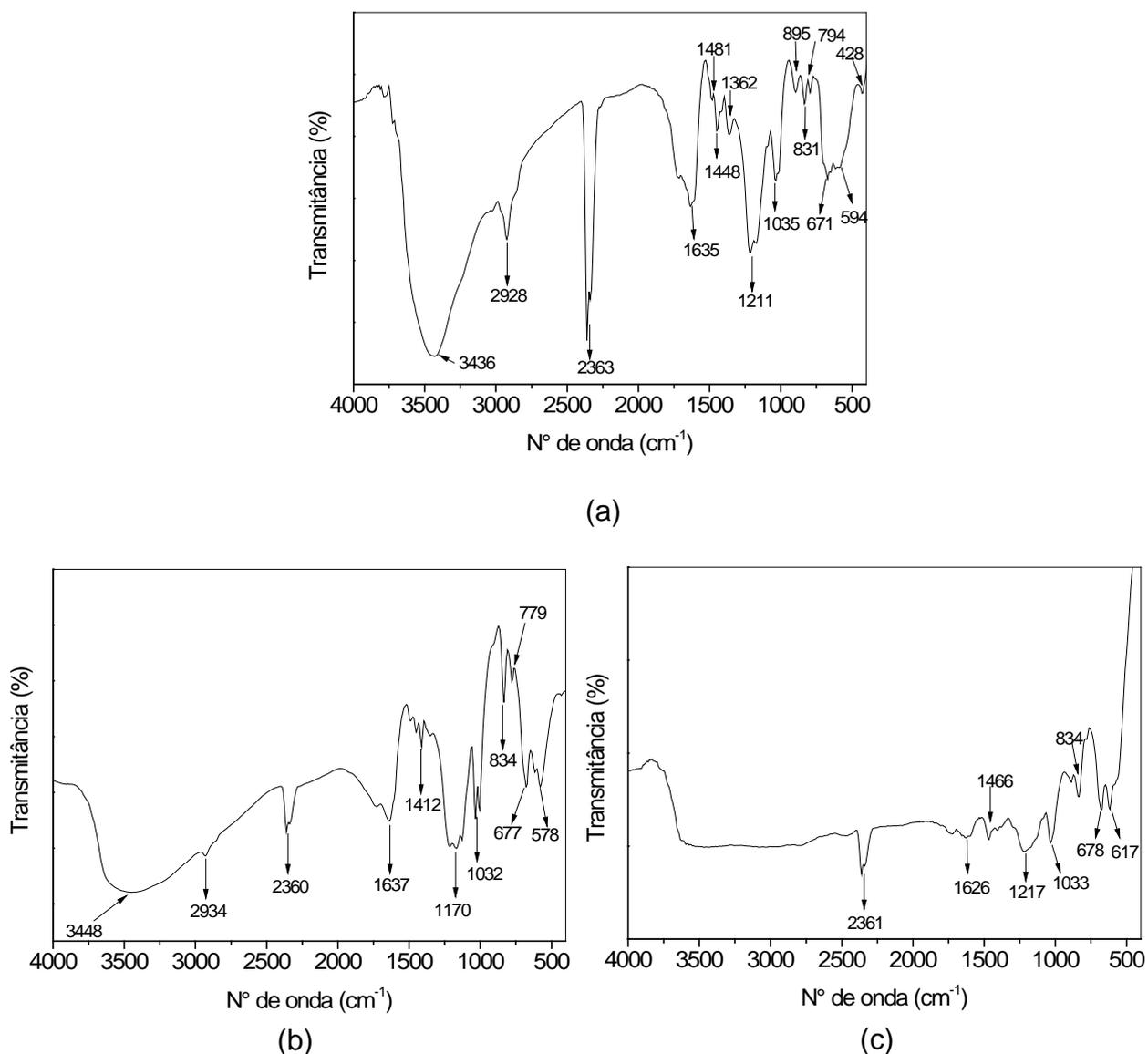


Figura 4.8. Espectros de FTIR do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PS) e comercial (b) novo (Amostra PN) e (c) exaurido (Amostra PE). também apresentaram bandas entre $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, 1211 e 1035 cm^{-1} (Amostra PS), 1170 e 1032 cm^{-1} (Amostra PN) e 1217 e 1033 cm^{-1} (Amostra PE)] relacionadas ao estiramento das ligações C-O de grupos aril-álquil-éter.

Os espectros de todas as amostras também apresentaram bandas relacionadas ao anel benzênico substituído. Aquelas atribuídas às vibrações de deformação angular C-H fora do plano ocorreram em 895 cm^{-1} , 831 cm^{-1} e 794 cm^{-1} (Amostra PS), 834 cm^{-1} e 779 cm^{-1} (Amostra PN) e 834 cm^{-1} (Amostra PE), enquanto aquelas referentes à deformação angular fora do plano do anel foram observadas em 671 cm^{-1} , 594 cm^{-1} e 428 cm^{-1} (Amostra PS), 677 cm^{-1} e 578 cm^{-1} (Amostra PN) e 678 cm^{-1} e 617 cm^{-1} (Amostra PE) (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). As Amostras PS e PN também apresentaram uma banda centrada em 3436 cm^{-1} (Amostra PS) ou em 3448 cm^{-1} (Amostra PN) correspondente às vibrações de estiramento das ligações O-H atribuídas à adsorção de água e/ou grupos sulfônicos, $-\text{SO}_3\text{H}$ (OLIVEIRA, A.J.B. *et al.*, 2005; REZENDE *et al.*, 2005; BANDOSZ e ANIA, 2006; SILVERSTEIN *et al.*, 2007), oriundos da etapa de sulfonação na síntese dos copolímeros. Além disso, foi detectada uma banda em 2928 cm^{-1} (Amostra PS) ou em 2934 cm^{-1} (Amostra PN) referente ao estiramento da ligação C-H de grupos CH_2 (BANDOSZ e ANIA, 2006). A banda em 2363 cm^{-1} (Amostra PS), 2360 cm^{-1} (Amostra PNC) ou em 2360 cm^{-1} (Amostra PE) referem-se às vibrações da molécula de dióxido de carbono proveniente do ar atmosférico.

4.1.2 Amostras do copolímero estireno-divinilbenzeno calcinadas

As diferentes amostras dos copolímeros de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido) foram calcinadas em mufla, sob ar atmosférico, em $300 \text{ }^\circ\text{C}$, dando origem às amostras dos copolímeros calcinados.

4.1.2.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial

As curvas de termogravimetria (TG) das diferentes amostras dos copolímeros de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), após a calcinação, estão apresentadas na Figura 4.9. A Tabela 4.3 mostra as perdas de massa totais e as

massas residuais apresentadas pelas diferentes amostras, após os experimentos de termogravimetria. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram uma perda de massa abaixo de 109 °C, típica da saída de água e de outros materiais adsorvidos nos sólidos. Em seguida, as curvas apresentaram uma região de estabilidade, cuja extensão variou de acordo com a amostra, sendo mais extensa no caso do copolímero obtido em laboratório (100 a 349 °C), indicando que este material é o mais estável termicamente, nesta faixa de temperatura, entre os sólidos estudados. A amostra oriunda do copolímero comercial exaurido (Amostra PEC) mostrou a região de estabilidade menor (109 a 293 °C), enquanto aquele proveniente do copolímero novo (Amostra PNC) apresentou um comportamento intermediário, com uma faixa de estabilidade de 102 a 311 °C. Em trabalhos anteriores (KOCIRIK *et al.*, 2001; OLIVEIRA, S.B. *et al.*, 2005), verificou-se que a perda de massa entre 270 e 490 °C pode ser associada à decomposição dos grupos sulfônicos simultaneamente com a clivagem das cadeias poliméricas, causando o fechamento de microporos. Todas as amostras mostraram uma perda de massa nessa região, indicando que os processos de decomposição dos grupos sulfônicos e/ou a ruptura das cadeias poliméricas não se completaram durante a calcinação. Esses processos foram iniciados em 349 °C, no caso do copolímero sintetizado em laboratório, em 311 °C no caso do copolímero novo e em 293 °C na amostra do copolímero exaurido, mostrando que esses processos são dificultados na resina sintetizada e na resina exaurida. Comparando as Figuras 4.1 e 4.9, nota-se que, após a calcinação, a amostra sintetizada em laboratório apresentou-se mais resistente à decomposição dos grupos sulfônicos, uma vez que houve um deslocamento do início da decomposição deste evento de 195 para 349 °C. Isto sugere que o enxofre pode ter se ligado à superfície do sólido de diferentes formas e que, durante a calcinação, os grupos sulfônicos mais fracamente ligados ao sólido foram eliminados, restando aqueles ligados mais firmemente ao sólido. Nas resinas comerciais, não se observou diferença nesse comportamento, provavelmente por terem sido calcinadas durante o processo de fabricação. Em temperaturas superiores, foi observada outra perda de massa, relacionada ao processo de pirólise e de reestruturação da cadeia (KOCIRIK *et al.*, 2001; OLIVEIRA, S.B. *et al.*, 2005). Os copolímeros novo e exaurido apresentaram uma perda de massa contínua até 1000 °C, indicando que estes materiais foram menos resistentes ao processo de

pirólise e de reestruturação das cadeias poliméricas. A amostra do copolímero sintetizado apresentou uma perda de massa total menor (50,1%), enquanto as amostras comerciais apresentaram perda de massa de 93,6% (Amostra PNC) e 93,1% (Amostra PEC). Isto indica que os copolímeros comerciais calcinados são menos estáveis que aquele obtido em laboratório. Como consequência, a amostra obtida em laboratório apresentou a maior massa residual, sugerindo uma decomposição incompleta do material.

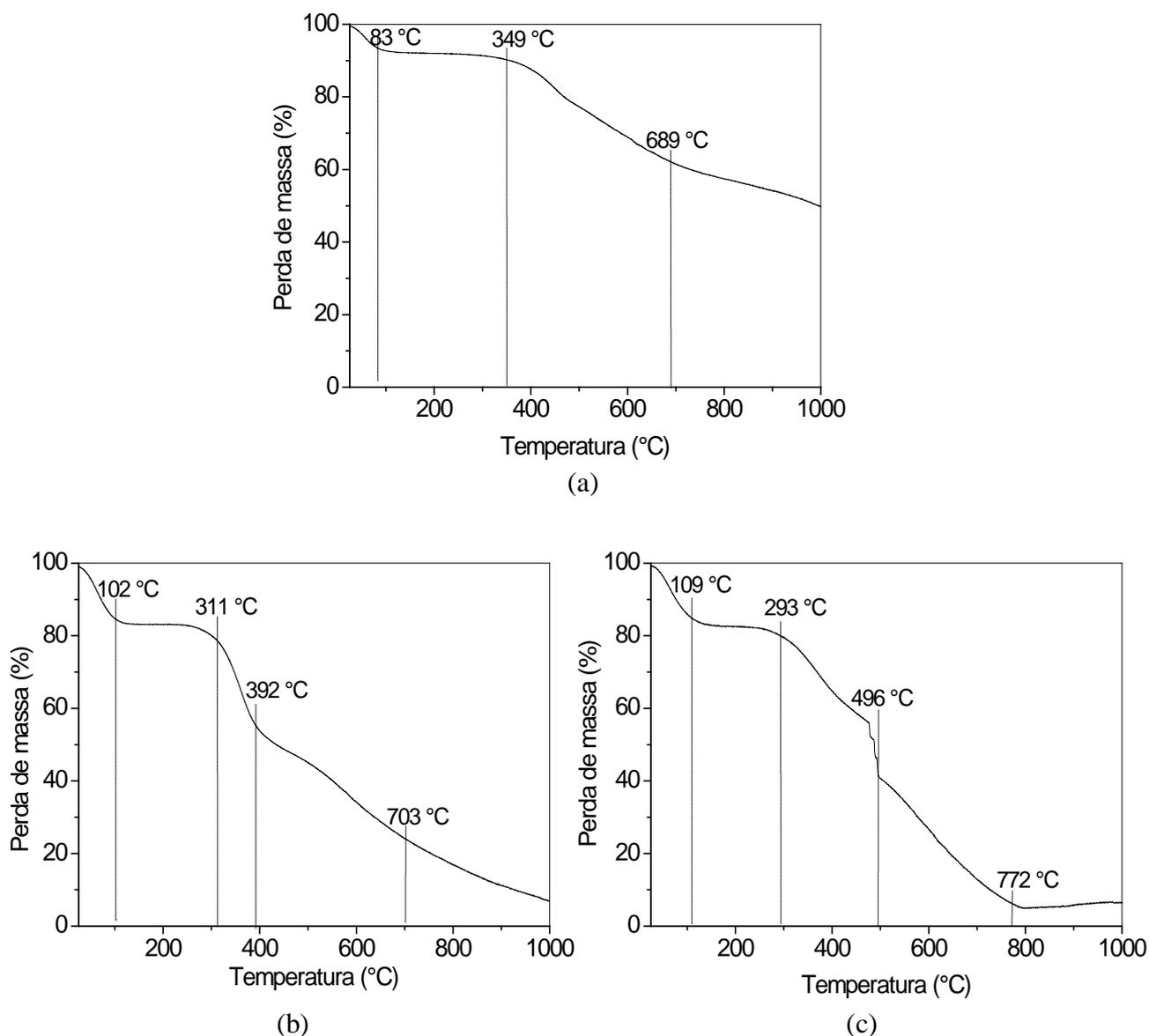


Figura 4.9. Curvas de termogravimetria dos copolímeros (a) sintetizado em laboratório (Amostra PSC) e comercial (b) novo (Amostra PNC) e (c) exaurido (Amostras PEC) após a calcinação.

Os perfis de análise térmica diferencial das amostras dos copolímeros estão apresentados na Figura 4.10. Em todos os casos, observa-se um pico endotérmico em temperaturas abaixo de 144 °C que está relacionado à saída de substâncias voláteis adsorvidos nos sólidos. Em todas as curvas, esse pico apresentou-se menos intenso, quando comparado aos copolímeros não calcinados (Figura 4.4), indicando que parte das substâncias voláteis, presente nas amostras, foi eliminada durante a calcinação. Após esse evento, observou-se uma faixa de estabilidade dos sólidos, até cerca de 300 °C, em concordância com os perfis de termogravimetria. No intervalo entre 290 a 555 °C, foram observados picos endotérmicos, atribuídos à decomposição de grupos sulfônicos e à clivagem das cadeias poliméricas. Acima de 600 °C, foram detectados picos relacionados à pirólise e de reestruturação das cadeias poliméricas (OLIVEIRA, 2007).

Tabela 4.3. Perda de massa total e massa residual das amostras dos copolímeros de estireno-divinilbenzeno sintetizado em laboratório (Amostra PSC) e comercial novo (Amostra PNC) e exaurido (Amostra PEC) após a calcinação, determinadas por TG e DTA.

Amostra	Perda de massa total (%)	Massa Residual (%)
PSC	50,1	49,9
PNC	93,1	6,85
PEC	93,6	6,41

Comparando esses resultados com aqueles das amostras não calcinadas, observa-se um estreitamento dos intervalos dos eventos de decomposição e um deslocamento para temperaturas mais elevadas. Dessa forma, pode-se concluir que a etapa de calcinação permitiu a saída de parte dos grupos sulfônicos ligados mais fracamente aos sólidos e a ruptura de parte das cadeias poliméricas.

4.1.2.2 Medida da área superficial específica e porosidade

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, em função da pressão parcial do gás, das diferentes amostras de copolímeros de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), após a calcinação, estão apresentadas na Figura 4.11. Nota-se que todas as amostras apresentaram isotermas similares, com perfis

intermediários entre os tipos II e IV, características de sólidos macroporosos contendo mesoporos. Observa-se, ainda, um laço de histerese, do tipo H1, com o

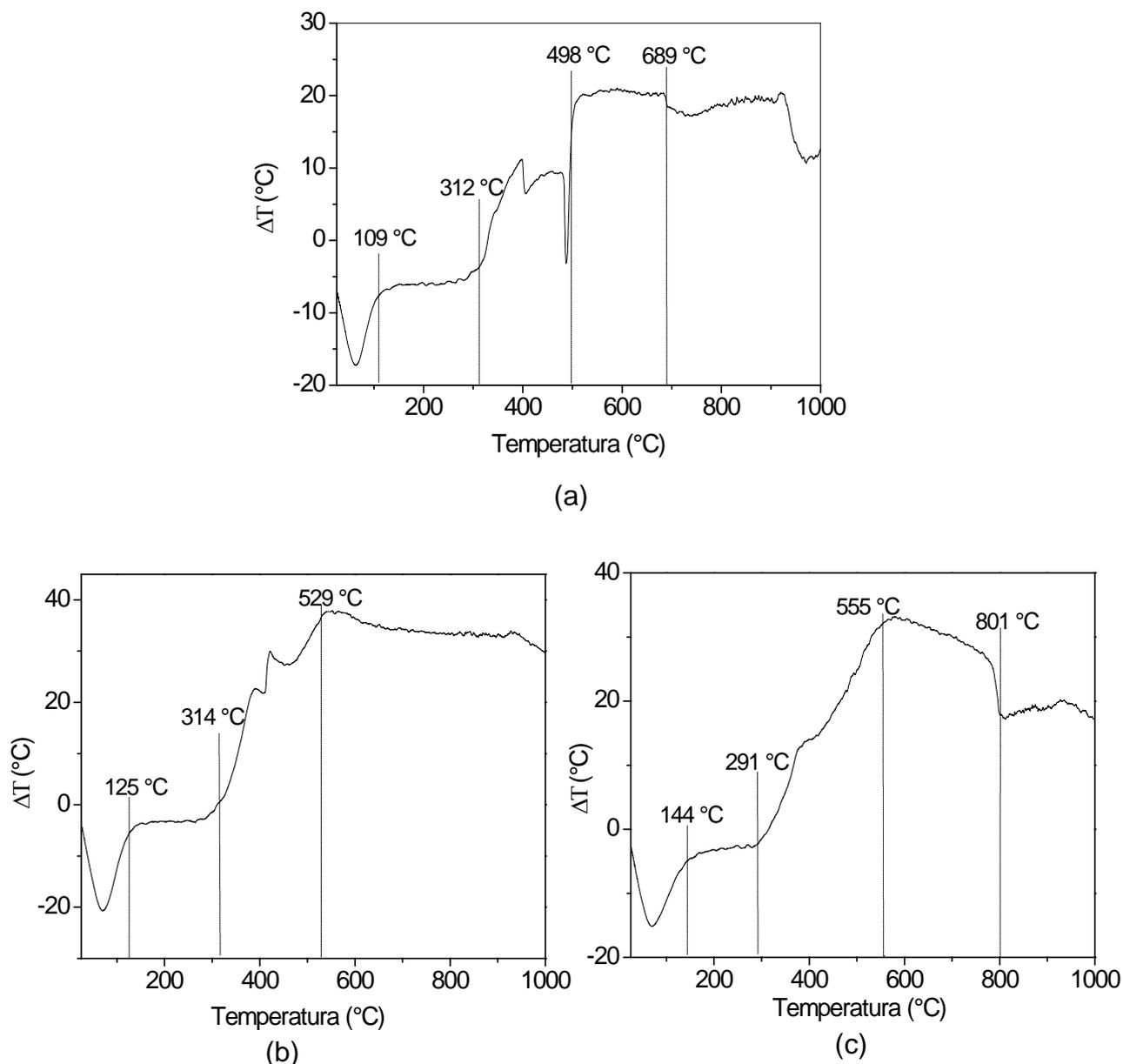


Figura 4.10. Curvas de análise térmica diferencial dos copolímeros (a) sintetizado em laboratório (Amostra PSC) e comercial (b) novo (Amostra PNC) e (c) exaurido (Amostra PEC) após a calcinação.

ramo de dessorção acima da curva de adsorção, indicativo da presença de mesoporos.

Pode-se verificar que todas as curvas dos sólidos calcinados apresentaram uma região de microporos, além de meso e macroporos. Comparando as Figuras 4.5 e 4.11, conclui-se que o processo de calcinação favoreceu a formação de

microporos nos copolímeros comerciais, não se observando alteração no copolímero sintetizado em laboratório.

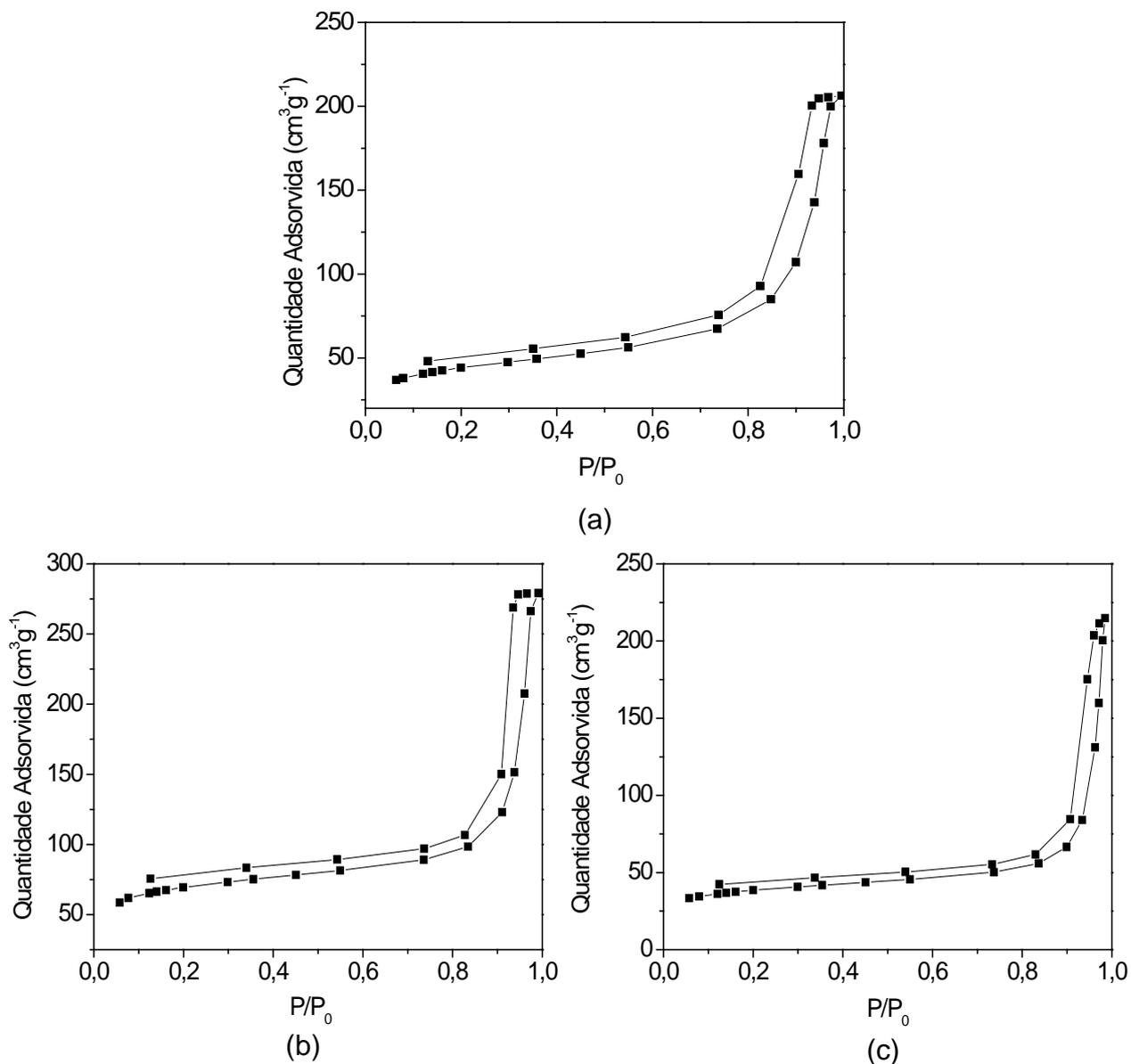


Figura 4.11. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PSC) e comercial (b) novo (Amostra PNC) e (c) exaurido (Amostra PEC), após a calcinação.

A partir das curvas de distribuição dos diâmetros de poros dos copolímeros calcinados (Figura 4.12), nota-se que a amostra do copolímero sintetizado calcinado apresentou uma faixa de distribuição de poros entre 3 e 44 nm, com um máximo em 14 nm. Os copolímeros comerciais novo e exaurido calcinados apresentaram faixas de distribuição de poros semelhantes, entre 9 e 43 nm, no caso do copolímero novo calcinado (PNC) e entre 9 e 41 nm, no caso do copolímero exaurido calcinado

(PEC); ambos com um máximo em 25 nm. Comparando esses resultados com aqueles da Figura 4.6, pode-se concluir que não houve alterações significativas nos perfis de distribuição de poros, durante a calcinação.

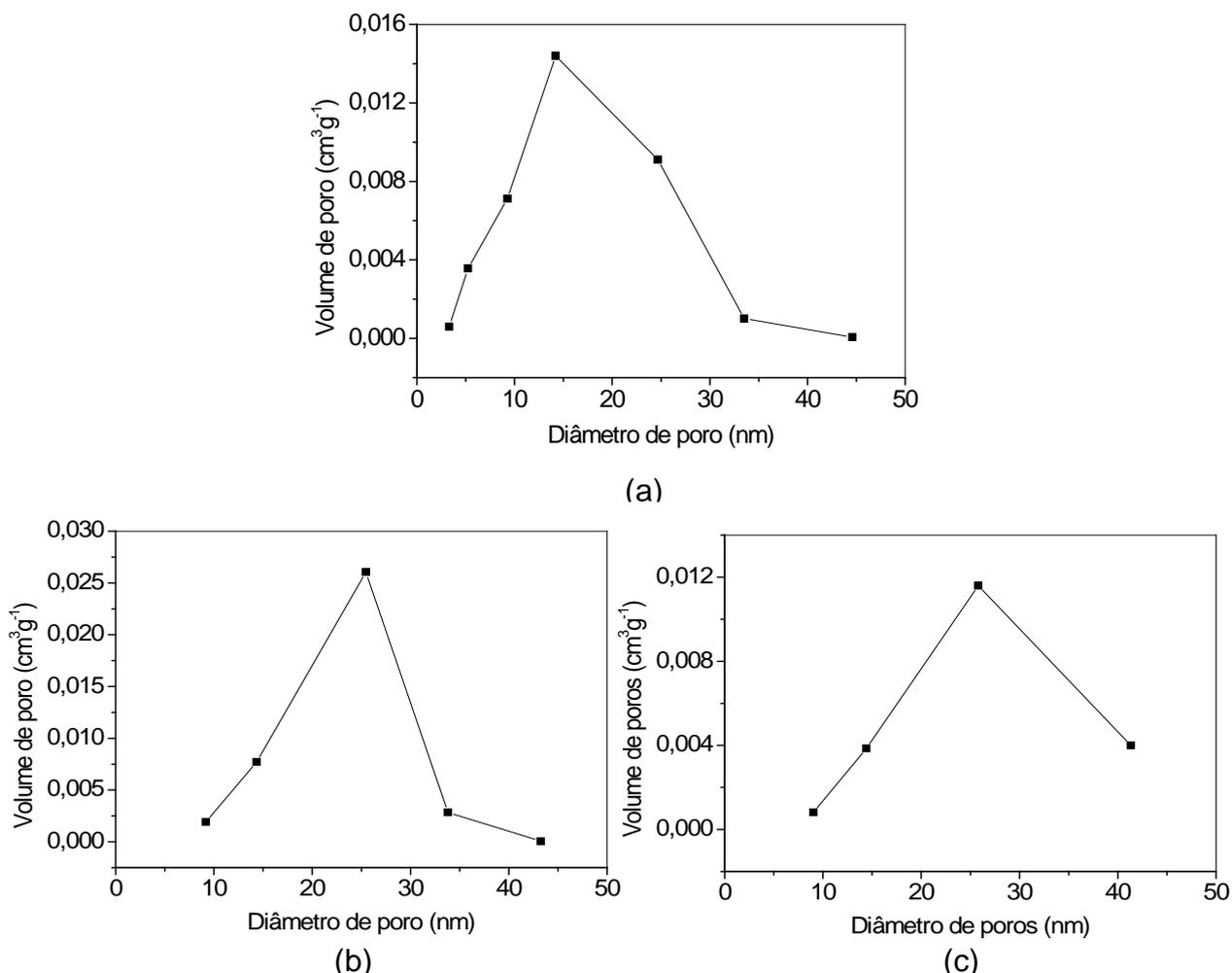


Figura 4.12. Distribuição do tamanho de poros do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PSC) e comercial (b) novo (Amostra PNC) e (c) exaurido (Amostra PEC), após a calcinação.

A Tabela 4.4 apresenta as propriedades texturais das diferentes amostras de copolímeros de estireno-divinilbenzeno calcinados. Pode-se observar que a calcinação do copolímero comercial novo causou um aumento da área superficial específica de 46 para 243 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Isto indica que, no procedimento de calcinação, a saída de substâncias voláteis e o início da decomposição dos grupos sulfônicos promoveram a formação de microporos e o aumento de volume de poros, elevando, assim, a área superficial específica. A amostra do copolímero exaurido apresentou um comportamento similar, exibindo um aumento quase cinco vezes do valor da

área superficial específica, como consequência da calcinação. Por outro lado, a calcinação causou uma diminuição do valor da área superficial específica do copolímero sintetizado em laboratório, resultante da diminuição de volume de poros e da área de microporos. Desta forma, pode-se concluir que a saída de grupos sulfônicos causou a reestruturação do copolímero, levando a um colapso dos poros.

Tabela 4.4. Propriedades texturais do copolímero sintetizado (PSC) e comercial novo (PNC) e exaurido (PEC), após a calcinação.

Amostras	Sg ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Sg _{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V _{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V _{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V _{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
PSC	156	58	0,025	0,271	0,276
PNC	243	124	0,055	0,335	0,346
PEC	134	61	0,028	0,263	0,286

4.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A micrografia eletrônica de varredura do copolímero, após a calcinação, está apresentada na Figura 4.13. Pode-se observar uma morfologia semelhante à amostra não submetida ao tratamento térmico, com forma esférica, heterogeneidade de tamanho e com algumas esferas fraturadas. Dessa forma, conclui-se que a calcinação não alterou a morfologia e nem a integridade das partículas, embora a coloração tenha sido alterada de marron claro para marrom escuro. As demais amostras apresentaram comportamentos similares.

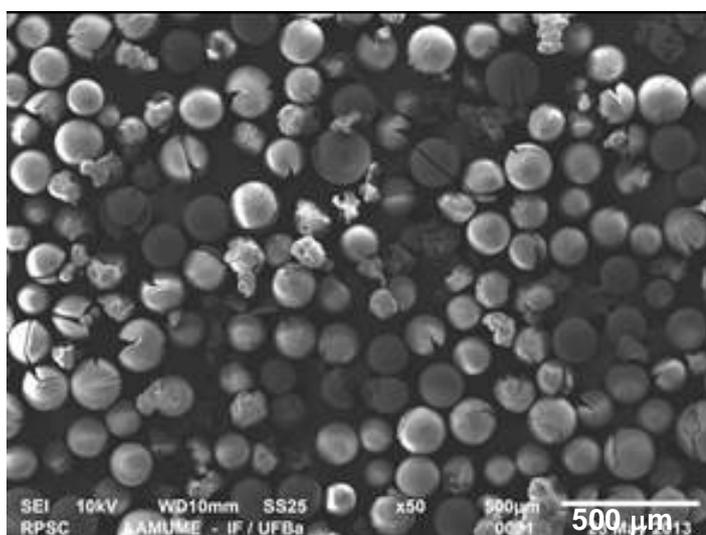


Figura 4.13. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do polímero sintetizado em laboratório, após a calcinação (Amostra PSC).

4.1.2.4 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho das diferentes amostras de copolímeros de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), após a calcinação, são mostrados na Figura 4.14. Observando os espectros, verifica-se que todos eles apresentaram uma banda larga e intensa centrada em 3452 cm^{-1} (Amostra PSC), 3424 cm^{-1} (Amostra PNC) e 3430 cm^{-1} (Amostra PEC), correspondentes às vibrações de estiramento das ligações O-H de grupos fenólicos e/ou grupos sulfônicos, $-\text{SO}_3\text{H}$ (OLIVEIRA, J.B. *et al.*, 2005; REZENDE *et al.*, 2005; BANDOSZ e ANIA, 2006; SILVERSTEIN *et al.*, 2007), oriundos da etapa de sulfonação na síntese dos copolímeros. Os espectros também apresentaram bandas atribuídas ao estiramento da ligação C-O de éteres em 1063 cm^{-1} (Amostra PSC), 1035 cm^{-1} (Amostra PNC) e 1028 cm^{-1} (Amostra PEC). A Amostra PSC apresentou um espectro com uma banda adicional em 1248 cm^{-1} , referente a pontes de éteres entre os anéis aromáticos, atribuída ao benzeno substituídos. Os espectros de todas as amostras também apresentaram duas outras bandas, sendo a primeira atribuída às vibrações de deformação angular fora do plano de C-H e a segunda referente deformação angular fora do plano do anel, em 739 cm^{-1} e 608 cm^{-1} (Amostra PSC), $808\text{-}705\text{ cm}^{-1}$ e 615 cm^{-1} (Amostra PNC) e 842 e 602 cm^{-1} (Amostra PEC) (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). As bandas em 2405 cm^{-1} (Amostra PSC), 2349 cm^{-1} (Amostra PNC) e 2384 cm^{-1} (Amostra PEC) referem-se às vibrações da molécula de dióxido de carbono proveniente do ar atmosférico. No espectro do copolímero sintetizado e calcinado (Amostra PSC), observou-se uma banda em 2942 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C-H de grupos CH_2 e outra em 1675 cm^{-1} característica de estiramento vibracional da ligação C=C de grupos quinônicos (BANDOSZ e ANIA, 2006), além de uma banda em 1530 cm^{-1} , que pode ser associada à presença de grupos carbonatos (BANDOSZ e ANIA, 2006).

O copolímero comercial novo e calcinado (Amostra PNC) apresentou um espectro com uma banda em 3055 cm^{-1} , associada à deformação axial das ligações C-H de compostos aromáticos e C=C de anéis aromáticos (SILVERSTEIN *et al.*, 2007), outra em 2913 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C-H de grupos CH_2

(SILVERSTEIN *et al.*, 2007), além de uma banda em 1702 cm^{-1} atribuída à presença de grupos carboxílicos. Outra banda, detectada em 1592 cm^{-1} é característica de alongamento da ligação C=C de grupos aromáticos, como o quinônico (BANDOSZ e ANIA, 2006). A banda, em 1193 cm^{-1} , está associada ao estiramento da ligação O-H de grupos fenólicos (BANDOSZ e ANIA, 2006) e aquela em 828 cm^{-1} de deformação angular indica a presença de anéis aromáticos (MATA *et al.*, 2012).

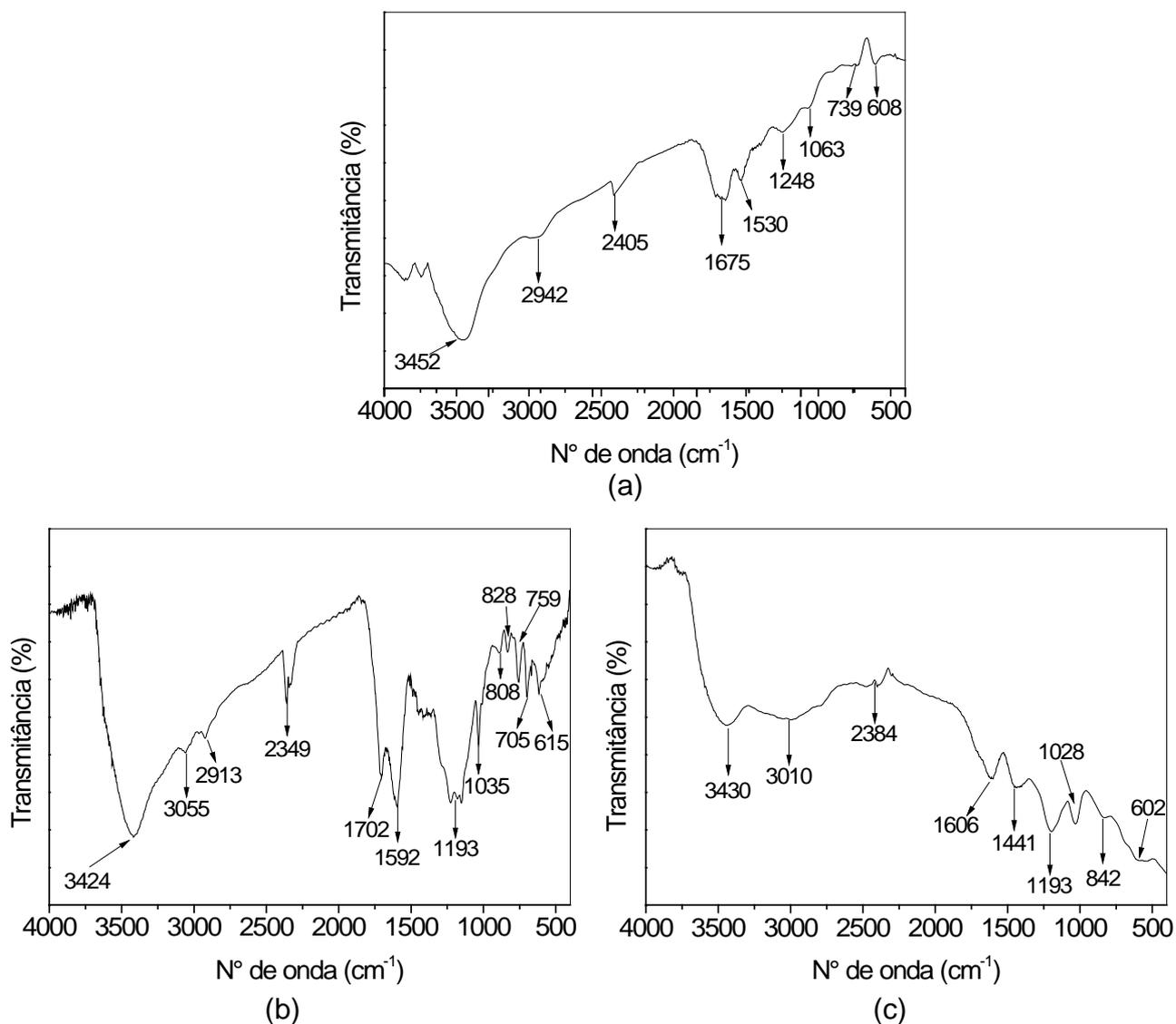


Figura 4.14. Espectros de FTIR do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PSC) e comercial (b) novo (Amostra PNC) e (c) exaurido (Amostra PEC), após a calcinação.

O copolímero comercial exaurido e calcinado apresentou um espectro com uma banda em 3010 cm^{-1} , que pode ser associada à deformação axial das ligações

C-H de compostos aromáticos e C=C de anéis aromáticos (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). Foram, também, observadas bandas em 1606 cm^{-1} , referente ao grupo quinona (BANDOSZ e ANIA, 2006), em 1441 cm^{-1} , característica de grupos carbonatos (BANDOSZ e ANIA, 2006) e em 1193 cm^{-1} , que pode ser associada ao desdobramento/estiramento da ligação O-H de grupos fenólicos (BANDOSZ e ANIA, 2006)

4.1.2.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é amplamente utilizada na caracterização de estruturas de materiais de carbono, porque é uma técnica capaz de fornecer informações sobre o ordenamento dos átomos de carbono em um determinado material. Os espectros de materiais carbonáceos apresentam, como principal característica, duas bandas, denominadas G e D, na região entre 1000 a 1800 cm^{-1} , que são típicas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Nos espectros Raman de materiais carbonáceos, a banda do tipo G é encontrada na faixa de 1580 a 1600 cm^{-1} , enquanto aquelas do tipo D ocorrem entre 1350 a 1400 cm^{-1} . A banda G se deve às ligações sp^2 , que se estendem pelas cadeias e anéis, sendo atribuída à presença de carbono organizado, tal como o grafite. Por outro lado, a banda D está associada à desordem e defeitos na estrutura de materiais carbonosos (LOBO *et al.*, 2005; FERRARI *et al.*, 2007; MACEDO *et al.*, 2008; SERGIENKO *et al.*, 2009).

Os espectros Raman das diferentes amostras de copolímeros de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), após a calcinação, estão apresentados na Figura 4.15. As curvas apresentaram perfis semelhantes, com duas bandas em aproximadamente 1348 e 1580 cm^{-1} , identificadas como bandas D e G, respectivamente, que são características de materiais carbonosos.

A razão entre as intensidades dessas bandas (I_D/I_G) indica o quão importante é a contribuição direta dos defeitos para a estrutura do material e está relacionada à formação da sua estrutura amorfa. O grafite cristalino apresenta um espectro Raman com um único pico acentuado em 1575 cm^{-1} (banda G), enquanto os materiais carbonosos (amorfo) desorganizados apresentam a banda D, que será tanto mais intensa quanto maior a quantidade de defeitos apresentados e a relação se aproxima mais da unidade. A relação (I_D/I_G) será tanto mais alta quanto maior for a

quantidade de defeitos presentes nos materiais. A amostra do polímero calcinado sintetizado (PSC), apresentou o valor mais baixo da razão ($I_D/I_G = 0,16$) enquanto as amostras dos polímeros comerciais apresentaram os valores de 0,40 (Amostra PNC) e 0,36 (Amostra PEC), indicando que as amostras comerciais apresentam uma maior quantidade de defeitos estruturais.

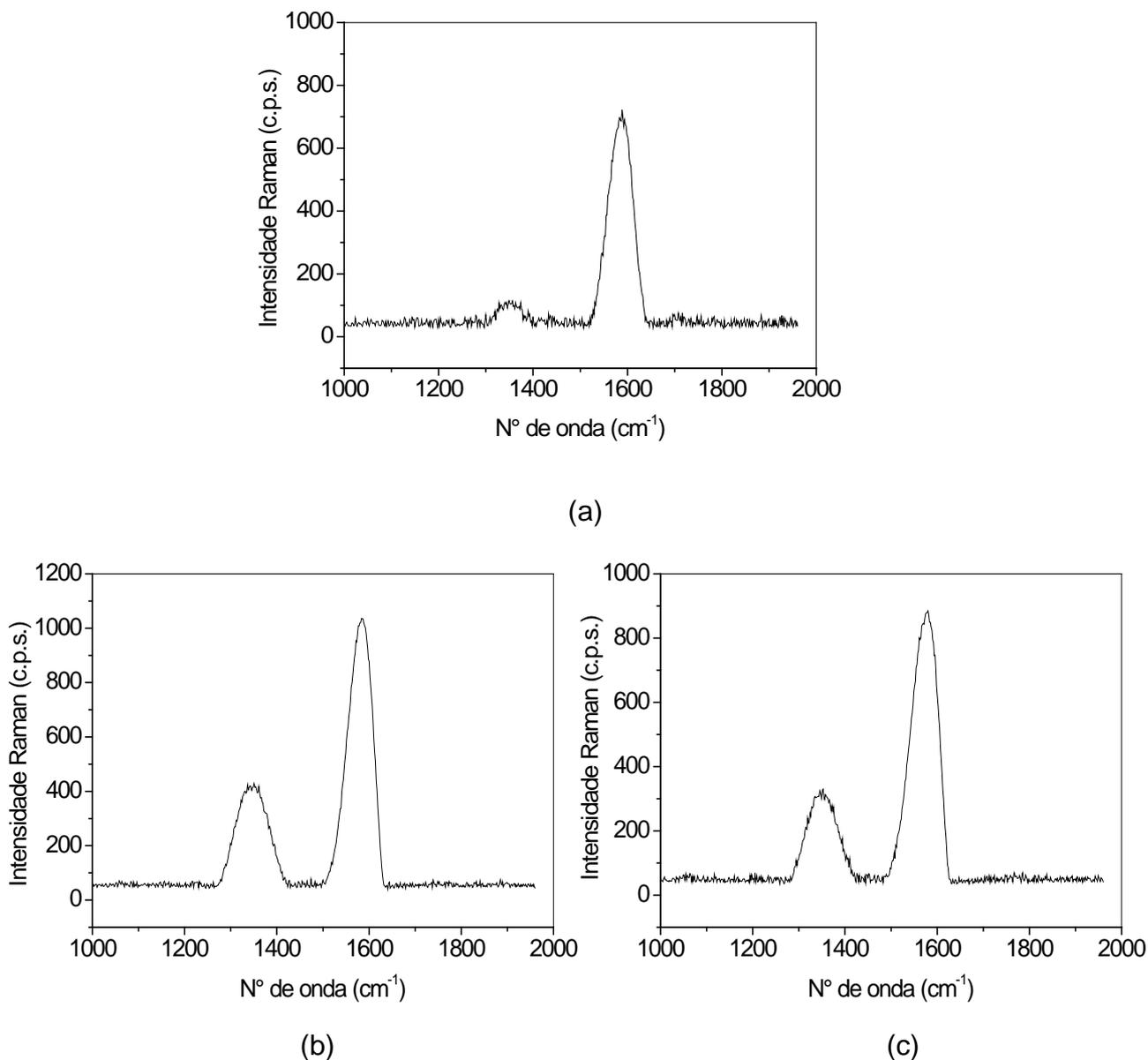


Figura 4.15. Espectros Raman do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra PSC) e comercial (b) novo (Amostra PNC) e (c) exaurido (Amostra PEC), após a calcinação.

Também foram observadas diferenças na largura da banda D, que está relacionada à presença de impurezas e heteroátomos no material, contribuindo para a desordem estrutural. Dessa forma, uma banda D muito intensa e muito estreita pode significar uma grande contribuição de defeitos na estrutura, evidenciando um modo de vibração específico associado à presença de defeitos. Por outro lado, uma banda mais larga pode indicar a soma de contribuições exógenas às características intrínsecas ao modo de vibração, como a presença de heteroátomos (BALDAN *et al.*, 2007; GONÇALVES *et al.*, 2009). Analisando os perfis das amostras dos copolímeros calcinados, observa-se que os copolímeros comerciais apresentaram bandas do tipo D largas, indicando que podem ter ocorrido contribuições exógenas como a presença de heteroátomos na estrutura dos sólidos.

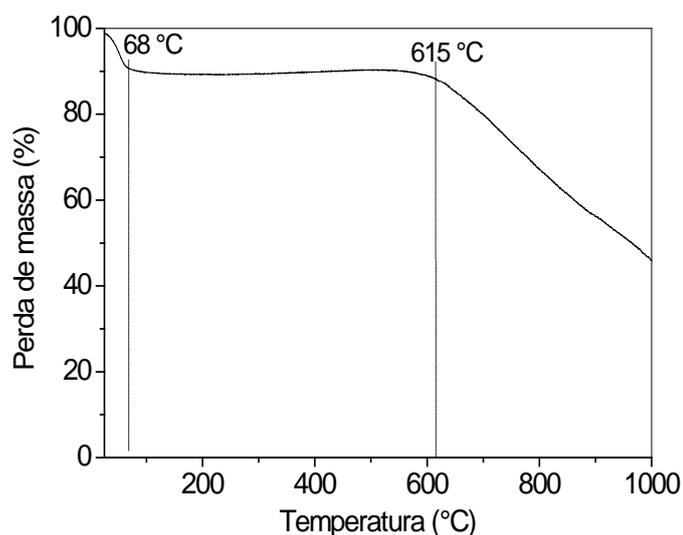
4.1.3 Carvões obtidos a partir de polímeros

Após a calcinação, os diferentes copolímeros de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido) foram resfriados até à temperatura ambiente e carbonizados em 900 °C, dando origem às amostras de carvões poliméricos.

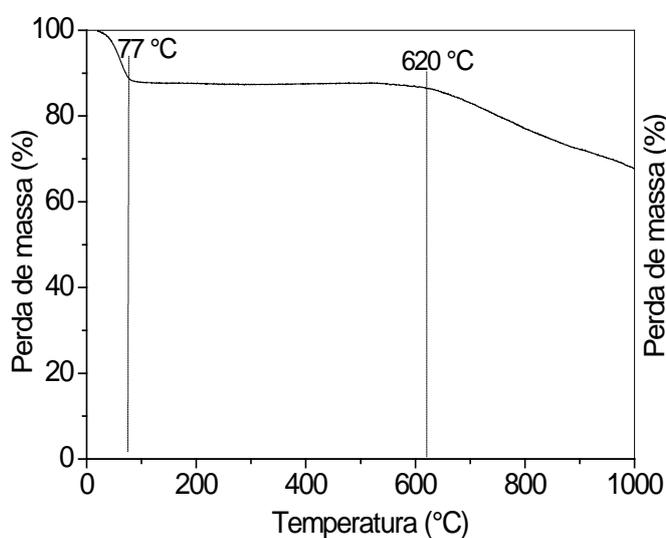
4.1.3.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial

As curvas de termogravimetria (TG) dos carvões poliméricos, obtidos a partir de diferentes amostras do copolímero de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), carbonizadas estão apresentadas na Figura 4.16. A Tabela 4.5 mostra a perda de massa total e a massa residual, ao final dos experimentos de termogravimetria. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram uma perda de massa abaixo de 102 °C, que é característica da saída de água e de outras substâncias adsorvidos nos sólidos. Este evento ocorreu em 68 °C na curva do carvão obtido a partir do copolímero preparado em laboratório. No caso das amostras preparadas a partir dos copolímeros comerciais novos e exauridos, este evento ocorreu em 77 e 102 °C, respectivamente. A partir dessas temperaturas, os sólidos não sofreram perda de massa, indicando a estabilidade térmica desses materiais, até 615 °C, no caso da amostra proveniente do copolímero sintetizado em

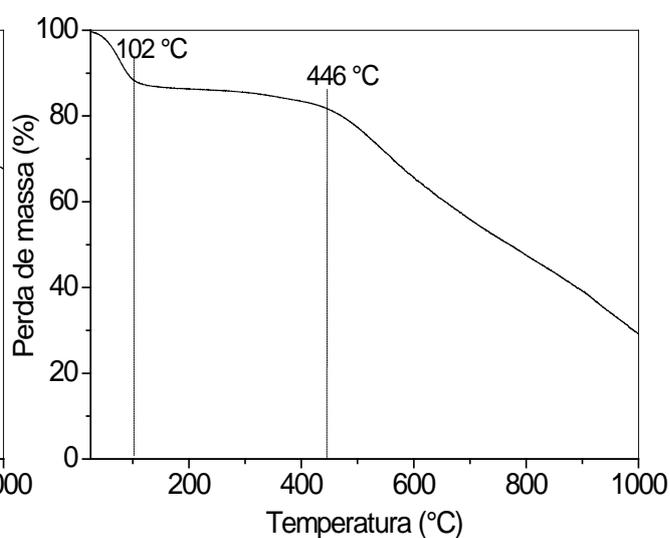
laboratório e até 620 °C, no caso da amostra oriunda do carvão comercial novo. Isto indica que esses materiais não mais possuem grupos sulfônicos, que seriam decompostos nessa faixa de temperatura. Por outro lado, a amostra do copolímero exaurido apresentou perda de massa a partir de 430 °C, que pode estar relacionado à decomposição de grupos sulfônicos residuais, uma vez que esses grupos são relativamente resistentes ao aquecimento e podem não se decompor durante a calcinação (BRATEK *et al.*, 2002). Acima dessas temperaturas, observa-se uma perda de massa acentuada que pode estar relacionada à reestruturação das cadeias poliméricas. Os eventos observados entre 700 e 900 °C (Amostras SC e NC) estão associados à decomposição dos grupos funcionais formados durante a preparação dos carvões (HOLTZ *et al.*, 2008a).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.16. Curvas de termogravimetria dos carvões sintetizados a partir do copolímero (a) preparado em laboratório (Amostra SC) e comercial (b) novo (Amostra NC) e (c) exaurido (Amostras EC).

Comparando as curvas das diferentes amostras nota-se que, ao final do processo, restou uma massa residual associada à presença de cinzas, também presentes em outros carvões ativados baseadas em copolímeros estireno-divinilbenzeno (PUZIY *et al.*, 2003) e de material carbonáceo não degradado. A Amostra SC apresentou uma massa residual de 45,9%, enquanto a Amostra EC foi a que apresentou uma menor massa residual (29,1%); Por outro lado, a Amostra NC apresentou a menor perda de massa total, com massa residual de 67,7%, indicando que a etapa de carbonização favoreceu a estabilidade térmica dos materiais e que os carvões obtidos a partir dos polímeros comerciais são termicamente mais resistentes do que aquele produzido em laboratório.

Tabela 4.5. Perdas de massa total e massa residual das amostras dos carvões obtidos a partir de estireno-divinilbenzeno sintetizado em laboratório (Amostra SC) e comercial novo (Amostra NC) e exaurido (Amostra EC), determinadas por TG.

Amostra	Perda de massa total (%)	Massa Residual (%)
SC	54,1	45,9
NC	32,3	67,7
EC	70,8	29,1

Os perfis de análise térmica diferencial dos carvões poliméricos estão mostrados na Figura 4.17. Todas as curvas apresentaram um pico endotérmico em temperaturas abaixo de 118 °C que está relacionado à saída de substâncias voláteis, em concordância com as curvas de termogravimetria. Na faixa de 82 a 483 °C (na curva do carvão obtido a partir do copolímero sintetizado em laboratório) e de 99 a 429 °C (carvão obtido a partir do copolímero comercial novo), nota-se uma região de estabilidade, não se observando nenhum evento. No caso da amostra preparada através do copolímero comercial exaurido, não se observa essa região de estabilidade. A partir dessas temperaturas, nota-se um evento exotérmico, que não está associado à perda de massa, de acordo com a curva de termogravimetria. Esses eventos podem estar relacionados a um rearranjo da estrutura carbonácea.

Acima de 755 °C (carvões obtidos a partir do copolímero sintetizado em laboratório), 660 °C (obtidos a partir do copolímero novo) e 430 °C (amostra obtida a partir do copolímero exaurido), são observados picos relacionados à decomposição térmica da estrutura carbonácea.

Comparando-se as Figuras 4.9 e 4.16, nota-se que os carvões são termicamente mais estáveis que as amostras calcinadas, possibilitando seu uso como suporte catalítico, em reações que ocorrem em temperaturas elevadas.

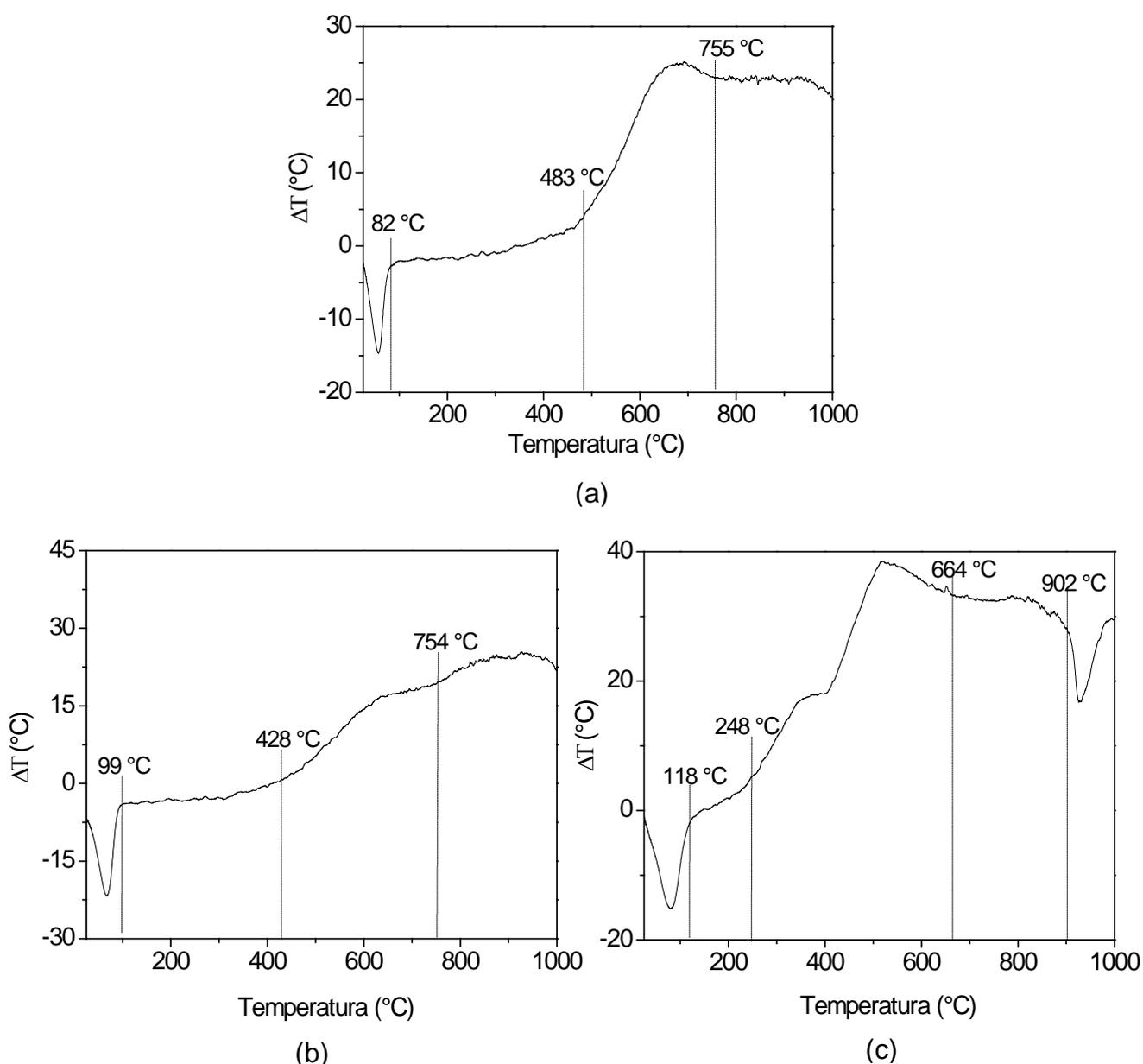


Figura 4.17. Curvas de análise térmica diferencial dos carvões obtidos a partir do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra SC) e comercial (b) novo (Amostra NC) e (c) exaurido (Amostra EC).

4.1.3.2 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos carvões poliméricos obtidos a partir de diferentes amostras de copolímeros são apresentados na Figura 4.18. Observa-se a presença de dois halos amorfos, em aproximadamente $2\theta = 24$ e 43° , que podem ser relacionados ao carbono grafítico (JCPDS 75-1621). Além disso, nota-se que, independente do material de partida dos polímeros, os perfis de difração são praticamente iguais.

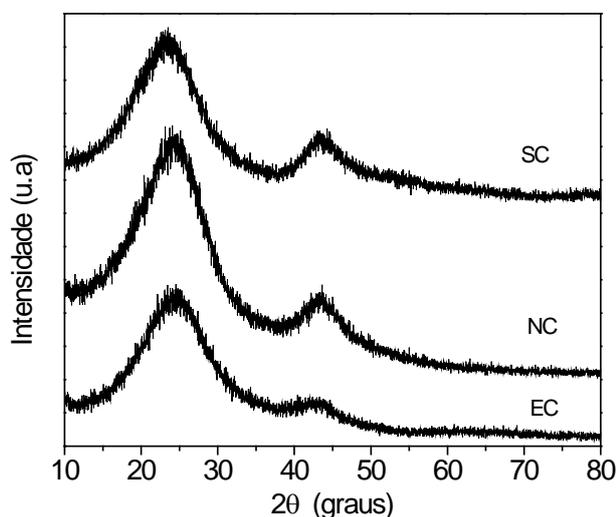


Figura 4.18. Difratograma de raios X das amostras dos carvões poliméricos obtidos a partir de diferentes amostras de copolímero: sintetizado (Amostra SC), comercial novo (Amostra NC) e exaurido (Amostra EC).

4.1.3.3 Medida da área superficial específica e porosidade

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, a 77 K, em função da pressão relativa do gás, dos carvões obtidos a partir de diferentes amostras de copolímero de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido) estão apresentados na Figura 4.19. Todas as amostras, independente do copolímero empregado como material de partida, apresentaram curvas com perfis similares, mostrando isotermas intermediárias entre os Tipos II e IV, características de sólidos macroporosos contendo mesoporosos. Observa-se, ainda, um laço de histerese,

classificado como do tipo H1, com o ramo de dessorção acima da curva de adsorção.

A partir das isotermas, pode-se verificar que todas as amostras apresentaram uma região de microporos. A partir das curvas de distribuição dos diâmetros de poros dos copolímeros calcinados (Figura 4.12) pode-se observar que o carvão proveniente da amostra do copolímero sintetizado (SC) apresentou uma faixa de distribuição de poros entre 3 e 42 nm, com um máximo em 14 nm.

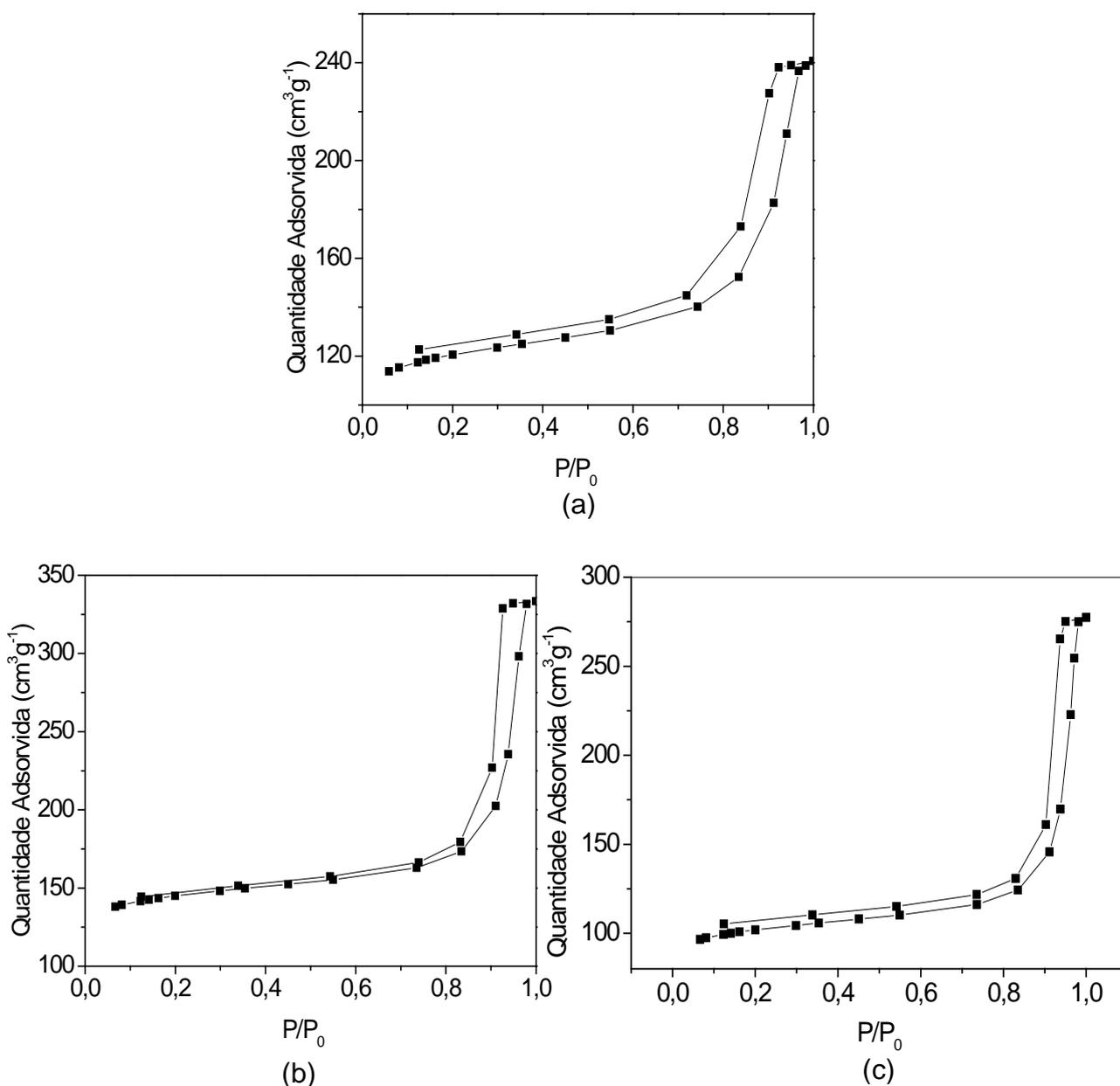


Figura 4.19. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos carvões poliméricos obtidos a partir de diferentes amostras de copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra SC) e comercial (b) novo (Amostra NC) e (c) exaurido (Amostra EC).

Por outro lado, o carvão obtido a partir do copolímero novo (NC) apresentou uma distribuição entre 9 e 31 nm, com um máximo em 23 nm e o carvão obtido a partir do copolímero exaurido (EC) apresentou uma faixa entre 9 e 35 nm, com um máximo em 24 nm. Comparando as Figuras 4.12 e 4.20, pode-se concluir que o processo de carbonização reduziu a faixa de tamanho de poros sem, no entanto, alterar os valores máximos da distribuição de tamanho de poros.

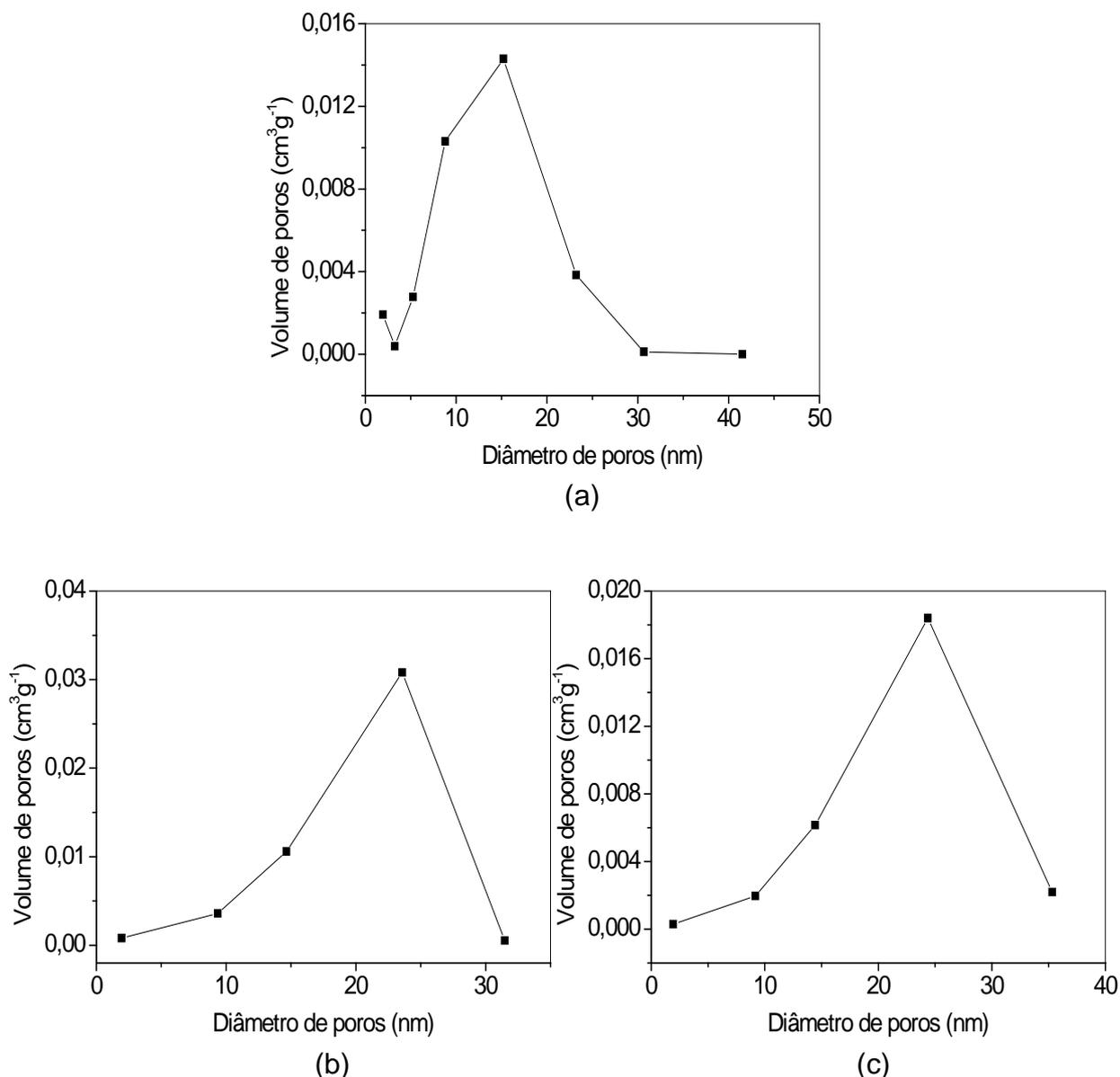


Figura 4.20. Distribuição do tamanho de poros dos carvões poliméricos obtidos a partir do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra SC) e comercial (b) novo (Amostra NC) e (c) exaurido (Amostra EC).

A Tabela 4.6 apresenta as propriedades texturais dos carvões poliméricos a partir de diferentes fontes. Pode-se observar que todos os sólidos apresentaram áreas superficiais específicas mais elevadas, que aquelas das amostras como sintetizadas e calcinadas. Além disso, houve um aumento da área de microporos e do volume de micro e mesoporos, associado à saída de substâncias voláteis, à decomposição dos grupos sulfônicos e à carbonização.

Tabela 4.6. Propriedades texturais dos carvões poliméricos, produzidos a partir de diferentes copolímeros: sintetizado em laboratório (SC) e comercial novo (NC) e exaurido (EC).

Amostras	Sg ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Sg _{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V _{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V _{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V _{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
SC	408	312	0,145	0,207	0,209
NC	488	382	0,178	0,313	0,319
EC	343	262	0,122	0,282	0,285

4.1.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

A micrografia eletrônica de varredura do carvão polimérico, obtido a partir da resina sintetizada em laboratório, é apresentada na Figura 4.21. Pode-se observar uma morfologia semelhante àquela da amostra do copolímero sintetizado e calcinado, com forma esférica e heterogeneidade de tamanho. Entretanto, após a carbonização, verifica-se uma distribuição do tamanho das partículas mais homogênea, quando comparada às amostras do copolímero *in natura* e calcinadas.

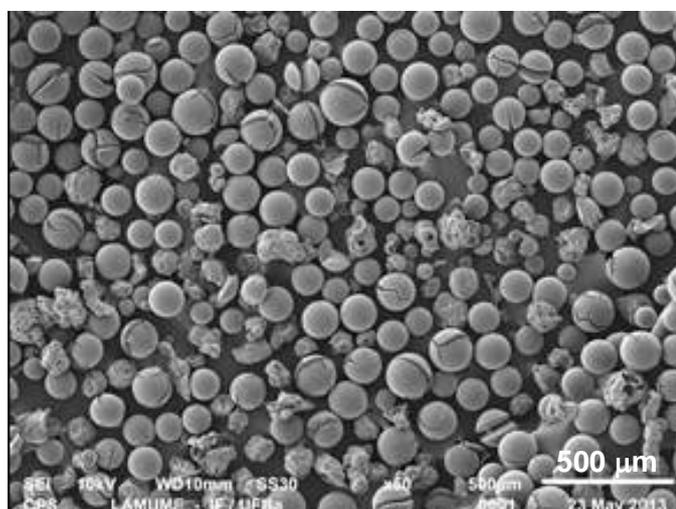


Figura 4.21. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do carvão polímero obtido a partir do copolímero sintetizado em laboratório (Amostra SC).

Isto pode ser associado à diminuição de tamanho das partículas devido às mudanças estruturais, perda dos grupos sulfônicos e reestruturação das cadeias poliméricas. São observadas, ainda, algumas esferas fraturadas, como consequência das condições de síntese. A carbonização modificou a cor da esfera de marrom escura para preta. As demais amostras apresentaram um comportamento similar.

4.1.3.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho das diferentes amostras do copolímero de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), após calcinação e carbonização, são mostrados na Figura 4.22. Nota-se que os perfis dos espectros são semelhantes, com uma banda larga e intensa centrada em 3464 cm^{-1} (Amostra SC), 3433 cm^{-1} (Amostra NC) e em 3439 cm^{-1} (Amostra EC), correspondente às vibrações de estiramento das ligações O-H de grupos fenólicos e/ou grupos sulfônicos, $-\text{SO}_3\text{H}$ (OLIVEIRA, A.J.B. *et al.*, 2005; REZENDE *et al.*, 2005; BANDOSZ e ANIA, 2006; SILVERSTEIN *et al.*, 2007). A banda centrada em 2941 cm^{-1} (Amostra SC), 2945 cm^{-1} (Amostra NC) e em 2936 cm^{-1} (Amostra EC) pode ser associada ao estiramento da ligação C-H de grupos CH_2 . Nota-se, também, uma banda associada à presença de grupos carbonato em 1523 cm^{-1} (Amostra SC), 1539 cm^{-1} (Amostra NC) e em 1529 cm^{-1} (Amostra EC) (BANDOSZ e ANIA, 2006). Além disso, observa-se uma banda em 1063 cm^{-1} (Amostra SC), 1037 cm^{-1} (Amostra NC) e em 1070 cm^{-1} (Amostra EC), característica do estiramento da ligação C-O do grupo éster. Nota-se, ainda, bandas em 608 e 430 cm^{-1} (Amostra SC), em 833 e 683 cm^{-1} (Amostra NC) e 609 cm^{-1} (Amostra EC) referentes à deformação angular fora do plano do anel benzênico (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). A banda em 2405 cm^{-1} (Amostra SC), 2343 cm^{-1} (Amostra NC) e em 2405 cm^{-1} (Amostra PEC) é referente às vibrações da molécula de dióxido de carbono proveniente do ar atmosférico. As Amostras SC e EC apresentaram uma banda

característica de estiramento vibracional da ligação C=C de grupos quinônicos em 1668 cm^{-1} (Amostra SC) e 1632 cm^{-1} (Amostra EC) (BANDOSZ e ANIA, 2006).

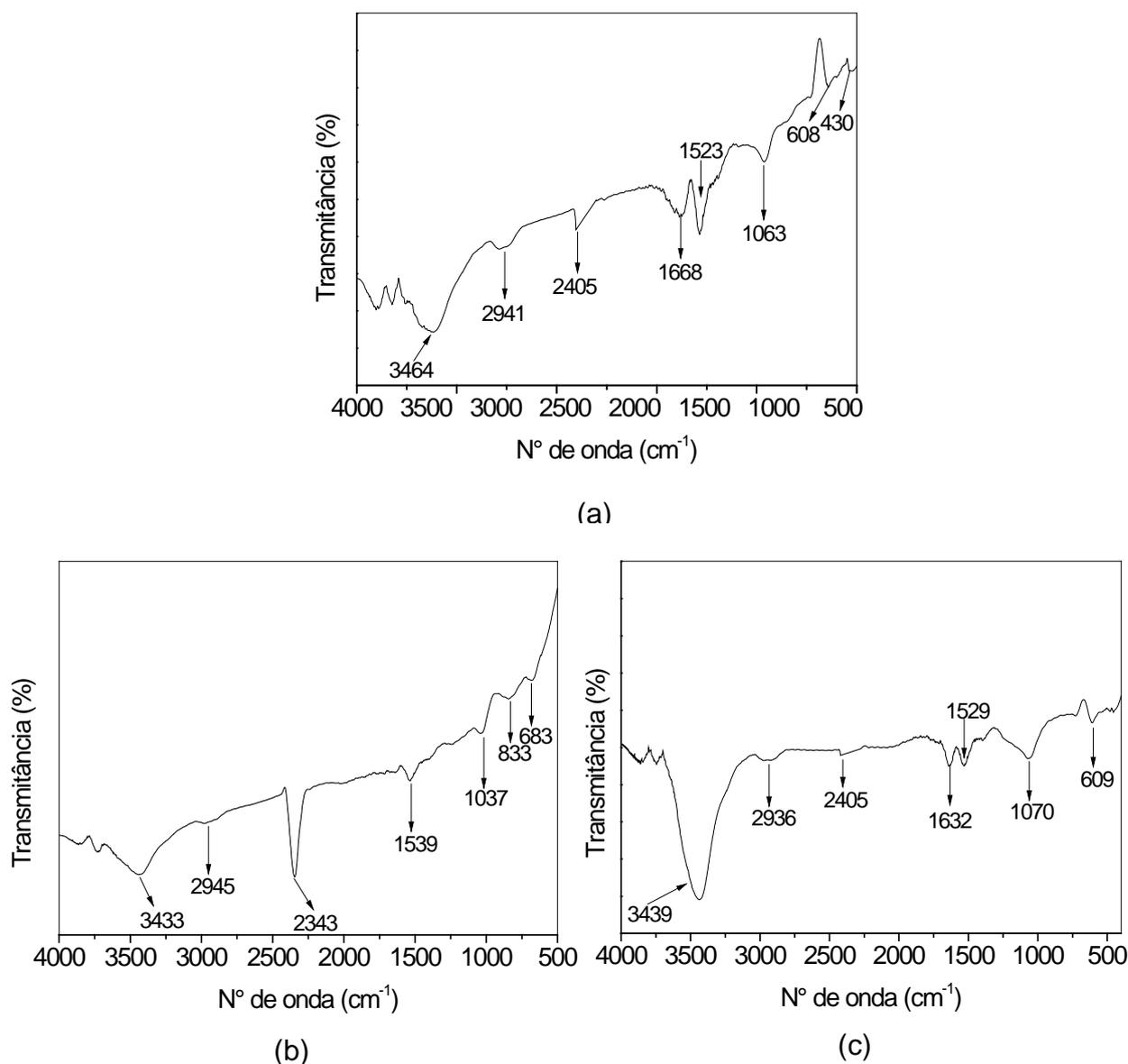


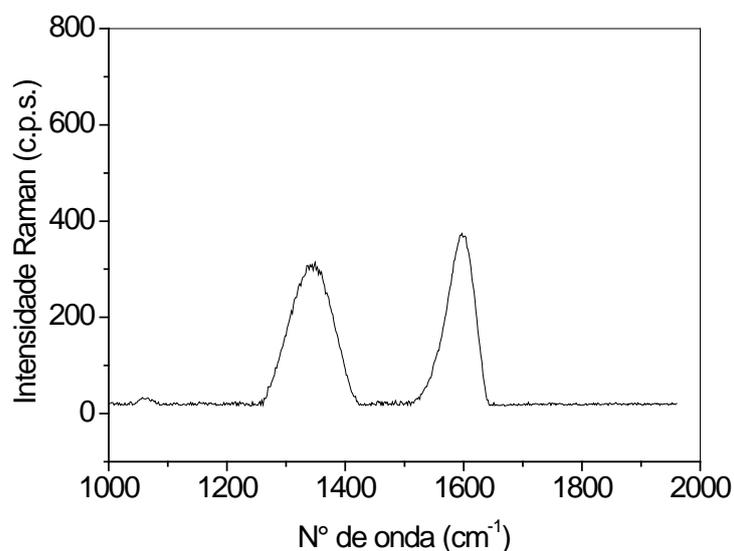
Figura 4.22. Espectros de FTIR dos carvões poliméricos obtidos a partir do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra SC) e comercial (b) novo (Amostra NC) e (c) exaurido (Amostra EC).

Desta forma, pode-se concluir que a etapa de carbonização do material copolimerico calcinado não alterou significativamente as bandas presentes nas amostras. Em todos os casos, observa-se a presença de grupos provenientes da

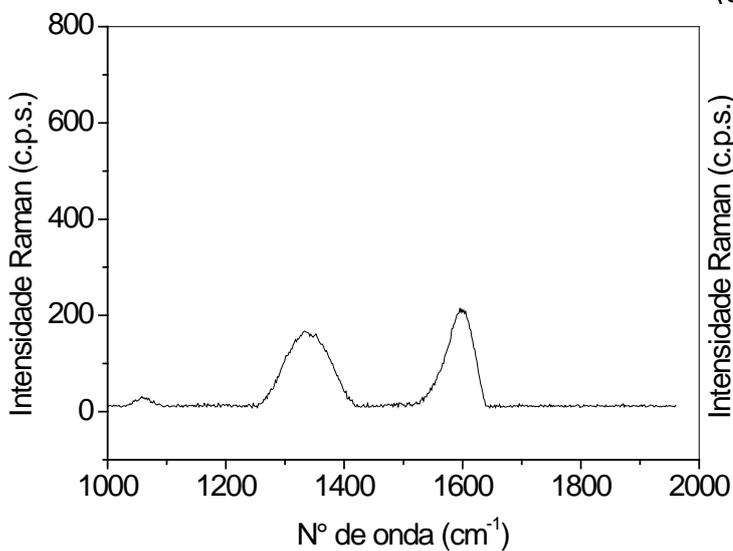
etapa de sulfonação na síntese dos copolímeros, além de grupos funcionais oxigenados da superfície dos carvões.

4.1.3.6 Espectroscopia Raman

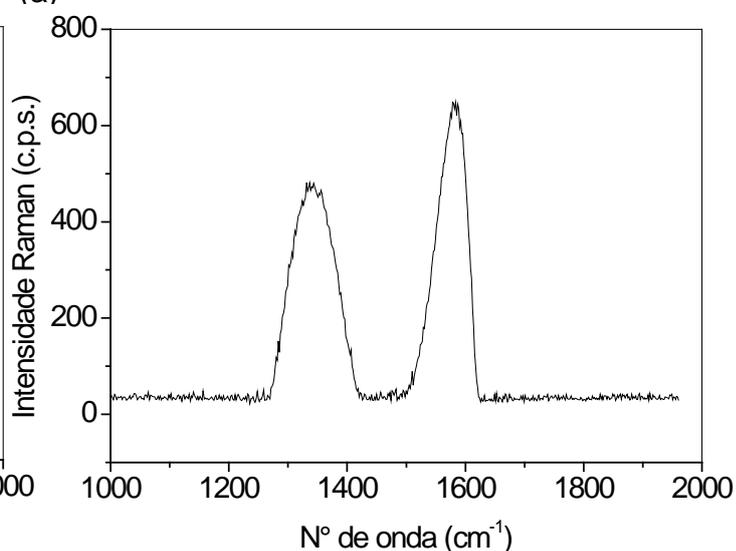
Os espectros Raman de diferentes amostras de copolímeros de estireno-divinilbenzeno carbonizados (sintetizado, novo e exaurido) são mostrados na Figura 4.23. As amostras apresentaram curvas com perfis semelhantes, com dois picos em aproximadamente 1345 e 1590 cm^{-1} , atribuídos às bandas D e G, respectivamente, características de materiais carbonáceos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.23. Espectros Raman dos carvões poliméricos obtidos a partir de diferentes fontes do copolímero: (a) sintetizado (Amostra SC) e comercial (b) novo (Amostra NC) e (c) exaurido (Amostra EC).

Analisando a relação entre as intensidades das bandas D e G, verifica-se que a Amostra SC apresentou o valor mais elevado desse parâmetro (0,82). Por outro lado a Amostra EC foi a que apresentou o valor mais baixo (0,74), enquanto a Amostra NC mostrou um comportamento intermediário (0,79). Esses resultados mostram que a etapa de carbonização das amostras alterou de forma mais significativa a estrutura do polímero sintetizado em laboratório, com uma relação cinco vezes superior. No caso das amostras obtidas a partir do polímero comercial, esses valores foram duplicados após a carbonização.

Analisando-se a largura da banda D, pode-se esperar que tenha ocorrido contribuições exógenas, como a presença de heteroátomos na estrutura dos sólidos (GONÇALVES *et al.*, 2009), contribuindo para o alargamento da banda e a incorporação de defeitos dos sólidos. Comparando-se os valores de I_D/I_G e os perfis dos espectros Raman das amostras carbonizadas, em relação às amostras calcinadas, pode-se concluir que a etapa de carbonização alterou a estrutura das amostras, conferindo-lhes maior desorganização estrutural.

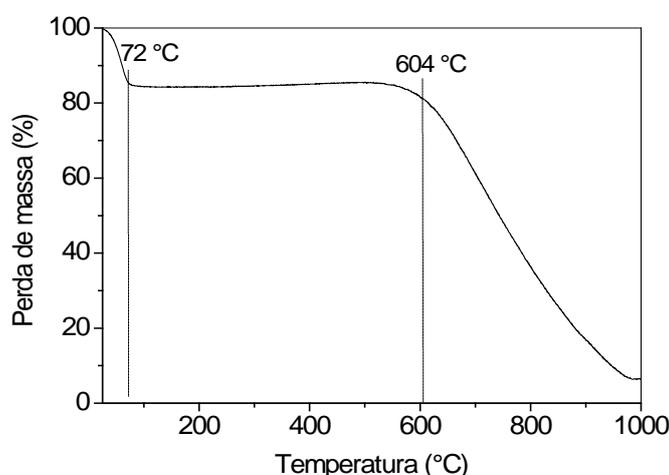
4.1.4 Amostras dos carvões poliméricos ativados

Após a carbonização, as diferentes amostras de copolímeros de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido) foram resfriados até à temperatura ambiente e ativados com vapor d'água em 800 °C, dando origem às amostras de carvões poliméricos ativados.

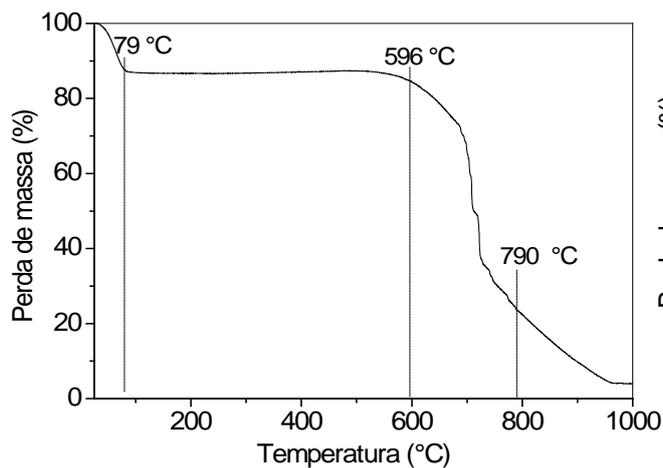
4.1.4.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial

As curvas de termogravimetria (TG) dos carvões obtidos a partir de diferentes amostras do copolímero de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), após a ativação, estão apresentadas na Figura 4.24. A Tabela 4.7 mostra a perda de massa total e a massa residual obtidas a partir das curvas de termogravimetria.

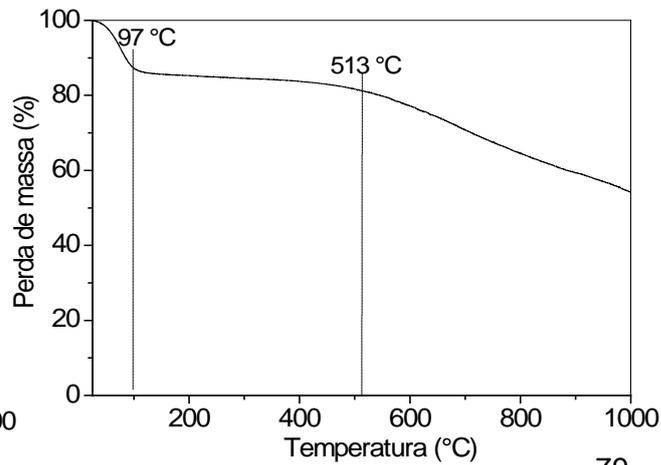
Pode-se observar que todos os perfis apresentaram uma perda de massa abaixo de 97 °C, típico de perda de água e de outras substâncias voláteis adsorvidos nos sólidos. Em seguida, os materiais apresentaram uma região de estabilidade, cuja extensão variou de acordo com a amostra, sendo mais extensa no caso do copolímero obtido em laboratório, Amostra SCA (72 a 604 °C), indicando que este material é o mais estável, entre os sólidos estudados. O carvão preparado a partir do copolímero comercial exaurido (Amostra ECA) mostrou uma região de estabilidade menor (97 a 513 °C), mostrando ser o menos estável, enquanto aquele obtido com o copolímero comercial novo (Amostra PNC) apresentou um comportamento intermediário, com uma faixa de estabilidade de 79 a 596 °C. Isto mostra que esses materiais são estáveis termicamente numa ampla faixa de temperatura. Acima desses valores de temperatura, observa-se uma perda de massa contínua até 1000 °C, relacionada ao processo de pirólise e reestruturação da cadeia polimérica, bem como à decomposição dos grupos funcionais superficiais presentes nos materiais (KOCIRIK *et al.*, 2001; OLIVEIRA, S.B. *et al.*, 2005; HOLTZ *et al.*, 2008a).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.24. Curvas de termogravimetria do carvão polimérico (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial (b) novo (Amostra NCA) e (c) exaurido (Amostras ECA), após a ativação.

Os carvões ativados, obtidos a partir do copolímero sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e do comercial novo (Amostra NCA) apresentaram uma perda de massa mais acentuada (93,6% e 96,1%, respectivamente) que o sólido proveniente do copolímero exaurido, Amostra ECA (45,9%). Este comportamento indica que estes materiais foram menos resistentes ao processo de pirólise e de reestruturação das cadeias poliméricas.

Tabela 4.7. Perdas de massa total e massa residual das amostras dos carvões ativados obtidos a partir de estireno-divinilbenzeno sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial novo (Amostra NCA) e exaurido (Amostra ECA), determinadas por TG.

Amostra	Perda de massa total (%)	Massa Residual (%)
SCA	93,6	6,40
NCA	96,1	3,91
ECA	45,9	54,1

Os perfis de análise térmica diferencial das amostras dos diferentes carvões poliméricos ativados estão apresentados na Figura 4.25. Em todos os casos, observa-se um pico endotérmico em temperaturas abaixo de 115 °C, relacionado à saída de substâncias voláteis. A partir dessa temperatura, há uma região de estabilidade no caso dos carvões ativados obtidos a partir do copolímero preparado em laboratório (Amostra SCA) e a partir do copolímero comercial (Amostra NCA), na faixa de 86 a 499 °C e 95-486 °C, respectivamente.

O carvão ativado obtido a partir da resina exaurida não apresenta estabilidade nessa faixa de temperatura. A partir de 499 °C (Amostra SCA), 486 °C (Amostra NCA) e 409 °C (Amostra ECA), as curvas apresentam um pico relacionado à isomerização, despolimerização e ruptura das cadeias poliméricas (OLIVEIRA, 2007). Esses resultados mostram que os copolímeros comerciais foram menos resistentes a reestruturação das cadeias poliméricas. Comparando essas curvas

com aquelas de termogravimetria, nota-se que na região de cerca de 97 a 600 °C, não há perda de massa, sugerindo a ocorrência de reorganização das estruturas carbonáceas.

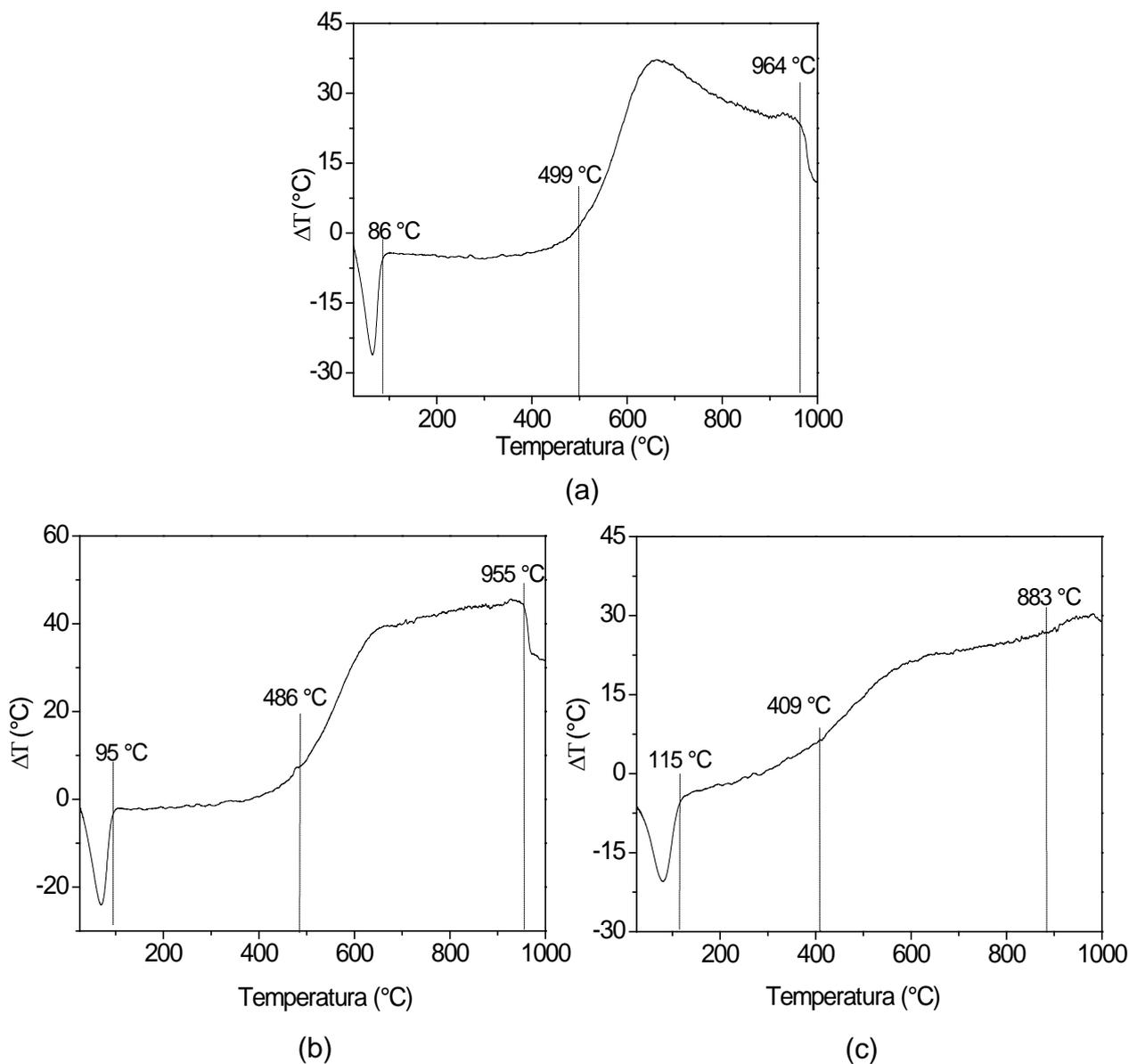


Figura 4.25. Curvas de análise térmica diferencial do carvão polimérico (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial (b) novo (Amostra NCA) e (c) exaurido (Amostras ECA), após a ativação.

4.1.4.2 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos carvões poliméricos ativados, obtidos a partir de diferentes amostras de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), estão apresentados na Figura 4.26. Pode-se observar a presença de dois halos amorfos, em aproximadamente $2\theta = 24^\circ$ e 43° , que podem ser relacionados (Ficha JCPDS 75-1621) ao perfil de difração do carbono grafítico. Além disso, observa-se que, independente da amostra do copolímero, os perfis de difração de raios X apresentaram perfis similares. Desta forma, o procedimento de ativação não alterou a estrutura amostras dos carvões poliméricos (Figura 4.14).

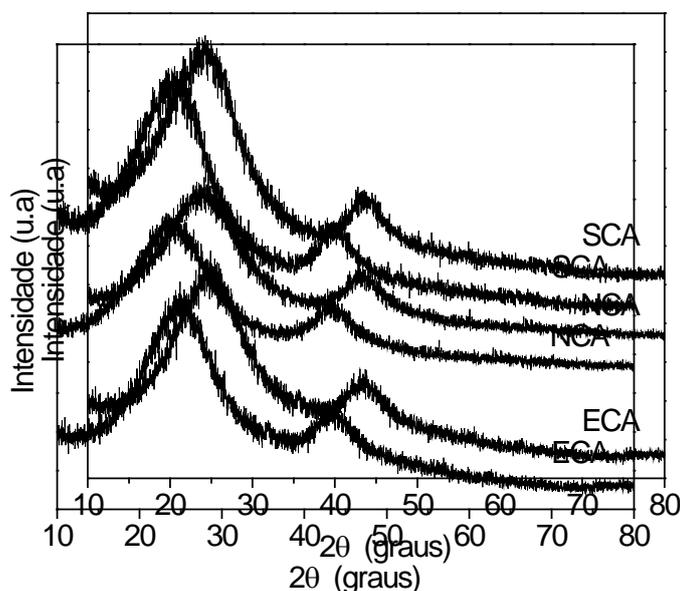


Figura 4.26. Difratograma de raios X do carvão polimérico sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial novo (Amostra NCA) e exaurido (Amostras ECA), após a ativação.

4.1.4.3 Medida da área superficial específica e porosidade

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, em função da pressão relativa do gás, dos carvões ativados obtidos a partir de diferentes amostras do copolímero de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), estão apresentadas na Figura 4.27. Observa-se que todas as amostras, independente da amostra do copolímero, apresentaram isotermas similares, com perfis intermediários entre os Tipos II e IV, características de sólidos macroporosos contendo mesoporos. Observa-se, ainda, um laço de histerese, do tipo H1, com o ramo de dessorção acima da curva de adsorção, indicativo da presença de mesoporos.

Pode-se verificar que todas as curvas apresentaram uma região de microporos, além de meso e macroporos. Comparando as Figuras 4.27 e 4.19, conclui-se que o processo de ativação favoreceu a formação de microporos nos carvões poliméricos.

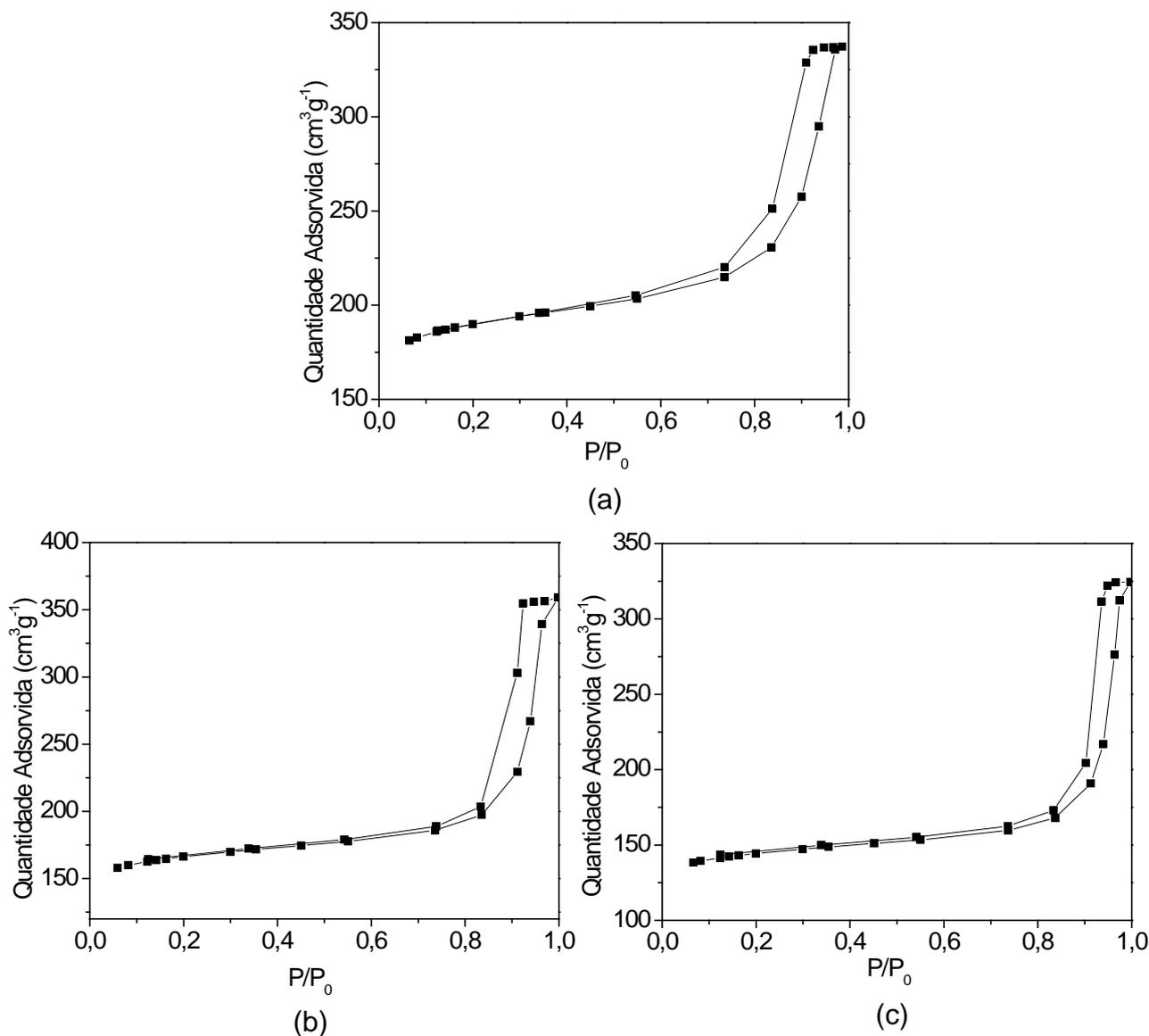


Figura 4.27. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do carvão polimérico obtido a partir de amostras do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial (b) novo (Amostra NCA) e (c) exaurido (Amostras ECA), após a ativação.

A partir das curvas de distribuição de diâmetros de poros dos copolímeros ativados (Figura 4.28), pode-se observar que a Amostra SCA apresentou uma faixa de distribuição de poros entre 3 e 44 nm, com um máximo em 15 nm. O sólido obtido a partir do copolímero sintetizado em laboratório (Amostra NCA) apresentou poros

com uma distribuição entre 9 e 44 nm, com um máximo em 24 nm, enquanto aquele preparado com o copolímero comercial (Amostra ECA) apresentou poros com uma distribuição na faixa entre 3 e 45 nm, com um máximo em 24 nm

Comparando esses resultados com aqueles da Figura 4.20, pode-se concluir que não houve alterações significativas nos perfis de distribuição de poros, durante a ativação. Desse modo, pode-se concluir que o copolímero sintetizado levou à formação do sólidos com os poros de tamanhos menores.

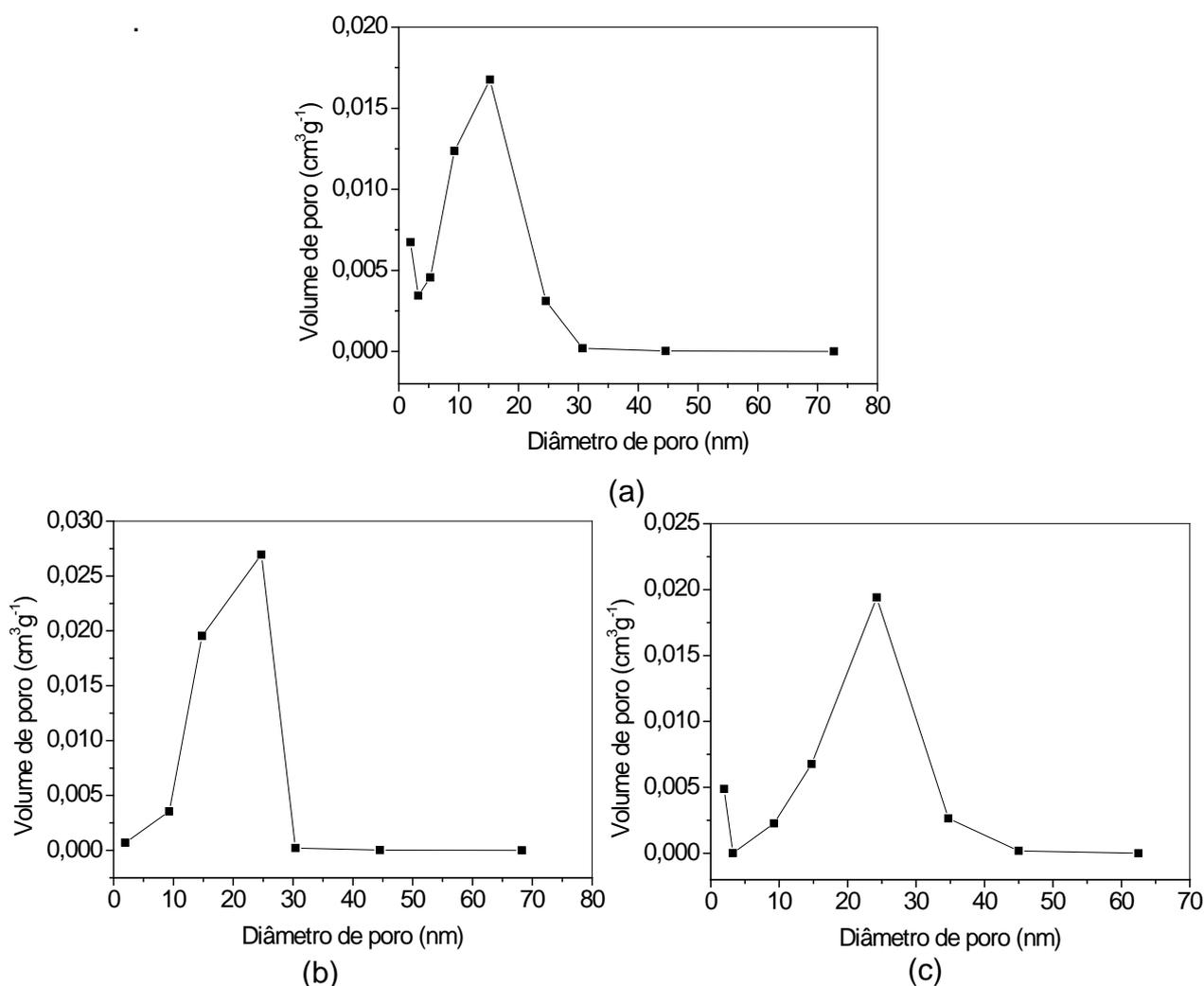


Figura 4.28. Distribuição do tamanho de poros do carvão polimérico (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial (b) novo (Amostra NCA) e (c) exaurido (Amostras ECA), após a ativação.

A Tabela 4.8 apresenta as propriedades texturais dos diferentes carvões ativados poliméricos de estireno-divinilbenzeno. Pode-se observar que todos os sólidos apresentaram áreas superficiais específicas elevadas, sendo aquele obtido a

partir do copolímero preparado em laboratório o que apresentou o valor mais alto, seguido daquele preparado com o polímero comercial novo e daquele preparado com o copolímero usado. Além disso, todas as amostras mostraram valores de área superficial específica, área de microporos e volume de micro e mesoporos mais elevados que seus correspondentes materiais carbonizados, indicando que, no procedimento de ativação, a saída de substâncias voláteis e a reestruturação das cadeias poliméricas promoveram a formação de microporos e o aumento de volume de poros, elevando, assim, a área superficial específica.

Tabela 4.8. Propriedades texturais do carvão polimérico sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial novo (Amostra NCA) e exaurido (Amostras ECA), após a ativação.

Amostras	Sg ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Sg _{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V _{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V _{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V _{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
SCA	640	508	0,236	0,264	0,272
NCA	562	446	0,207	0,325	0,334
ECA	485	392	0,183	0,299	0,305

4.1.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura dos carvões poliméricos ativados, obtidos a partir de diferentes amostras de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), estão apresentadas na Figura 4.29. Na amostra proveniente do copolímero sintetizado em laboratório (SCA) pode-se observar uma morfologia semelhante à amostra do carvão polimérico não ativado (Figura 4.20), com forma esférica, heterogeneidade de tamanho e com algumas esferas fraturadas e rompidas, como consequência das condições de síntese.

As amostras obtidas a partir dos copolímeros comerciais novo (NCA) e exaurido (ECA) também apresentaram forma esférica, com pequenas ranhuras e heterogeneidade de tamanho, mais evidenciado no caso da Amostra NCA. Isto pode ser atribuído aos sucessivos tratamentos térmicos que promoveram uma contração do volume (HOLTZ, 2008b). Dessa forma, conclui-se que a ativação não alterou a morfologia e nem a integridade das partículas.

4.1.4.5 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho, dos carvões poliméricos obtidos a partir de diferentes amostras de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), após a ativação, são mostrados na Figura 4.30.

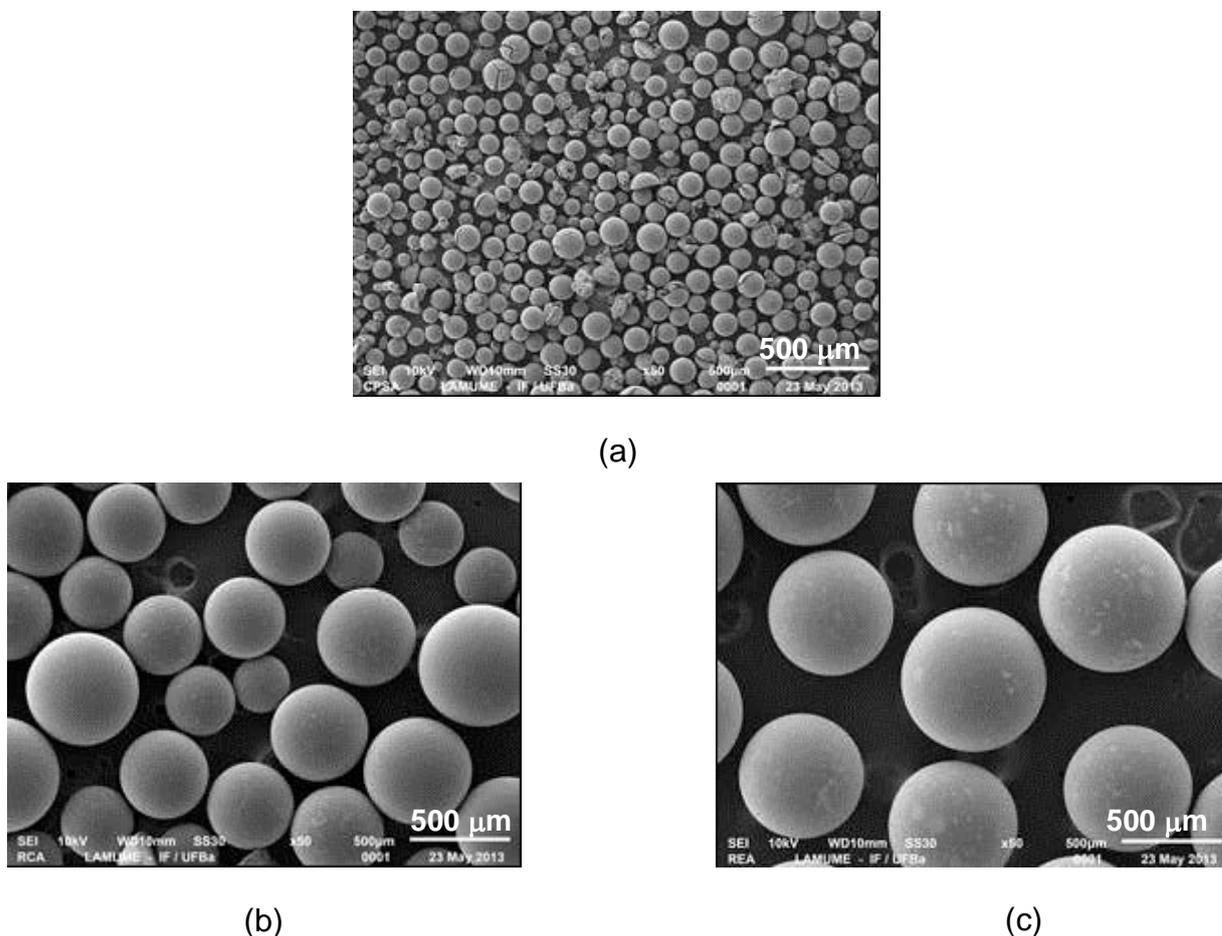


Figura 4.29. Microscopia eletrônica de varredura da amostra do carvão polimérico (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial (b) novo (Amostra NCA) e (c) exaurido (Amostras ECA), após a ativação.

Nota-se que as amostras apresentam perfis semelhantes, com a presença de uma banda larga e intensa centrada em 3439 cm^{-1} (Amostra SCA), 3430 cm^{-1} (Amostra NCA) ou em 3445 cm^{-1} (Amostra ECA) correspondentes às vibrações de estiramento das ligações O-H de grupos fenólicos e/ou grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$), este último proveniente da etapa de sulfonação dos copolímeros (OLIVEIRA, A.J.B *et al.*, 2005; REZENDE *et al.*, 2005; BANDOSZ e ANIA, 2006; SILVERSTEIN *et al.*, 2007). A banda centrada em 2934 cm^{-1} (Amostra SCA), 2917 cm^{-1} (Amostra NCA) ou em

2949 cm^{-1} (Amostra ECA) pode ser associada ao estiramento da ligação C-H de grupos CH_2 . Por outro lado, a banda característica de estiramento vibracional da ligação C=C de grupos quinônicos foi observada em 1645 cm^{-1} (Amostra SCA), 1610

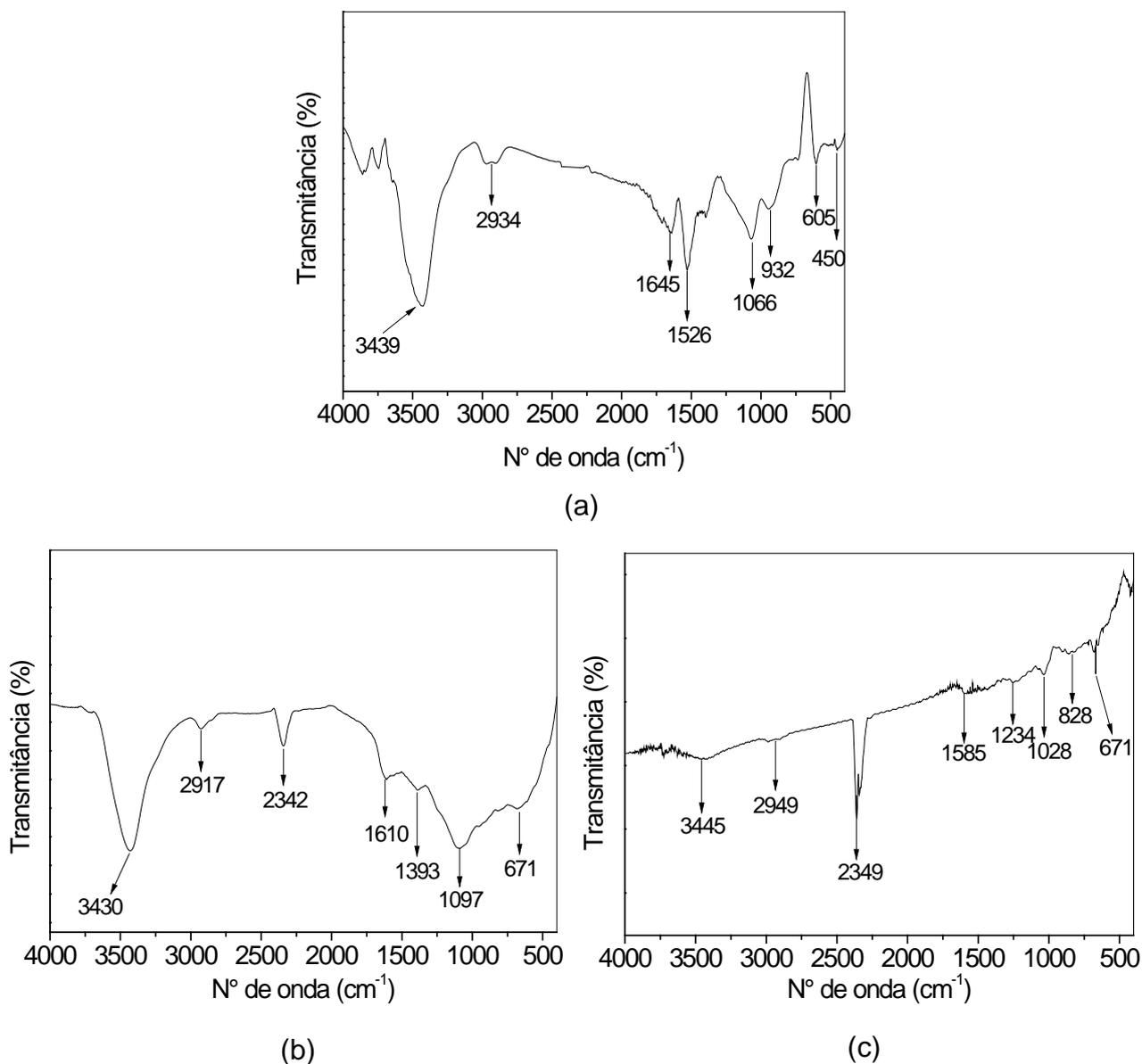


Figura 4.30. Espectros de FTIR do carvão polimérico (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial (b) novo (Amostra NCA) e (c) exaurido (Amostras ECA), após a ativação.

cm^{-1} (Amostra NCA) ou em 1585 cm^{-1} (Amostra ECA) (BANDOSZ e ANIA, 2006). As bandas detectadas em 1066 cm^{-1} (Amostra SCA), 1097 cm^{-1} (Amostra NCA) e em 1234 e 1028 cm^{-1} (Amostra ECA) são características do estiramento da ligação C-O do grupo éter. Foram identificadas, também, bandas centradas em 932, 605 e 450 cm^{-1} (Amostra SCA), 671 cm^{-1} (Amostra NCA) e em 828 e 671 cm^{-1} (Amostra ECA), atribuídas ao benzeno substituído e/ou à deformação angular fora do plano do anel

(SILVERSTEIN *et al.*, 2007). Os espectros das Amostras SCA e NCA apresentaram bandas com vibração em 1526 cm^{-1} (Amostra SC) e 1393 cm^{-1} (Amostra NC) que podem ser associadas à presença de grupos carbonato (BANDOSZ e ANIA, 2006). A banda em 2342 cm^{-1} (Amostra NCA) ou em 2349 cm^{-1} (Amostra ECA) é referente às vibrações da molécula de dióxido de carbono proveniente do ar atmosférico. Dessa forma, pode-se concluir que o processo de ativação não alterou a natureza dos grupos oxigenados e sulfônicos presentes na superfície dos carvões poliméricos.

4.1.4.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos carvões poliméricos ativados, obtidos a partir de diferentes amostras de copolímeros estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), estão apresentados na Figura 4.31. As curvas apresentaram perfis semelhantes, com duas bandas em aproximadamente 1330 e 1585 cm^{-1} , atribuídas às bandas D e G, respectivamente, que são características de materiais carbonáceos.

Analisando-se a relação entre as intensidades das bandas D e G, verifica-se que a Amostra SCA apresentou o valor mais elevado (0,84) enquanto a Amostra ECA apresentou o valor mais baixo (0,78) e a Amostra NCA mostrou um comportamento intermediário (0,82). Comparando-se os valores de I_D/I_G e os perfis dos espectros Raman das amostras ativadas com aqueles das amostras calcinadas e carbonizadas, pode-se concluir que o processo de ativação alterou as estruturas do polímeros, conferindo-os uma maior desorganização estrutural. Analisando-se a largura da banda D, pode-se esperar que tenha ocorrido contribuições exógenas, tais como a presença de heteroátomos na estrutura dos sólidos (GONÇALVES *et al.*, 2009), contribuindo para o alargamento da banda e a incorporação de defeitos dos sólidos.

4.1.5 Amostras dos carvões poliméricos funcionalizados

Após a ativação, as diferentes amostras dos copolímeros de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido) foram resfriadas até à temperatura

ambiente e funcionalizadas, com uma mistura gasosa 5% em volume de oxigênio em 800 °C, dando origem às amostras de carvões poliméricos funcionalizados.

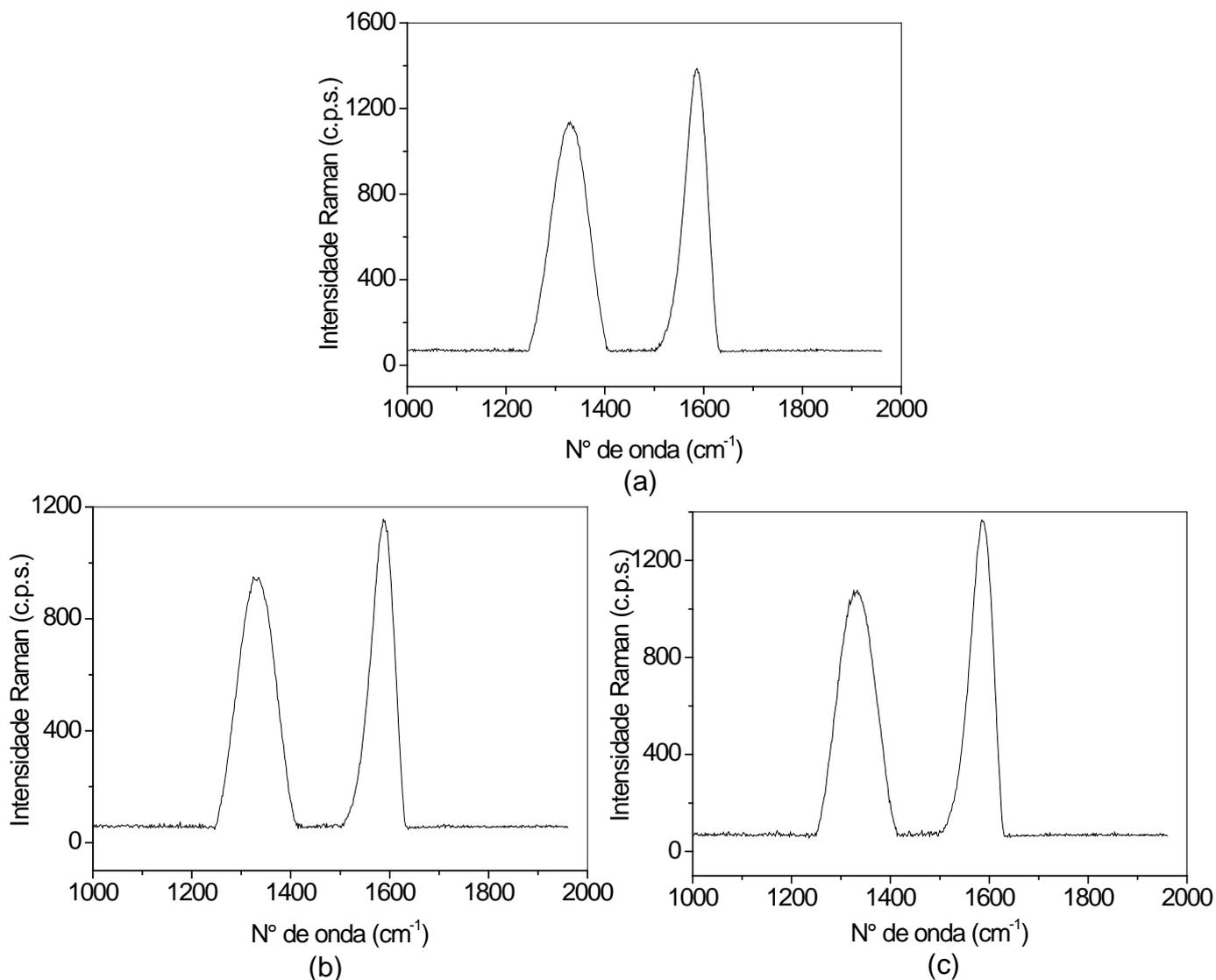


Figura 4.31. Espectros Raman do carvão polimérico (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCA) e comercial (b) novo (Amostra NCA) e (c) exaurido (Amostras ECA), após a ativação.

4.1.5.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial

As curvas de termogravimetria (TG) dos carvões copolímeros ativados, obtidos a partir de diferentes amostras do copolímero estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), após a funcionalização, estão apresentadas na Figura 4.31. A Tabela 4.9 mostra a perda de massa total e a massa residual das amostras,

obtidas a partir das curvas de termogravimetria. Pode-se observar que, em todos os casos, houve uma perda de massa abaixo de 98 °C, típica de perda de água e de outras substâncias voláteis adsorvidos nos sólidos. Em seguida, os materiais apresentaram uma região em que não houve perda de massa. Nas Amostras SCF e NCF, essa região foi praticamente a mesma (76 a 603 °C e 79 a 607 °C, respectivamente), indicando que essas amostras são estáveis em um amplo intervalo de temperatura. Por outro lado, a Amostra ECF mostrou uma região de estabilidade menor, na faixa de 98 a 462 °C. Acima desses valores, observa-se uma perda de massa contínua até 1000 °C, relacionada à degradação da matriz carbonácea e à decomposição dos grupos funcionais superficiais; este último evento ocorre tipicamente na faixa de 700 e 900 °C (HOLTZ *et al.*, 2008a; XIONG *et al.*, 2010). Avaliando a perda de massa total durante o experimento, observa-se que o carvão polimérico ativado preparado a partir do copolímero comercial novo (Amostra NCF) apresentou o valor mais baixo (25,9%), enquanto aquele obtido a partir do copolímero sintetizado (Amostra SCF) mostrou a maior perda de massa (48,6%). O carvão funcionalizado preparado a partir do copolímero sintetizado em laboratório (Amostra SCF) apresentou um comportamento intermediário, com perda de massa de 49%. Esse comportamento indica que o sólido obtido a partir do copolímero comercial (Amostra NCF) apresenta maior resistência ao processo de pirólise e reestruturação das cadeias poliméricas, bem como à decomposição dos grupos funcionais (KOCIRIK *et al.*, 2001; OLIVEIRA, S.B. *et al.*, 2005), seguida das Amostras SCF e ECF.

Os perfis de análise térmica diferencial das amostras dos carvões poliméricos funcionalizados estão apresentados na Figura 4.32. Todas as curvas apresentaram um pico endotérmico em temperaturas abaixo de 107 °C, que está relacionado à saída de água e outras substâncias voláteis adsorvidos nos sólidos. No caso das curvas do carvão obtido a partir do copolímero preparado em laboratório (Amostra SCF) e daquele obtido a partir do copolímero comercial (Amostra NCF), nota-se uma região de estabilidade no intervalo de 94 a 479 °C e 95 a 413 °C, respectivamente, em concordância com os resultados de termogravimetria. Entretanto, a Amostra ECF não apresenta região de estabilidade nesta faixa de temperatura (107 a 391 °C). Acima desses valores, observa-se um pico exotérmico relacionado com a decomposição do carvão e a dos grupos funcionais superficiais (OLIVEIRA, 2007;

HOLTZ *et al.*, 2008a). Em comparação com as amostras ativadas (Figura 4.25), os perfis são semelhantes, porém com as temperaturas deslocadas para valores inferiores, indicando que a etapa de funcionalização alterou a estabilidade das amostras, conduzindo a materiais menos resistentes à decomposição do carvão e dos grupos funcionais superficiais.

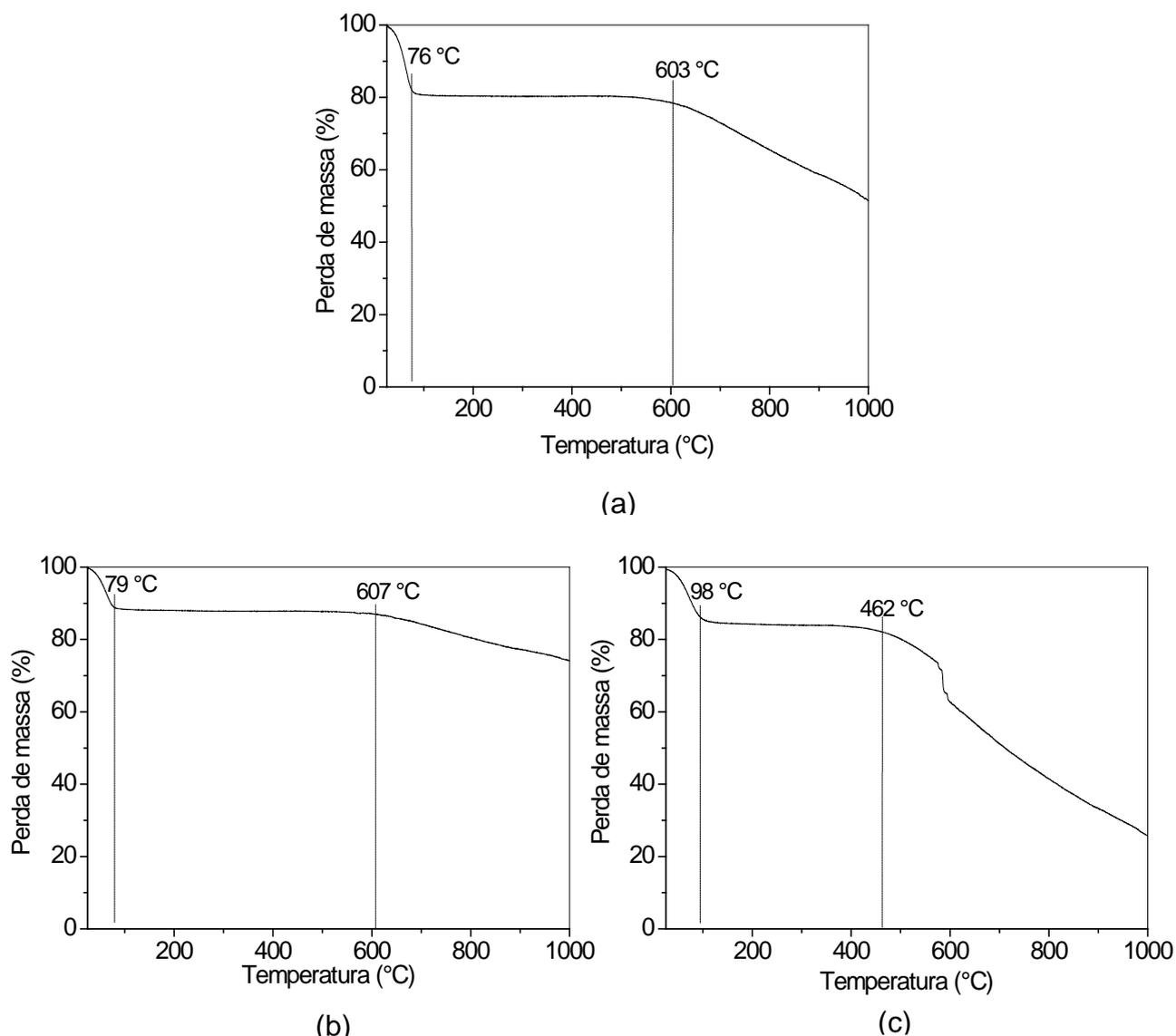


Figura 4.32. Curvas de termogravimetria do carvão polimérico ativado (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial (b) novo (Amostra NCF) e (c) exaurido (Amostras ECF), após a funcionalização.

Tabela 4.9. Perdas de massa das amostras dos carvões funcionalizados obtidos a partir de estireno-divinilbenzeno sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial novo (Amostra NCF) e exaurido (Amostra ECF), determinadas por TG.

Amostra	Perda de massa total (%)	Massa residual (%)
---------	--------------------------	--------------------

SCF	48,6	51,4
NCF	25,9	74,1
ECF	43,6	56,4

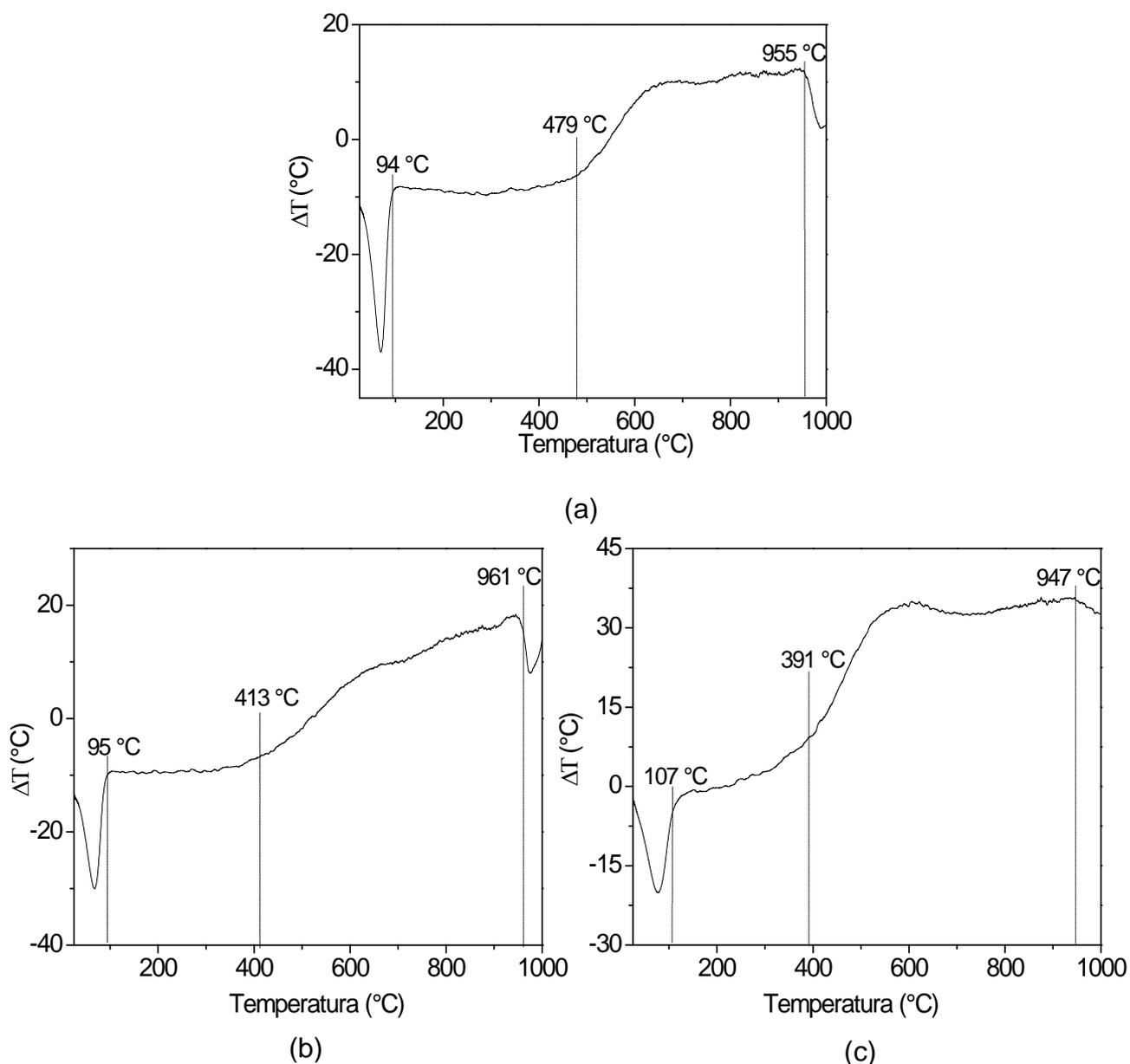


Figura 4.33. Curvas de análise térmica diferencial do carvão polimérico ativado (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial (b) novo (Amostra NCF) e (c) exaurido (Amostras ECF), após a funcionalização.

4.1.5.2 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos carvões copolímeros ativados preparados a partir de diferentes amostras do copolímero estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), após a funcionalização, estão apresentadas na Figura 4.33. Nota-se que os perfis são similares àqueles das amostras carbonizadas e ativadas, com a presença de dois halos amorfos, em aproximadamente $2\theta = 24^\circ$ e 43° , que podem ser relacionados (Ficha JCPDS 75-1621) ao carbono gráfico. Verifica-se que, independente do material de partida, os perfis de difração são similares entre si e aos carvões ativados não funcionalizados (Figura 4.26).

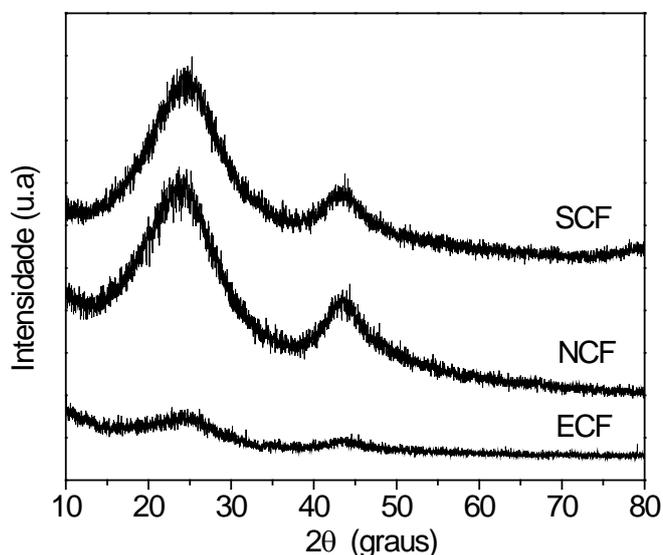


Figura 4.34. Difratograma de raios X das amostras do carvão polimérico sintetizado ativado em laboratório (Amostra SCF) e comercial novo (Amostra NCF) e exaurido (Amostras ECF), após a funcionalização.

4.1.5.3 Medida da área superficial específica e porosidade

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, em função da pressão relativa do gás, dos carvões funcionalizados obtidos a partir de diferentes amostras do copolímero de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido) estão apresentadas na Figura 4.34. Observa-se que, independente do material de partida do copolímero, foram obtidas isotermas similares, com perfis intermediários entre os tipos II e IV, características de sólidos macroporosos contendo mesoporos. Observa-

se, ainda, um laço de histerese, do tipo H1, com o ramo de dessorção acima da curva de adsorção, indicativo da presença de mesoporos.

Pode-se verificar que todas as curvas dos materiais ativados apresentaram uma região de microporos, além de meso e macroporos. Comparando as Figuras 4.35 e 4.27, conclui-se que o processo de funcionalização favoreceu a formação de microporos nos carvões poliméricos.

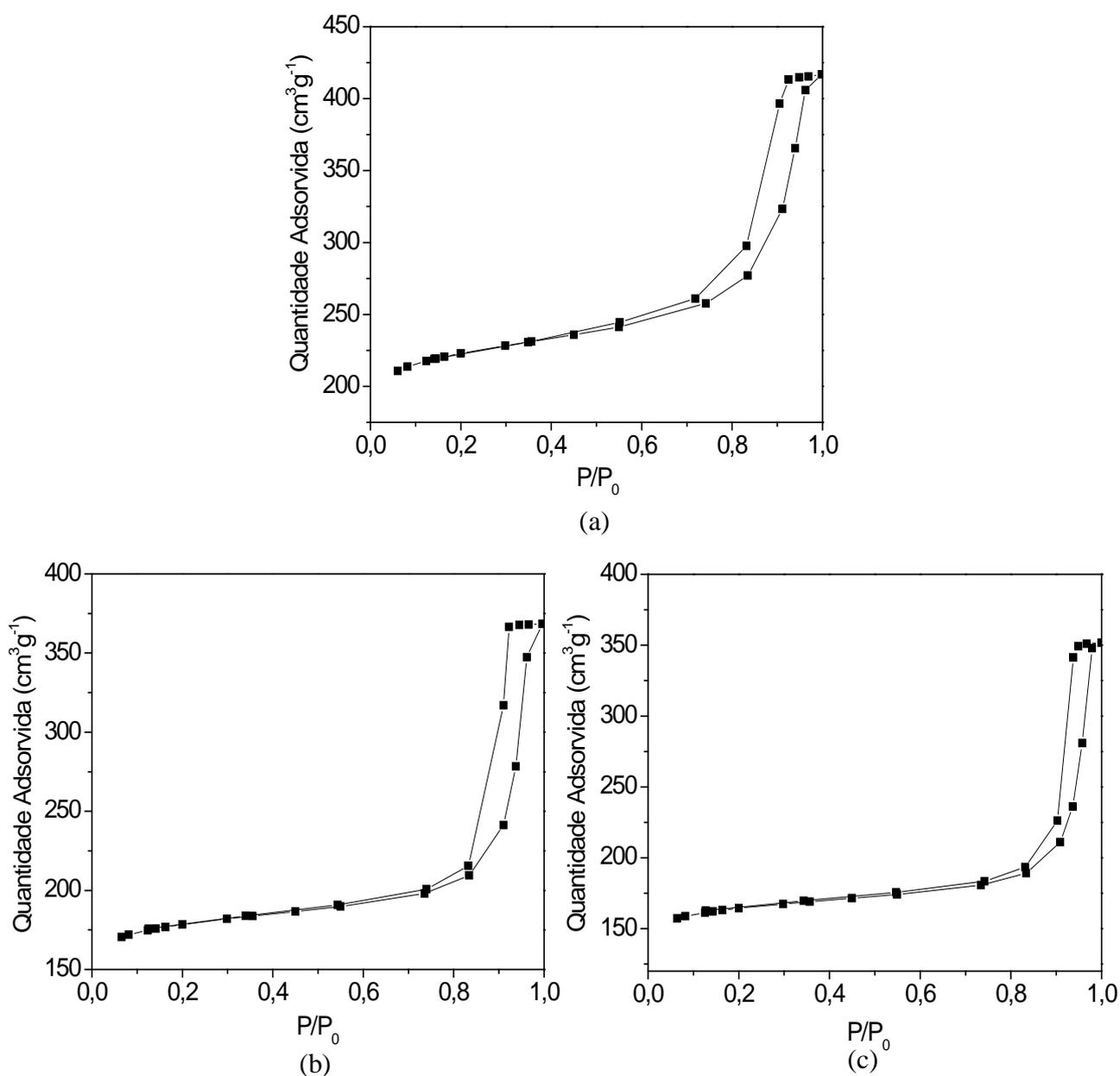
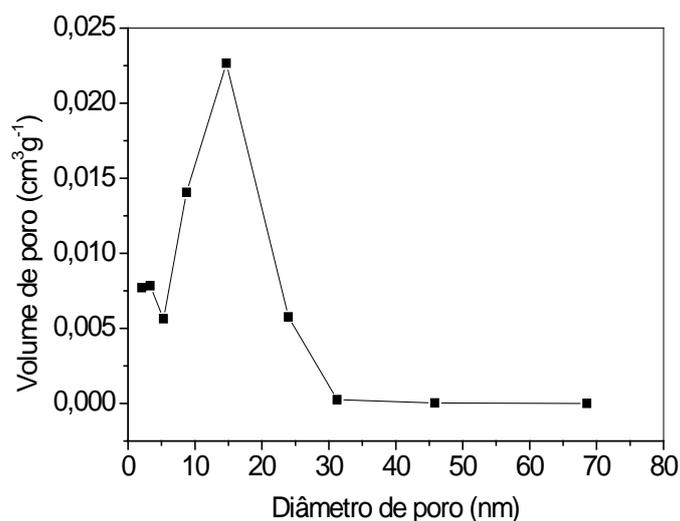
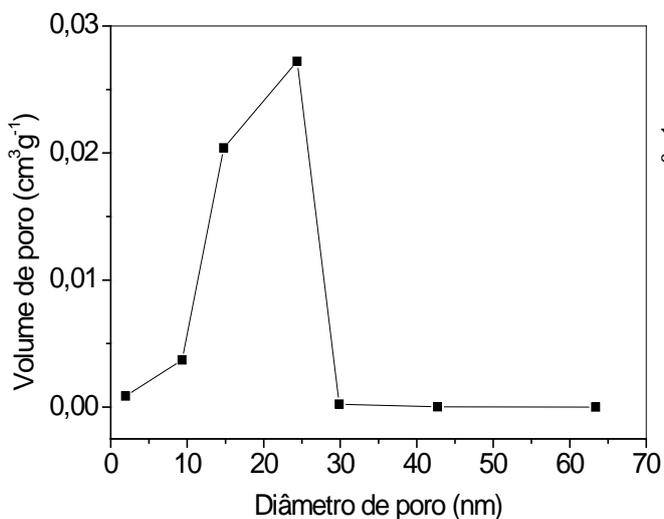


Figura 4.35. Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do carvão polimérico ativado (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial (b) novo (Amostra NCF) e (c) exaurido (Amostras ECF), após a funcionalização.

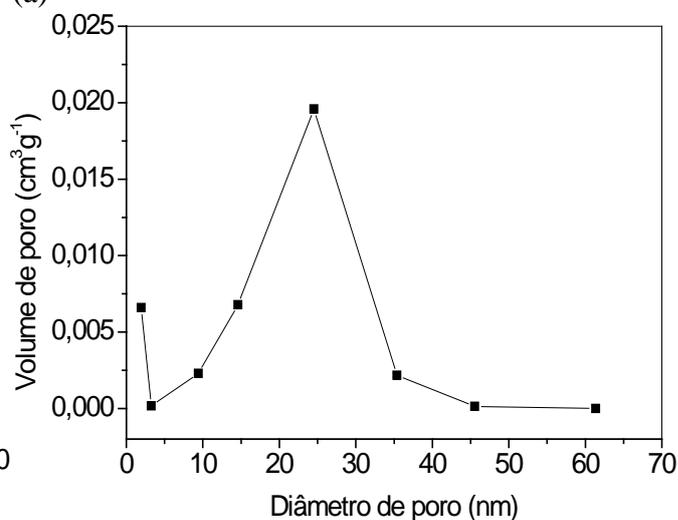
A partir das curvas de distribuição dos diâmetros de poros dos carvões funcionalizados (Figura 4.35), pode-se observar que o sólido obtido a partir do copolímero preparado em laboratório (Amostra SCF) apresentou uma faixa de distribuição de poros entre 2 e 45 nm, com um máximo em 15 nm. Por outro lado, os demais carvões funcionalizado obtidos a partir do copolímero comercial novo e exaurido mostraram distribuições entre 9 e 42 nm, com um máximo em 24 nm (Amostra NCF) e entre 3 e 45 nm, com um máximo em 23 nm (Amostra ECF). Comparando esses resultados com aqueles das amostras dos carvões ativados (Figura 4.27), pode-se concluir que não houve alteração significativa nos perfis de distribuição de poros, devido à funcionalização.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.36. Distribuição do tamanho de poros do carvão polimérico ativado (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial (b) novo (Amostra NCF) e (c) exaurido (Amostras ECF), após a funcionalização.

A Tabela 4.10 apresenta as propriedades texturais dos diferentes carvões poliméricos funcionalizados. Pode-se notar que todas as amostras apresentaram altos valores de área superficial específica, sendo o valor mais elevado apresentado pelo material obtido a partir do copolímero preparado em laboratório. O valor mais baixo foi mostrado pelo sólido obtido com o copolímero comercial exaurido. As áreas superficiais específicas, as áreas de microporos e os volumes de micro e mesoporos foram mais elevados que seus materiais correspondentes ativados, indicando que, na etapa de aquecimento, que sucede a funcionalização, ocorreram transformações no sólido que geraram a formação de microporos. Dessa forma observa-se que, ao longo dos tratamentos térmicos (calcinação, carbonização, ativação e funcionalização), a porosidade dos sólidos vai sendo gradativamente desenvolvida, em uma extensão que depende da origem do copolímero empregado como material de partida. As amostras que apresentaram os valores mais elevados de área superficial específica foram as amostras funcionalizadas, na ordem SCF > NCF > ECF.

Amostras	Sg (m ² g ⁻¹)	Sg _{micro} (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ g ⁻¹)
SCF	753	580	0,269	0,356	0,358
NCF	601	480	0,223	0,325	0,332
ECF	553	462	0,214	0,311	0,320

Tabela 4.10. Propriedades texturais do carvão funcionalizado do copolímero sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial novo (Amostra NCF) e exaurido (Amostras ECF).

4.1.5.4 Microscopia eletrônica de varredura

A micrografia eletrônica de varredura do carvão polimérico funcionalizado, obtido a partir do copolímero sintetizado em laboratório, está apresentada na Figura 4.36. Pode-se observar uma morfologia semelhante àquela do carvão ativado, com forma esférica, heterogeneidade de tamanho e com algumas esferas fraturadas e rompidas, como consequência das condições de síntese. Desta forma, pode-se

concluir que o procedimento de funcionalização, assim como as etapas anteriores de carbonização e ativação, não alterou a morfologia do sólido.

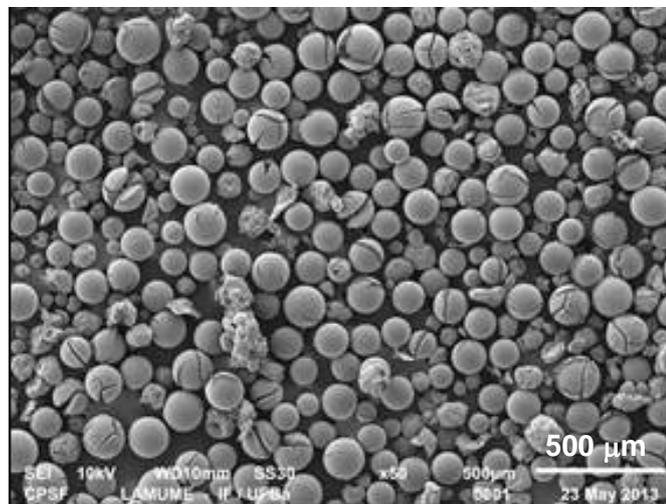


Figura 4.37. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do carvão polimérico funcionalizado do copolímero sintetizado em laboratório (Amostra SCF).

4.1.5.5 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos carvões funcionalizados obtidos com diferentes amostras do copolímero estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido) estão apresentados na Figura 4.37. Observando os espectros, verifica-se que todos eles apresentaram uma banda larga centrada em 3451 cm^{-1} (Amostra SCF), 3427 cm^{-1} (Amostra NCF) e em 3438 cm^{-1} (Amostra ECF), correspondente às vibrações de estiramento das ligações O-H de grupos fenólicos (BANDOSZ e ANIA, 2006). Por outro lado, a banda centrada em 2941 cm^{-1} (Amostra SCF), 2921 cm^{-1} (Amostra NCF) e em 2945 cm^{-1} (Amostra ECF) é associada ao estiramento da ligação C-H de grupos CH_2 . Nota-se, ainda, bandas relacionadas à presença de grupos carbonato em 1523 cm^{-1} (Amostra SCF), 1530 e 1394 cm^{-1} (Amostra NCF) e em 1435 cm^{-1} (Amostra ECF) (BANDOSZ e ANIA, 2006). As bandas observadas em 1056 cm^{-1} (Amostra SCF), 1035 cm^{-1} (Amostra NCF) e 1241 e 1035 cm^{-1} (Amostra ECF) são características do estiramento da ligação C-O do grupo éter. Foram identificadas, também, bandas centradas em 595 e 443 cm^{-1} (Amostra SCF), 890 e 615 cm^{-1} (Amostra NCF) e em 849 e 671 cm^{-1}

(Amostra ECF) atribuídas ao benzeno substituído e referentes à deformação angular fora do plano do anel (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

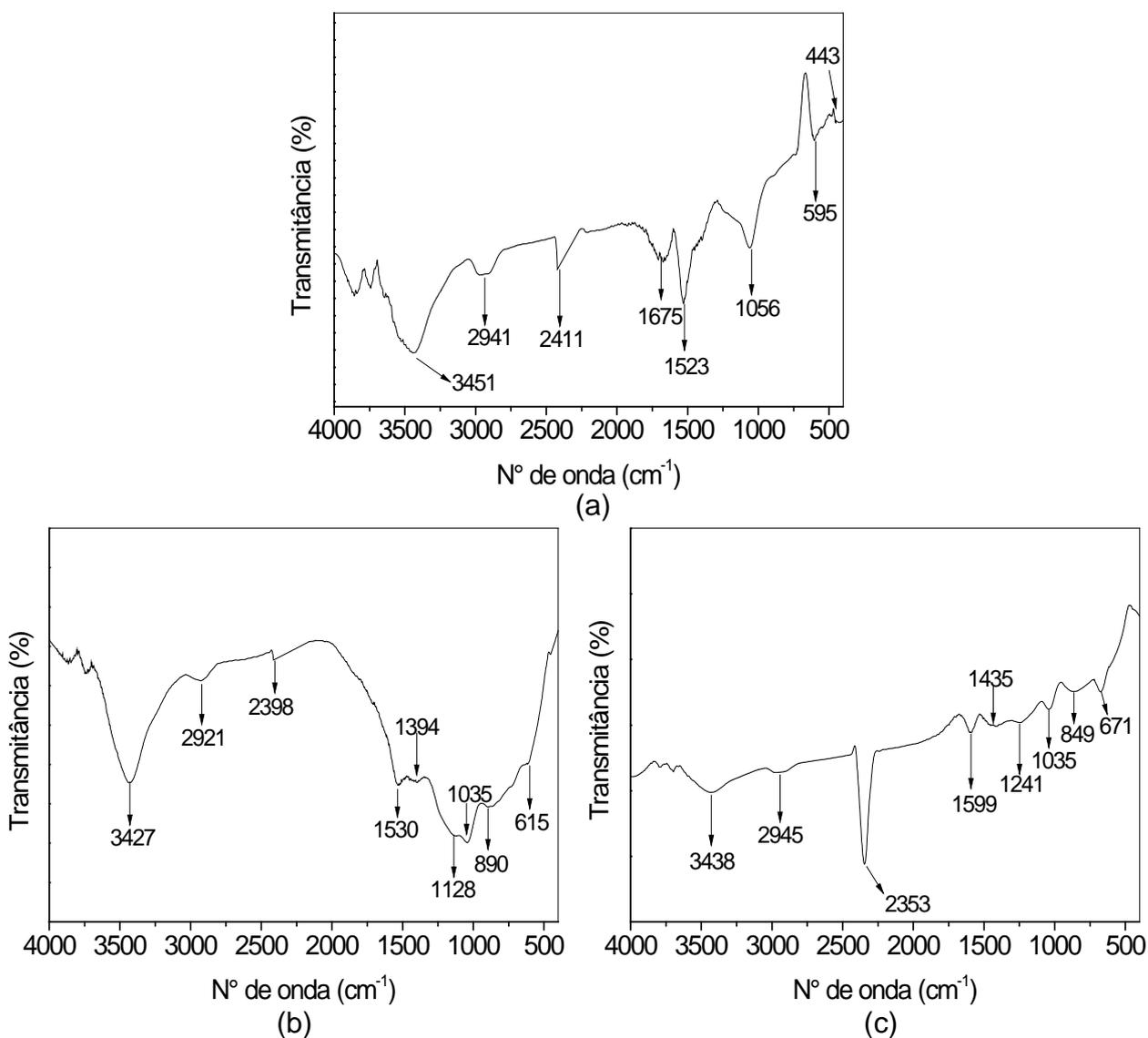


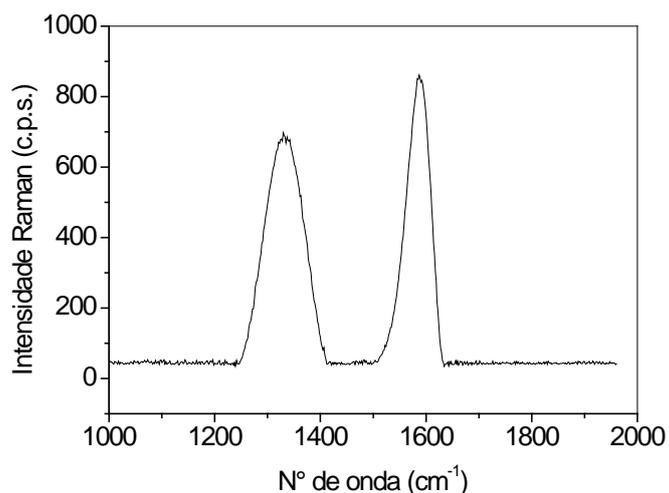
Figura 4.38. Espectros de FTIR dos carvões funcionalizados obtidos a partir de diferentes amostras de oopolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial (b) novo (Amostra NCF) e (c) exaurido (Amostras ECF), após a funcionalização.

As Amostras SCF e ECF apresentaram, também, uma banda em 1675 cm⁻¹ (Amostra SCF) e em 1599 cm⁻¹ (Amostra ECF), característica de estiramento vibracional da ligação C=C de grupos quinônicos (BANDOSZ e ANIA, 2006). Por sua vez, a Amostra NCF apresentou uma banda em aproximadamente 1128 cm⁻¹, relacionada ao grupo carboxílico. A banda em 2411 cm⁻¹ (Amostra SCF), 2398 cm⁻¹

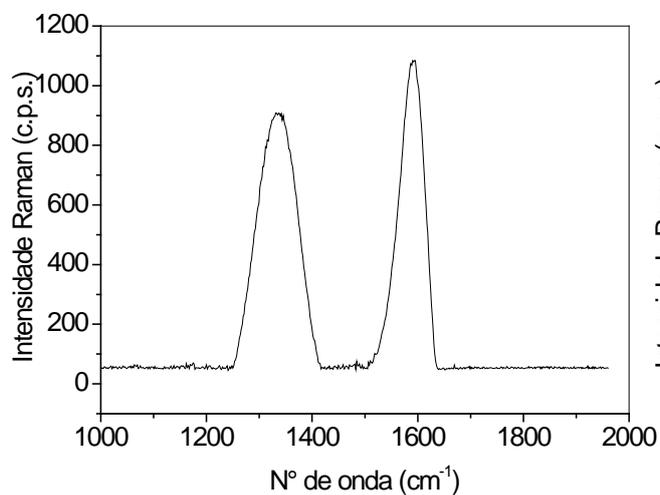
(Amostra NCF) e em 2353 cm^{-1} (Amostra ECF) refere-se às vibrações da molécula de dióxido de carbono proveniente do ar atmosférico.

4.1.5.6 Espectroscopia Raman

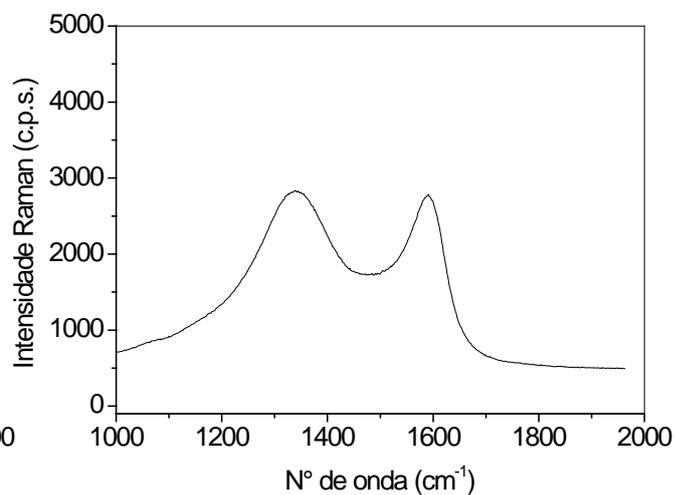
Os espectros Raman dos carvões funcionalizados, obtidos a partir de diferentes amostras do copolímero de estireno-divinilbenzeno (sintetizado, novo e exaurido), estão apresentados na Figura 4.39. As curvas apresentaram perfis semelhantes, com exceção do sólido obtido a partir do copolímero exaurido comercial (Amostra ECF), que apresentou os picos mais largos e menos intensos. Em todos os casos, foram observados dois picos com máximos em aproximadamente 1335 e 1590 cm^{-1} , atribuídos às bandas D e G, respectivamente, características de materiais carbonáceos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.39. Espectros Raman do carvão polimérico ativado obtido a partir do copolímero (a) sintetizado em laboratório (Amostra SCF) e comercial (b) novo (Amostra NCF) e (c) exaurido (Amostras ECF), após a funcionalização.

Analisando-se a relação entre as intensidades das bandas D e G, verificou-se que a Amostra ECF apresentou a maior relação de 0,96 e a amostra NCF apresentou o menor valor, 0,84. Por outro lado a amostra SCF apresentou um comportamento intermediário nessa relação (0,90). Comparando-se os valores de I_D/I_G e os perfis dos espectros Raman das amostras funcionalizadas com aquelas ativadas, pode-se concluir que a funcionalização alterou as estruturas dos sólidos, conferindo-os uma maior desordem estrutural. Avaliando-se a largura da banda D, pode-se esperar que tenha ocorrido contribuições exógenas, tais como a presença de heteroátomos na estrutura dos sólidos (GONÇALVES *et al.*, 2009), contribuindo para o alargamento da banda e a incorporação de defeitos dos sólidos.

4.2. CARVÕES ATIVADOS OBTIDOS A PARTIR DO MESOCARPO DO COCO VERDE

Nesta etapa do trabalho, foram preparados carvões ativados obtidos a partir do mesocarpo do coco verde, utilizando ativação física com vapor d'água em diferentes temperaturas.

4.2.1 Carvões Mesocarpo Coco Verde Ativado

4.2.1.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial

As curvas de termogravimetria (TG) dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde, carbonizados/ativados a 600 e 800 °C estão apresentados na Figura 4.40. A Tabela 4.11 mostra a perda de massa total e a massa residual obtida nos experimentos de termogravimetria. As amostras apresentaram uma perda de massa em temperaturas inferiores a 94 °C, relacionada à saída de água e de outros materiais fisicamente adsorvidos nos sólidos. A partir

dessa temperatura, as curvas apresentaram uma região de estabilidade, cuja extensão variou de acordo com a temperatura de preparação da amostra, sendo mais extensa (79 a 380 °C) no caso do carvão ativado a 600 °C (Amostra C600), indicando que esse material é mais estável que aquele ativado a 800 °C (Amostra C800), que mostrou um intervalo de estabilidade de 94 a 373 °C. Em temperaturas mais altas, os sólidos apresentaram uma perda de massa em dois estágios. O primeiro, entre 380 e 617 °C (Amostra C600), pode ser atribuído à decomposição da matriz carbonácea e o segundo estágio, entre 617 e 892 °C, pode estar relacionado à decomposição dos grupos funcionais, como anidridos (~700 °C) e quinônicos (~900 °C). Em um trabalho anterior (HOLTZ *et al.*, 2008a), foi detectada a saída de dióxido e monóxido de carbono, relacionados a esses grupos funcionais, nessa faixa de temperatura. Por outro lado, a Amostra C800 apresentou uma perda de massa lenta, a partir de 373 até 928 °C, indicando que este material foi mais resistente a decomposição da matriz carbonácea e que a temperatura de carbonização mais elevada diminui a quantidade de compostos voláteis instáveis. Foi observada uma massa residual em ambos os carvões, sendo 8,45% no caso da Amostra C800 e 7,41% no caso da Amostra C600. Esses resíduos são constituídos por compostos inorgânicos (cinzas), oriundo do material de partida, confirmado nos resultados de análise química realizado por LIMA (2013) (LI *et al.*, 2008).

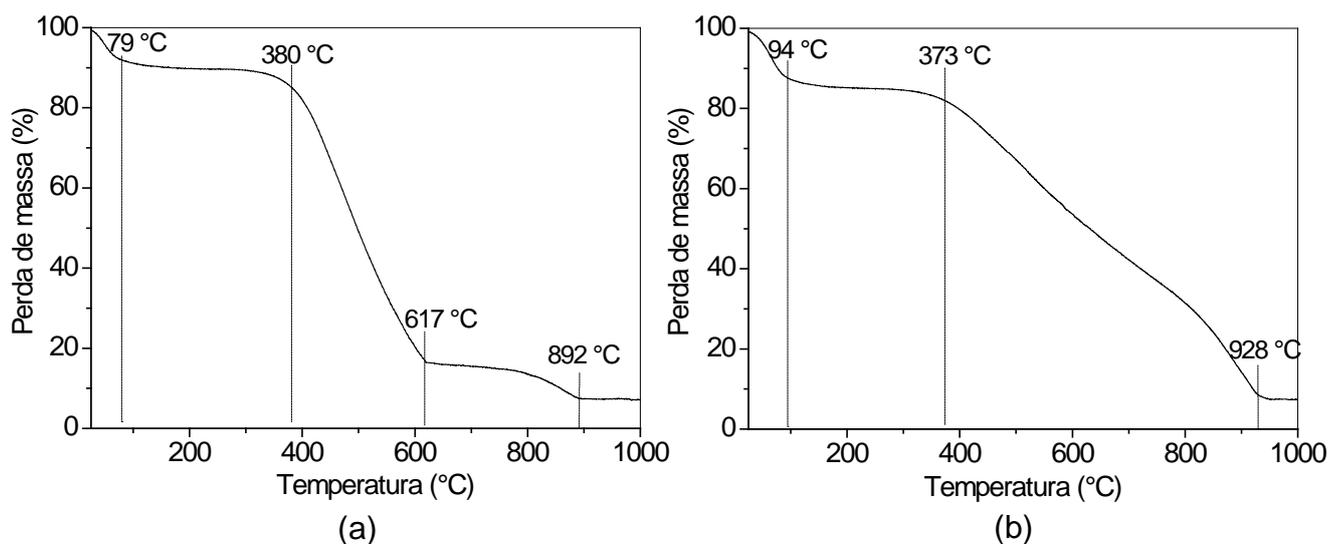


Figura 4.40. Curvas de termogravimetria dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde ativados em (a) 600 °C (Amostra C600) e (b) 800 °C (Amostra C800)

Os perfis de análise térmica diferencial dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde estão apresentados na Figura 4.41. No caso da amostra C600, a curva mostrou um pico endotérmico em temperaturas abaixo de 91 °C, relacionada à saída de substâncias voláteis e um pico exotérmico entre 322 e 627 °C, relacionados à decomposição da matriz carbonácea. A Amostra C800 também apresentou uma curva com um pico referente a este evento, porém em temperaturas entre 288 e 838 °C. Observa-se, ainda um pico largo acima de 789 °C, no temograma da Amostra C600 e entre 908 e 959 na curva da Amostra C800, ambos relacionados com a decomposição dos grupos funcionais na superfície do carvão (HOLTZ *et al.*, 2008a). Dessa forma, pode-se inferir que o aumento da temperatura na preparação dos carvões, propiciou a formação de grupos funcionais superficiais termicamente mais resistentes

Tabela 4.11. Perda de massa total e massa residual das amostras dos carvões ativados obtidos a partir do mesocarpo do coco verde em 600 °C (Amostra C600) e 800 °C (Amostra C800).

Amostra	Perda de massa total (%)	Massa Residual (%)
C600	92,6	7,41
C800	91,5	8,45

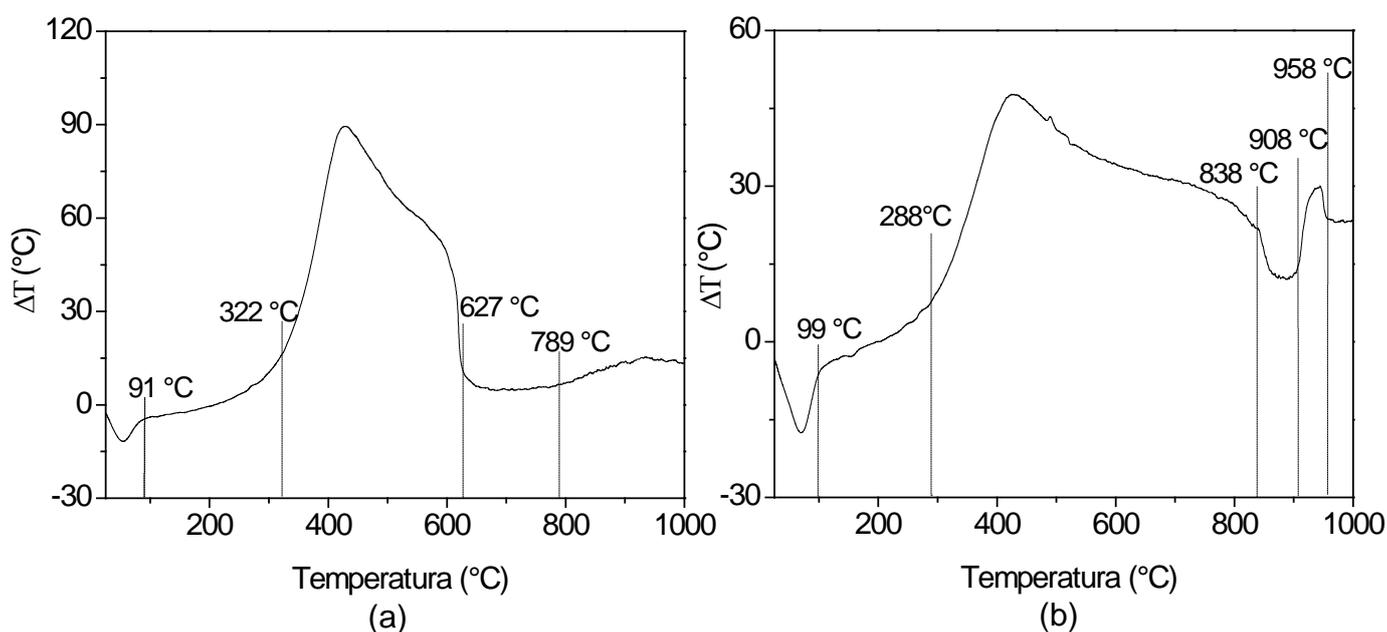


Figura 4.41. Curvas de análise térmica diferencial dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde carbonizados/ativados em (a) 600 °C (Amostra C600) e (b) 800 °C (Amostra C800).

4.2.1.2 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco são apresentados na Figura 4.42. Pode-se observar a presença de dois halos amorfos, em aproximadamente $2\theta = 24^\circ$ e 43° , que podem ser relacionados (Ficha JCPDS 75-1621) ao carbono gráfico. Independente da temperatura de carbonização, foram identificados outros picos, devido à presença de cloreto de potássio (Ficha JCPDS 75-0296), que pode ter segregado durante o processo de carbonização/ativação.

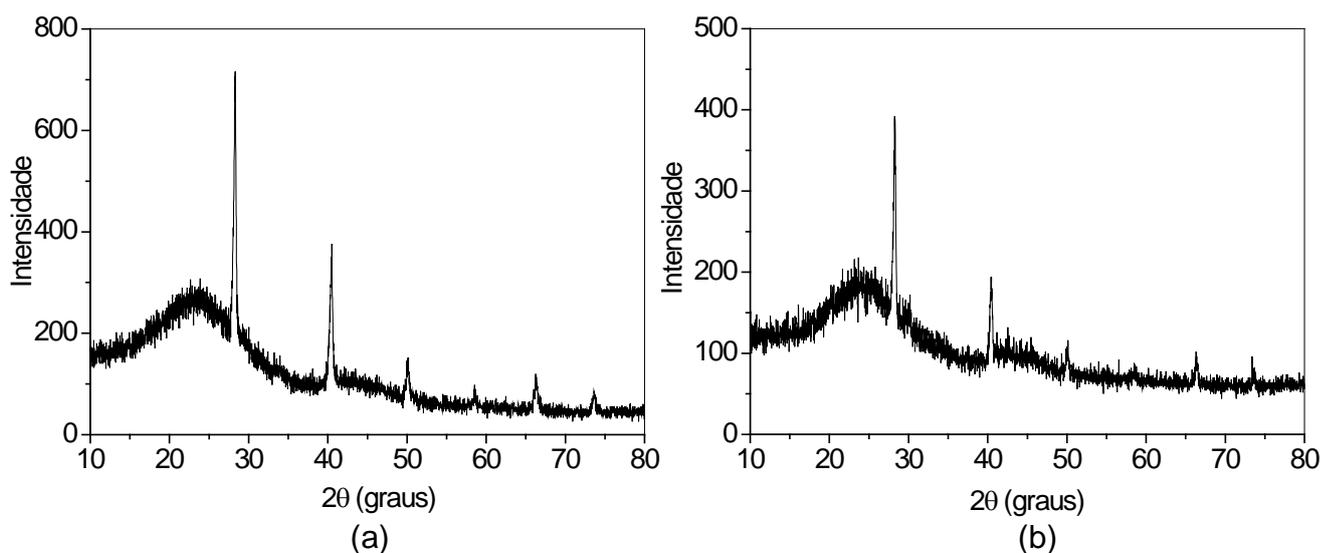


Figura 4.42. Difratograma de raios X das amostras dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde ativados em (a) 600 °C (Amostra C600) e (b) 800 °C (Amostra C800).

4.2.1.3 Medida da área superficial específica e porosidade

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, em função da pressão relativa do gás, dos carvões obtidos a partir de mesocarpo do coco verde estão apresentadas na Figura 4.43. Nota-se que as amostras apresentaram isotermas similares, com perfis intermediários entre os tipos II e IV, características de sólidos

macroporosos contendo mesoporos. Os laços de histerese observados nas isotermas são do tipo H1, com o ramo de dessorção acima da curva de adsorção, representativo de um adsorvente com uma distribuição de poros estreita e relativamente uniforme (AMGARTEN, 2006; SING *et al.*, 1982).

A partir das isotermas, pode-se verificar que as amostras apresentaram uma região de microporos, além de meso e macroporos, indicando que o processo de carbonização e ativação simultâneas favoreceu a formação de poros, uma vez que o mesocarpo carbonizado apresenta apenas $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume total de poros de $0,006 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (LIMA, 2013).

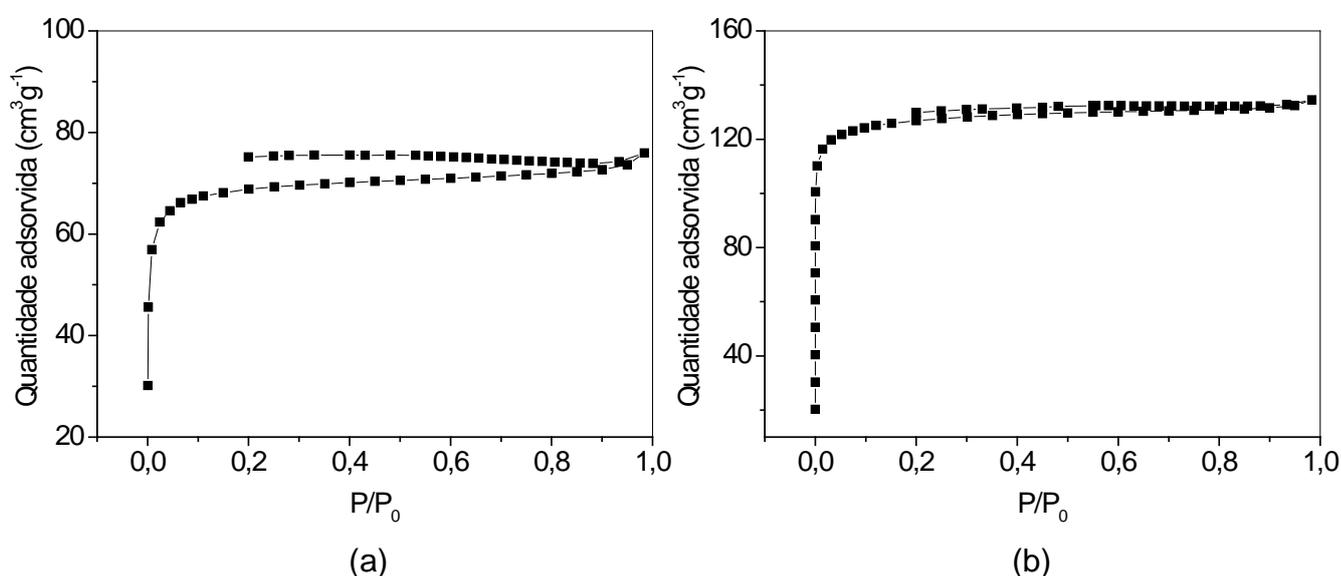


Figura 4.43. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde ativados em (a) $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Amostra C600) e (b) $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (Amostra C 800).

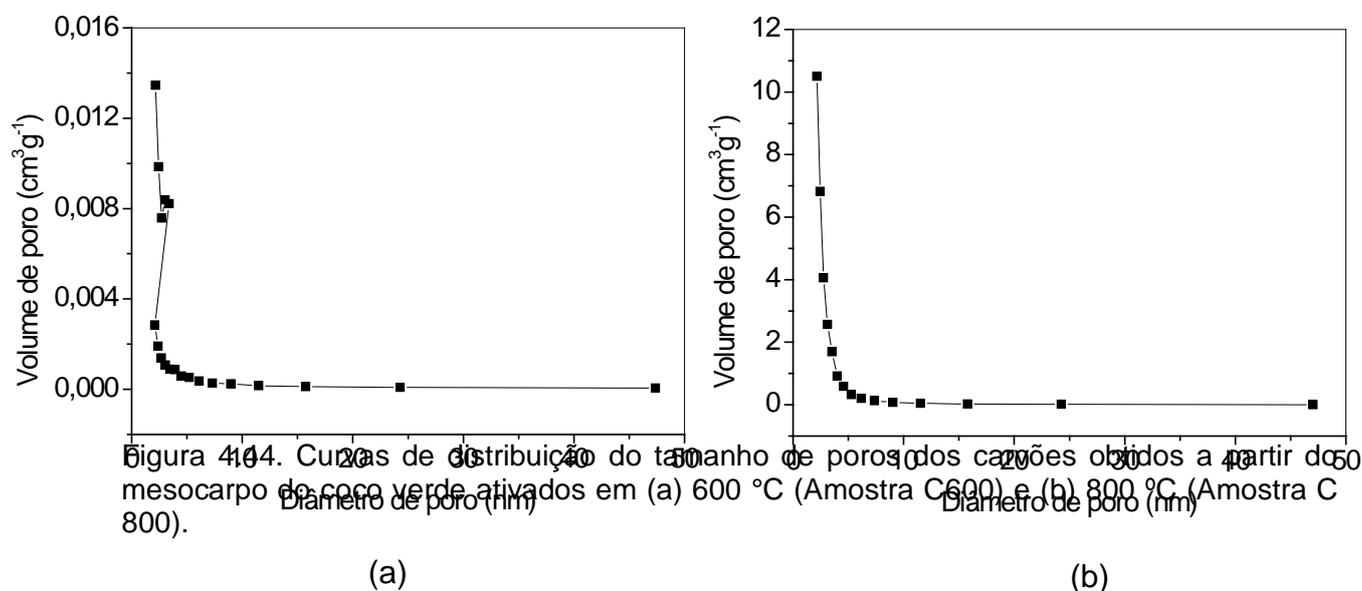
A partir das curvas de distribuição dos diâmetros de poros dos carvões (Figura 4.44), nota-se que as amostras apresentaram volume de microporos com tamanhos uniformes e de mesoporos com tamanhos variados. No caso da Amostra C600, os diâmetros dos microporos ficaram em torno de 2 nm, enquanto que os diâmetros dos mesoporos variaram entre 13 a 43 nm. Por outro lado a Amostra C800 apresentou um volume de poros com uma faixa mais ampla, com diâmetros entre 3 a 44 nm, além de macroporos com até 75 nm. O material carbonizado/ativado em temperaturas mais elevadas (Amostra C800), apresentou uma distribuição de poros mais estreita que a Amostra C600, na região de microporos.

A Tabela 4.12 apresenta as propriedades texturais dos carvões obtidos. Pode-se observar que o aumento da temperatura de carbonização/ativação com vapor d'água favoreceu a formação de microporos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a temperatura mais elevada conduz a uma estrutura mais estável termicamente que, por sua vez, promove uma lenta gaseificação, no interior da partícula, resultando na elevação da microporosidade durante a carbonização da

Amostras	Sg ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Sg _{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V _{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V _{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V _{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
C 600	234	201	0,092	0,001	0,004
C 800	438	388	0,174	0,013	0,011

biomassa (DAUD *et al.*, 2000).

Tabela 4.12. Propriedades texturais dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde ativados em (a) 600 °C (Amostra C600) e (b) 800 °C (Amostra C 800).



4.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura dos carvões obtidos estão apresentadas na Figura 4.45. A partir da análise das imagens, observa-se uma morfologia irregular com paredes em forma de escamas. Observa-se, ainda, que a temperatura de carbonização não influenciou nas propriedades morfológicas das amostras.

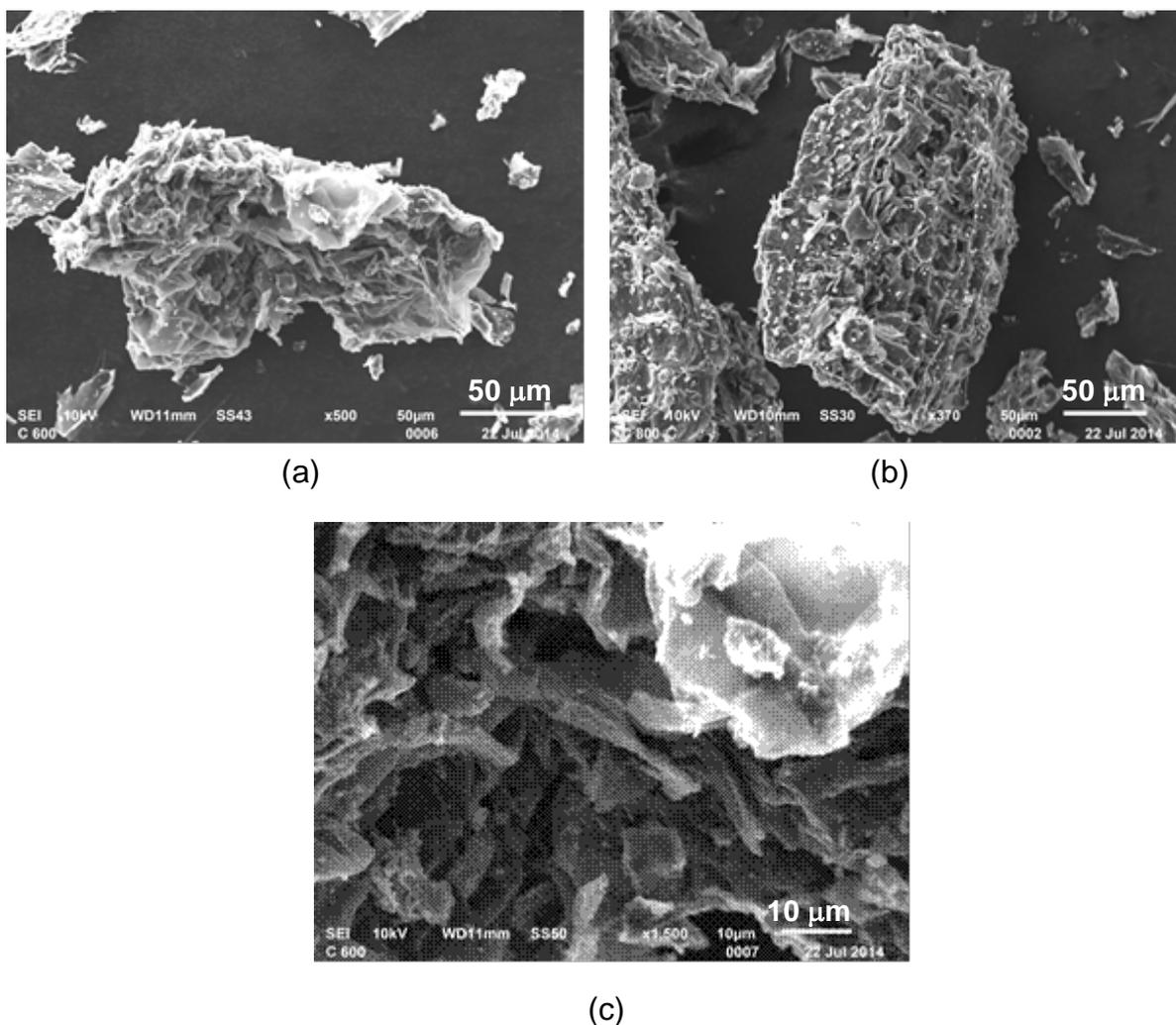


Figura 4.45. Microscopias eletrônicas de varredura das amostras dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde carbonizados/ativados em (a) 600 (Amostra C600), (b) 800 °C (Amostra C800) e (c) Amostra C600.

Durante os experimentos de microscopia eletrônica de varredura, foi realizada a análise química elementar qualitativa, através da espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX). Esta análise é realizada de forma pontual, de maneira aleatória e em diferentes regiões da amostra, obtendo-se uma média dos elementos presentes nessas regiões. Os resultados estão apresentados na Figura 4.46. Pode-

se observar que os carvões obtidos do mesocarpo do coco verde são constituídos essencialmente por carbono, oxigênio e potássio, com teores próximos, independente da temperatura de carbonização/ativação. Em um trabalho anterior (LIMA, 2013), observou-se, por essa técnica, que o mesocarpo do coco verde *in natura* era constituída por 63,04% de carbono, 30,78% de oxigênio e 3,21% potássio. Comparando esses resultados com aqueles obtidos neste trabalho, nota-se um aumento do teor desses elementos nas amostras carbonizadas/ativadas, provavelmente devido à eliminação de espécies oxigenadas, tais como monóxido e dióxido de carbono e água, durante o processo de carbonização (CHATTOPADHYAYA *et al.*, 2006).

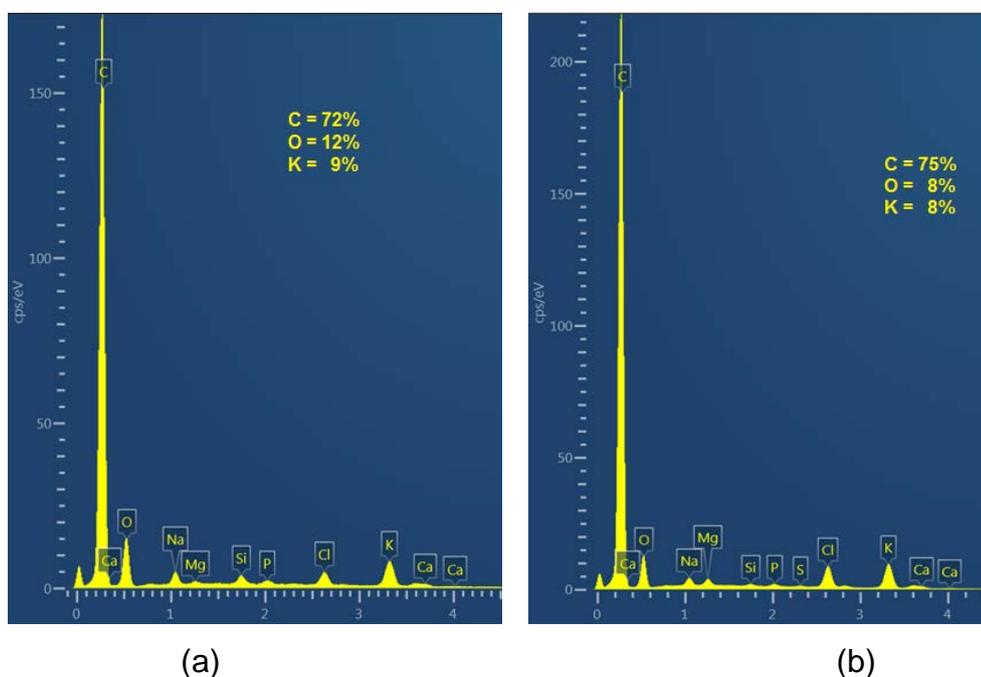


Figura 4.46. Espectros de energia dispersiva de raios X das amostras dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde carbonizados/ativados a 600 (a) e 800 °C (b).

A fim de obter a distribuição dos elementos na matriz carbonácea, foi realizado o mapeamento de uma das regiões analisadas da amostra carbonizada a 800 °C, mostrado na Figura 4.47. Foram identificados alguns pontos brancos nas micrografias das amostras, que podem estar associados com a presença de cristais de cloreto de potássio, proveniente do material precursor. Esses resultados estão em concordância com aqueles apresentados pela técnica de DRX, que identificou a presença desse composto nos difratogramas. Os demais elementos presentes: carbono, oxigênio, sódio e magnésio encontram-se bem distribuídos sobre a matriz.

4.2.1.5 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos carvões obtidos a partir de mesocarpo do coco verde, carbonizados/ativados em 600 e 800 °C, são mostrados na Figura 4.48. Nota-se que os espectros apresentaram uma banda larga

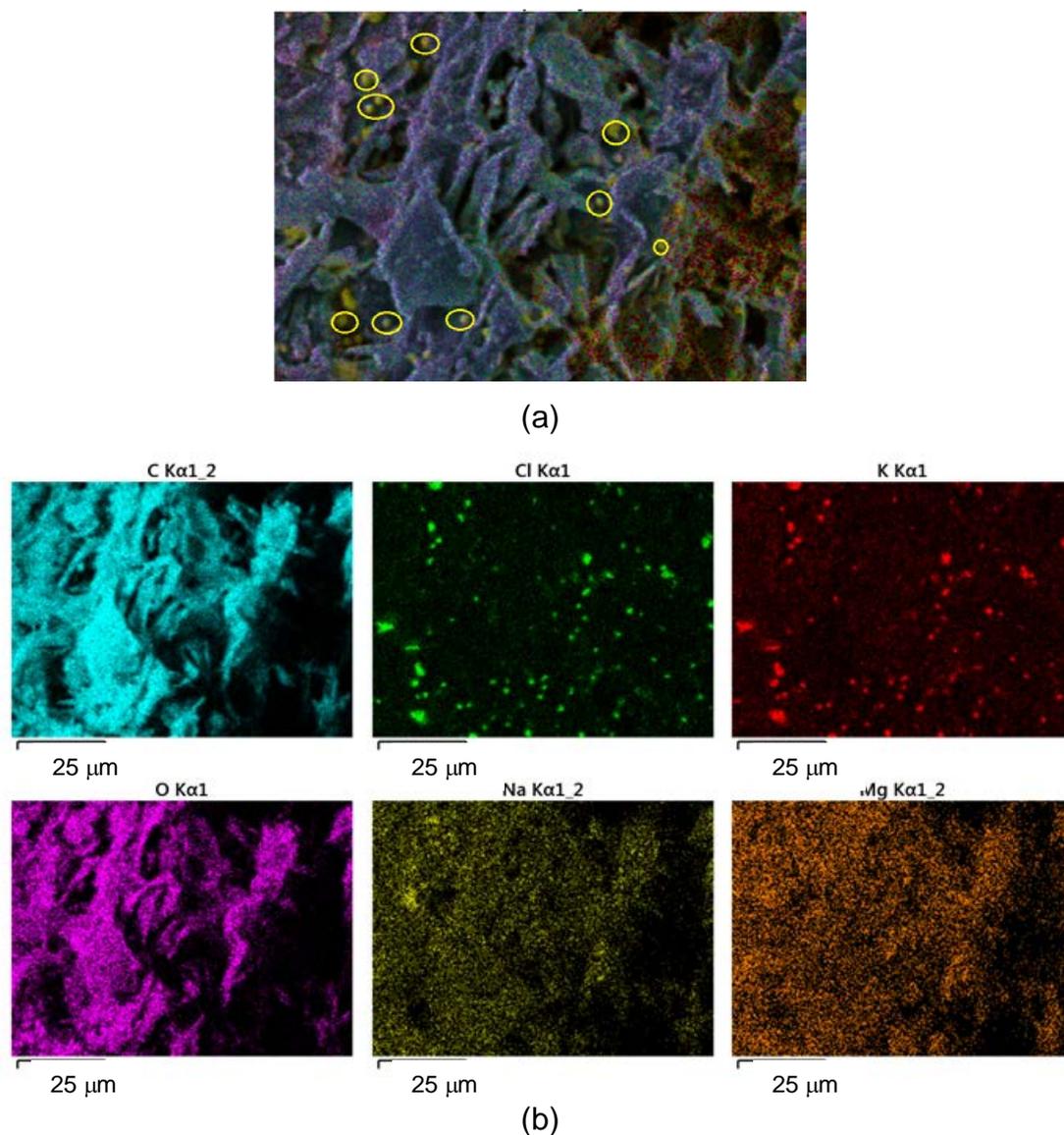


Figura 4.47. Mapeamento dos elementos, obtidos por EDS, da amostra de carvão do mesocarpo de coco carbonizado a 800 °C. (a) região analisada e (b) mapeamento por elementos: carbono, cloro, potássio, oxigênio, sódio e magnésio.

e intensa centrada em 3444 cm^{-1} (Amostra C600) ou em 3423 cm^{-1} (Amostra C800), correspondente às vibrações de estiramento das ligações O-H de grupos fenólicos (BANDOSZ e ANIA, 2006; SILVERSTEIN et al., 2007). Os espectros também

apresentaram bandas atribuídas ao estiramento da ligação C-H de grupos CH_2 em 2935 e em 1585 cm^{-1} (Amostra C600) e 1580 cm^{-1} (Amostra C800) características do alongamento da ligação C=C de grupos aromáticos, como o quinônico. A banda em 1421 cm^{-1} (Amostra C600) ou em 1434 cm^{-1} (Amostra C800) pode ser associada aos grupos carbonato (BANDOSZ e ANIA, 2006), enquanto aquela em 1035 cm^{-1} (Amostra C600) ou em 1034 cm^{-1} (Amostra C800) são características do estiramento da ligação C-O de ésteres. As absorções em 856 e 677 cm^{-1} (Amostra C600) e 868 e 679 cm^{-1} (Amostra C800) são referentes às vibrações de deformação angular fora do plano de C-H do benzeno substituído (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). A banda em 2342 cm^{-1} (Amostra C600) e 2344 cm^{-1} (C800) referem-se às vibrações da molécula de dióxido de carbono proveniente do ar atmosférico. Dessa forma, não se observam diferenças nos espectros, como consequência de diferentes temperaturas de carbonização/ativação dos carvões.

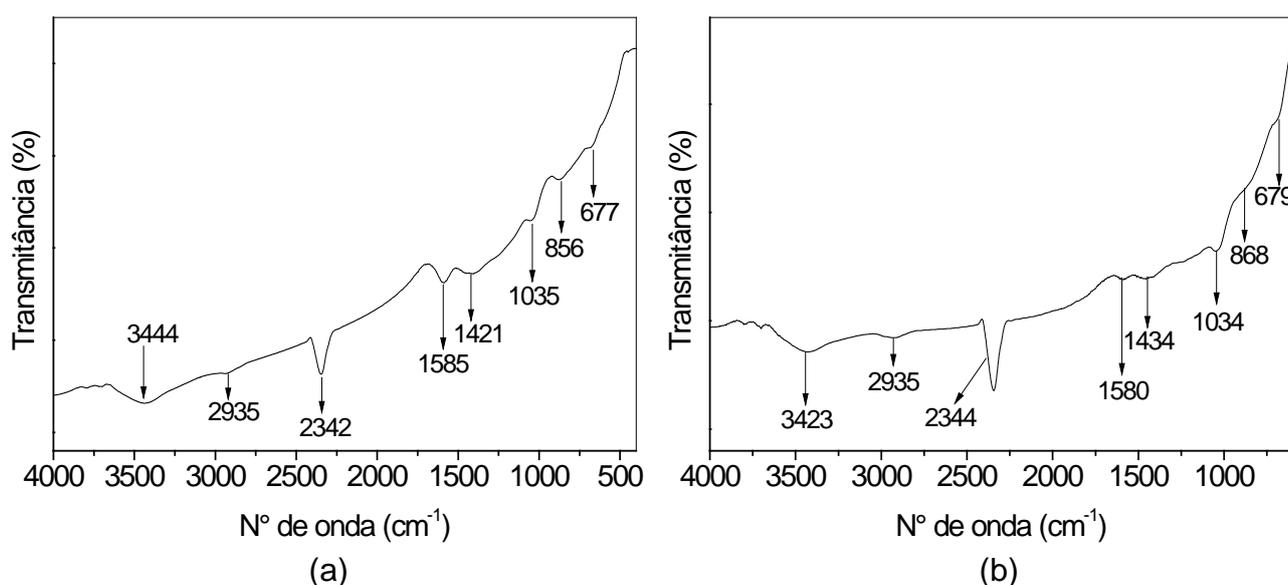


Figura 4.48. Espectros de FTIR dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde carbonizado/ativado em (a) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Amostra C600) e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Amostra C800).

4.2.1.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras dos carvões do mesocarpo do coco verde carbonizados/ativados com vapor d'água, a 600 e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ estão apresentados na Figura 4.49. As curvas apresentaram perfis semelhantes com duas bandas em

aproximadamente 1332 e 1584 cm^{-1} , denominadas de bandas D e G, respectivamente, características de materiais carbonáceos. Foram calculadas a relação entre as intensidades dessas bandas, notando-se que a Amostra C600 apresentou uma relação de 0,39, enquanto que a amostra carbonizada a temperatura mais elevada, C800, apresenta relação superior (0,62), indicando que essa amostra apresenta uma maior desordem estrutural. Analisando-se a largura da banda D, pode-se esperar que tenham ocorrido contribuições exógenas, como a presença de heteroátomos na estrutura dos sólidos, causando o alargamento da banda e a incorporação de defeitos dos sólidos (GONÇALVES *et al.*, 2009).

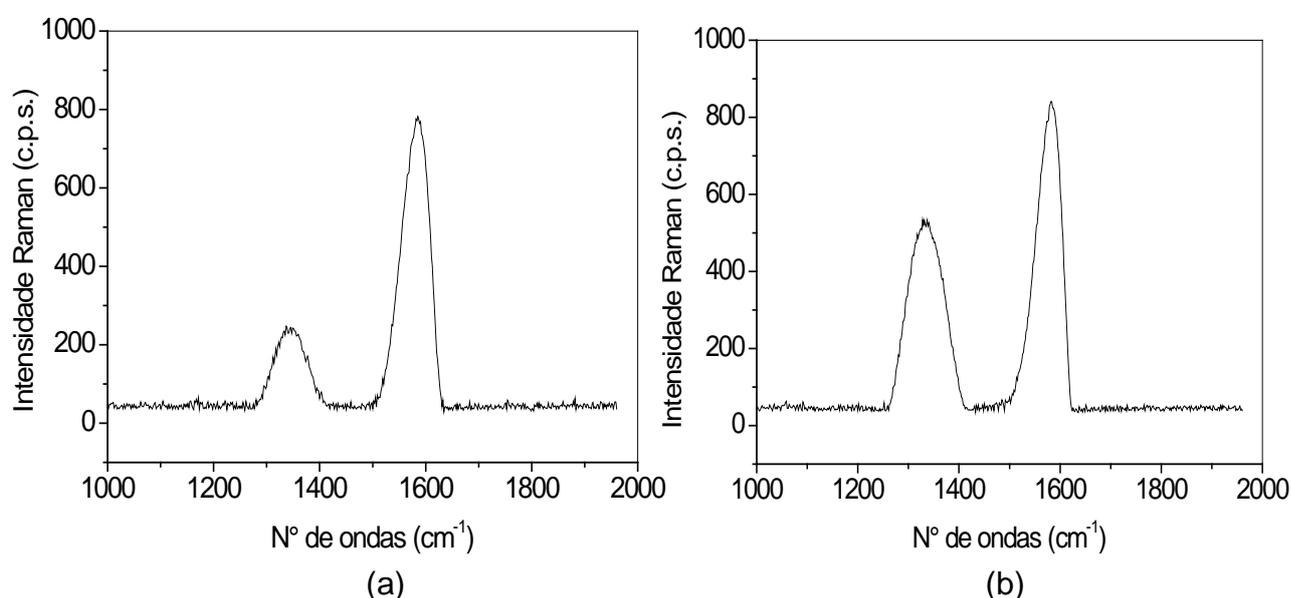


Figura 4.49. Espectros Raman dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde carbonizados/ativados em (a) 600°C (Amostra C600) e em (b) 800°C (Amostra C800).

4.2.1.7 Redução termoprogramada

Os perfis de redução termoprogramada (TPR) das amostras dos carvões carbonizados/ativados a partir do mesocarpo do coco verde são apresentados na Figura 4.50. Observando a curva da Amostra C600, nota-se a presença de dois picos de redução, o primeiro exotérmico centrado em 627°C e o segundo endotérmico centrado em 770°C . Esses picos são referentes à decomposição dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão. Em trabalhos anteriores

(HOLTZ *et al.*, 2008a) foi utilizada a técnica de TPD acoplada à espectrometria de massas e identificaram as substâncias de baixo peso molecular liberadas nessa faixa de temperatura, tais como monóxido e dióxido de carbono, provenientes das funções oxigenadas presentes nestes materiais. Além disso, já foi observada a produção de hidrocarbonetos leves, como o metano, em temperaturas elevadas (BAHOME *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2007; XIONG *et al.*, 2010). A curva da Amostra C800 mostrou um perfil similar, mas com os picos deslocados para temperaturas mais elevadas, o que indica que a decomposição dos grupos funcionais superficiais foi dificultada.

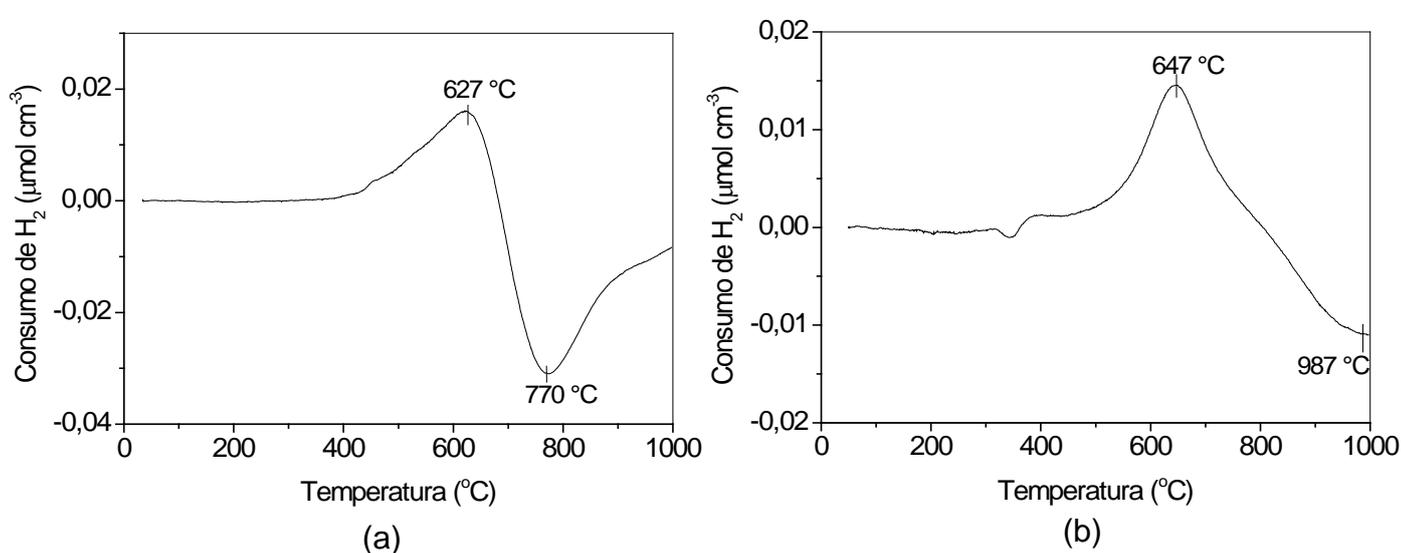


Figura 4.50. Perfis de redução termoprogramada dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde ativados em (a) 600 °C (Amostra C600) e (b) 800 °C (Amostra C800).

4.2.2 Carvões mesocarpo do coco verde funcionalizado

Os carvões ativados produzidos a partir do mesocarpo do coco verde foram funcionalizados com uma mistura gasosa 5% em volume de oxigênio em hélio, até 600 e 800 °C, dando origem às amostras de carvões funcionalizados.

4.2.2.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial

Os resultados de termogravimetria (TG) dos carvões funcionalizados, obtidos a partir do mesocarpo do coco verde, estão apresentados na Figura 4.51. A Tabela 4.13 mostra a perda de massa total e a massa residual, obtida através dos

experimentos de termogravimetria. As amostras apresentaram uma perda de massa em temperaturas inferiores a 91 °C, relacionada à saída de água e de outras substâncias fisicamente adsorvidos nos sólidos. Em seguida, os materiais apresentaram uma região de estabilidade, cuja extensão variou de acordo com a temperatura de preparação da amostra. O carvão funcionalizado a 600 °C (Amostra CF600), apresentou uma extensa área de estabilidade, quando comparado ao carvão preparado a 800 °C. Após essa região, observa-se uma perda de massa que se estendeu até 1000 °C, relacionada com a decomposição da matriz do carvão ativado e a decomposição de grupos funcionais, como anidridos (~700 °C) e quinônicos (~900 °C) (HOLTZ *et al.*, 2008a; LI *et al.*, 2008). Esses eventos foram acompanhados por uma perda de massa total de 68,0%. No caso da Amostra CF800, a perda de massa total foi de 91,2%, indicando que a funcionalização em temperatura mais baixa tornou o carvão termicamente mais estável. A amostra CF800 apresentou uma perda de massa no intervalo de 362 a 903 °C, em dois estágios, relacionados também à decomposição da matriz carbonácea e à decomposição de grupos funcionais superficiais. Comparando-se estes resultados com aqueles dos carvões ativados, pode-se concluir que a etapa de funcionalização aumentou a estabilidade da Amostra CF600, mas diminuiu a estabilidade da Amostra CF800. Isto indica que, nessa temperatura e sob atmosfera levemente oxidante, os grupos funcionais superficiais nesse sólido não são estáveis.

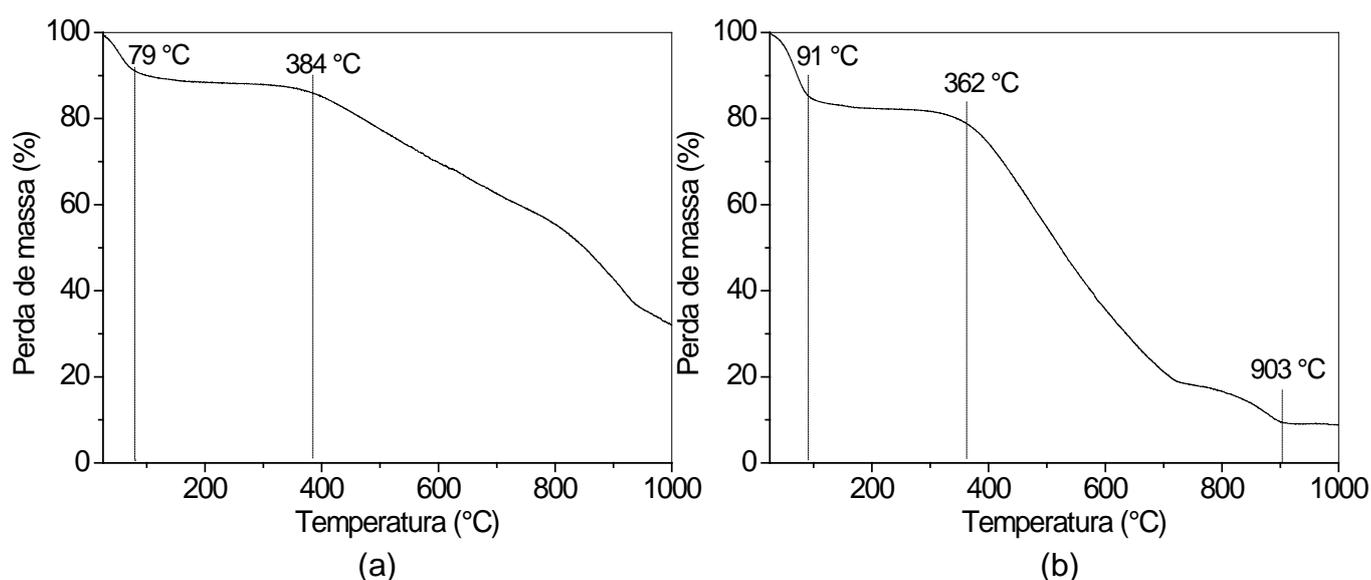


Figura 4.51. Curvas de termogravimetria dos carvões funcionalizados obtidos a partir do mesocarpo do coco verde em (a) 600 °C (Amostra CF600) e (b) 800 °C (Amostra CF800).

Os perfis de análise térmica diferencial das amostras dos carvões do mesocarpo do coco verde funcionalizados estão apresentadas na Figura 4.52. Em todos os casos, foram observados picos endotérmicos e exotérmicos. Os eventos endotérmicos foram identificados em temperaturas abaixo de 99° C e podem ser relacionados com a saída de substâncias voláteis. Por outro lado os eventos exotérmicos estão associados com a decomposição do carvão ativado e dos grupos funcionais superficiais, em temperaturas de 300 e 757 °C (Amostra CF600) e 300 a 1000 °C (Amostra CF800). Em comparação com as amostras dos carvões carbonizados/ativados (Figura 4.40) pode-se concluir que a etapa de funcionalização provocou uma diminuição na estabilidade das amostras, uma vez que os eventos que ocorriam a altas temperaturas foram deslocados para temperaturas mais baixas.

Tabela 4.13. Perdas de massa das amostras dos carvões funcionalizados a partir do mesocarpo do coco verde em 600 °C (Amostra CF600) e 800 °C (Amostra CF800).

Amostra	Perda de massa total (%)	Massa Residual (%)
CF600	68,0	32,0
CF800	91,2	8,79

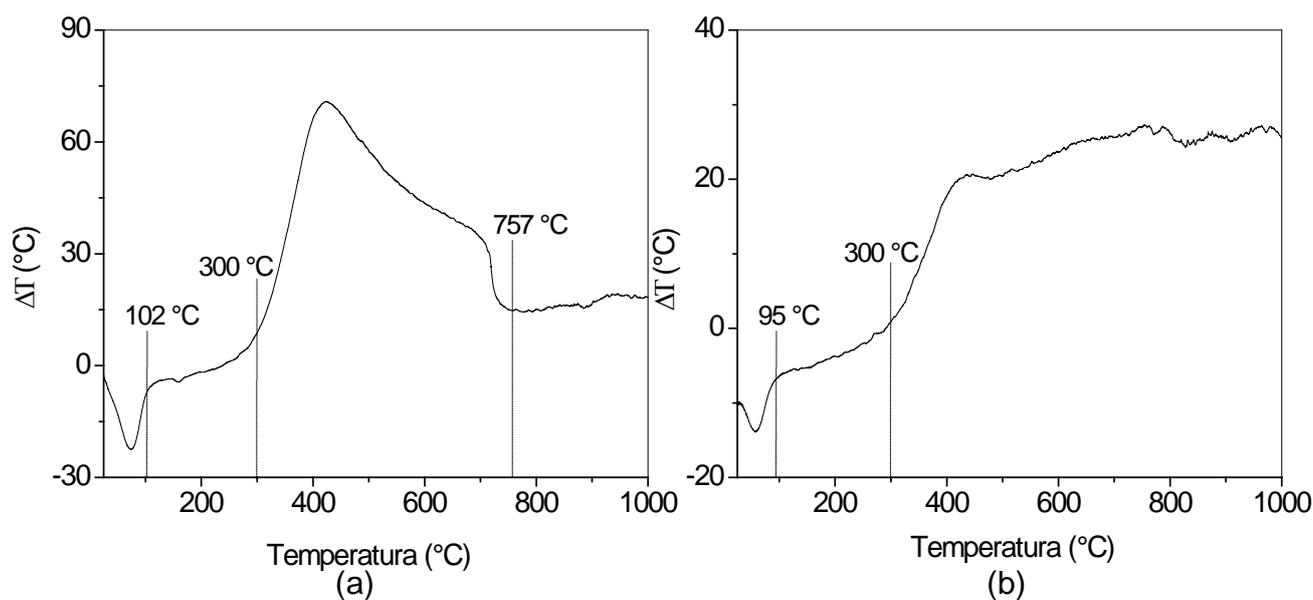


Figura 4.52. Curvas de análise térmica diferencial dos carvões funcionalizados obtidos a partir do mesocarpo do coco verde em (a) 600 °C (Amostra CF600) e (b) 800 °C (Amostra CF800).

4.2.2.2 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos carvões funcionalizados a partir do mesocarpo do coco verde, a 600 e 800 °C são apresentados na Figura 4.53. Pode-se observar a presença de dois halo amorfos, em aproximadamente $2\theta = 24^\circ$ e 43° que podem ser relacionados ao perfil de difração do carbono gráfico (Ficha JCPDS 75-1621). Assim como as amostras carbonizadas/ativadas (Figura 4.42), as amostras do carvão do mesocarpo do coco funcionalizados também apresentaram picos relacionados com a presença de cloreto de potássio (Ficha JCPDS 75-0296), que pode ter segregado durante o processo de carbonização/ativação. Comparando-se esses resultados com aqueles apresentados pelas amostras carbonizadas/ativadas, não se detectam diferenças entre os difratogramas.

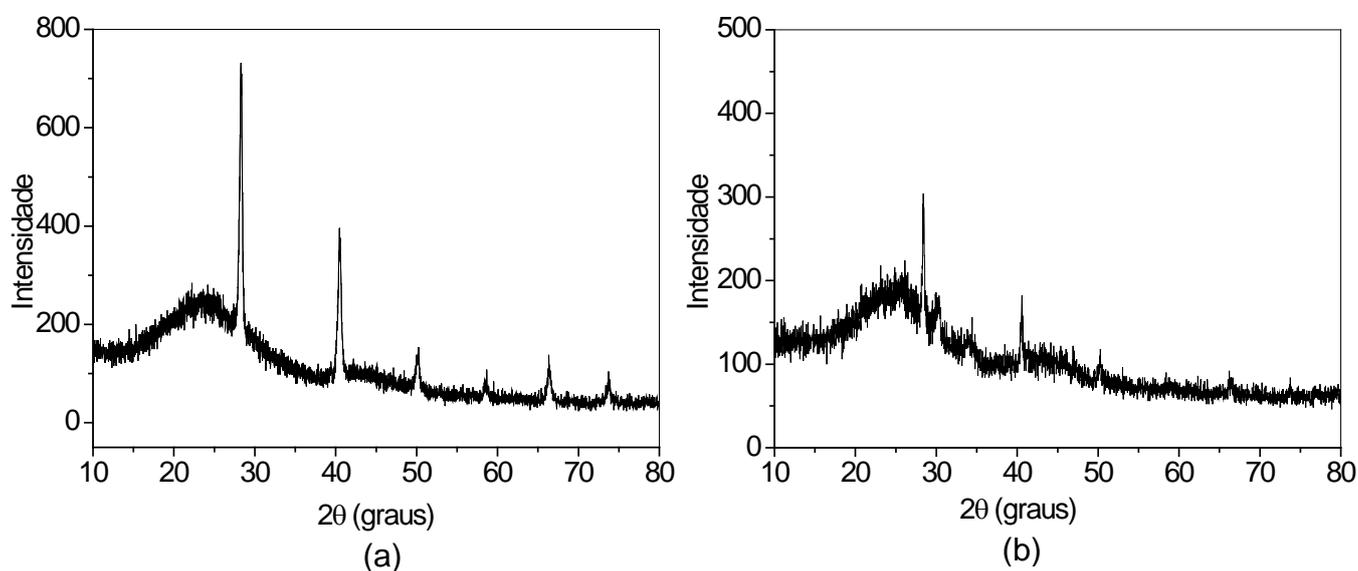


Figura 4.53. Difratograma de raios X das amostras dos carvões funcionalizados obtidos a partir do mesocarpo do coco verde em (a) 600 °C (Amostra CF600) e (b) 800 °C (Amostra CF800).

4.2.2.3 Medida da área superficial específica e porosidade

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio em função da pressão parcial do gás, dos carvões obtidos a partir do carvão do mesocarpo do coco verde funcionalizados a 600 e 800 °C estão apresentados na Figura 4.54. Observa-se que as amostras apresentaram perfis similares, com perfis intermediários entre os tipos II e IV, características de sólidos macroporosos contendo mesoporos. Observa-se, ainda, um laço de histerese, do tipo H1, representativo de um adsorvente com uma distribuição de poros estreita e relativamente uniformes (SING *et al.*, 1982; AMGARTEN, 2006). A partir das isotermas pode-se verificar que as amostras apresentaram uma região de microporos, além de meso e macroporos. Comparando com os resultados dos carvões carbonizados/ativados, (Figura 4.43), conclui-se que o processo de funcionalização favoreceu a formação de microporos nos carvões ativados.

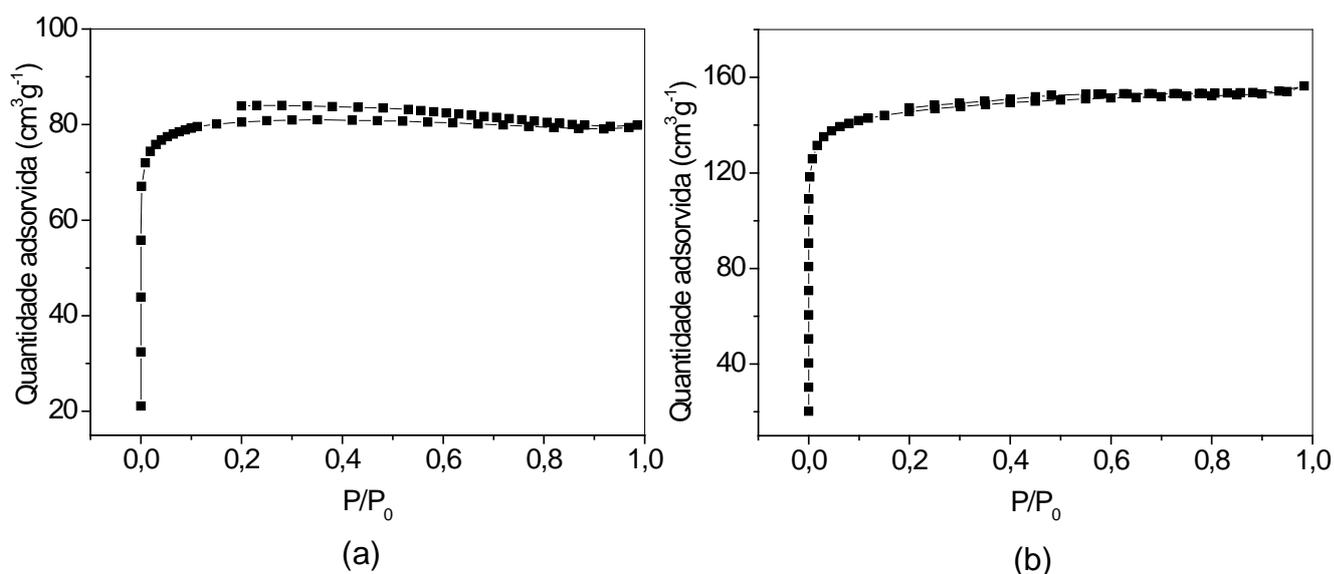


Figura 4.54. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos carvões funcionalizados obtidos a partir dos carvões do mesocarpo do coco verde em (a) 600 °C (Amostra CF600) e (b) 800 °C (Amostra CF800).

A partir das curvas de distribuição dos diâmetros de poros dos carvões funcionalizados (Figura 4.55), observa-se que as amostras apresentam volume de microporos bem definidos com diâmetros uniformes em torno de 2 nm e um volume menor de mesoporos com diâmetros variados na faixa de 5 a 45 nm. Os sólidos apresentaram, ainda, uma região de macroporos em aproximadamente 75 nm, que pode ser associado a espaços interparticulares. Comparando esses resultados com

aqueles da Figura 4.44, pode-se concluir que houve uma redução na quantidade de mesoporos, devido à funcionalização.

As propriedades texturais dos carvões obtidos a partir do carvão do mesocarpo do coco verde funcionalizados a 600 e 800 °C estão apresentados na Tabela 4.14. As amostras apresentaram altos valores de área superficial específica, de área de microporos e volume de poros, sendo a Amostra CF800 a que apresentou os valores mais elevados desses parâmetros. Isto indica que o aumento da temperatura favoreceu a formação de poros no material. Comparando esses resultados com aqueles das amostras carbonizadas/ativadas (Tabela 4.12), pode-se observar que os carvões funcionalizados apresentaram valores mais elevados de área superficial específica e área e volume de microporos. Entretanto, houve uma redução no volume de mesoporos. Isto sugere que, durante o procedimento de funcionalização, a decomposição do material carbonáceo e dos grupos funcionais superficiais promoveram a reestruturação da cadeia carbônica com consequente formação de microporos e redução dos mesoporos. A amostra funcionalizada em temperatura mais elevada apresentou maior volume de microporos, indicando o efeito benéfico do aumento da temperatura sobre as propriedades texturais do carvão.

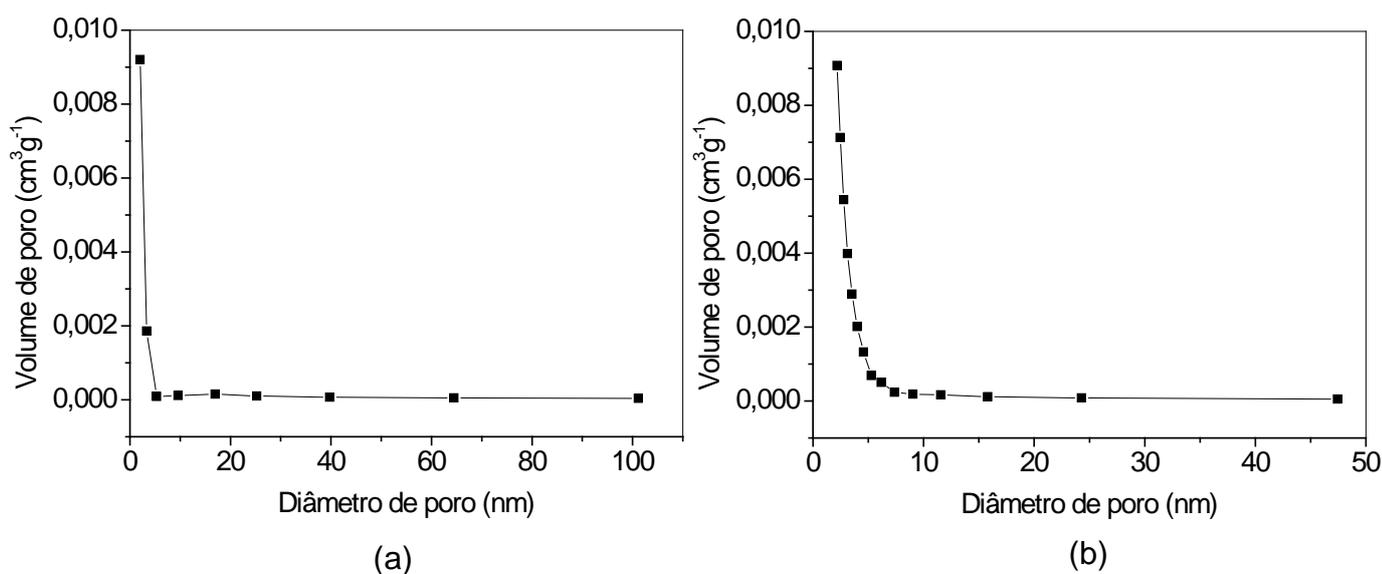


Figura 4.55. Distribuição do tamanho de poros dos carvões funcionalizados obtidos a partir dos carvões do mesocarpo do coco verde em (a) 600 °C (Amostra CF600) e (b) 800 °C (Amostra CF800).

Tabela 4.14. Propriedades texturais dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde ativados em (a) 600 °C (Amostra CF600) e (b) 800 °C (Amostra CF800).

4.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde, funcionalizados a 600 e 800°C, estão apresentadas na Figura 4.56. De modo similar aos carvões ativados (Figura 4.45), as amostras funcionalizadas também apresentaram morfologia irregular com paredes na forma de escamas. Dessa forma, conclui-se que as condições de funcionalização (temperatura e atmosfera levemente oxidante) não influenciaram as características morfológicas das amostras.

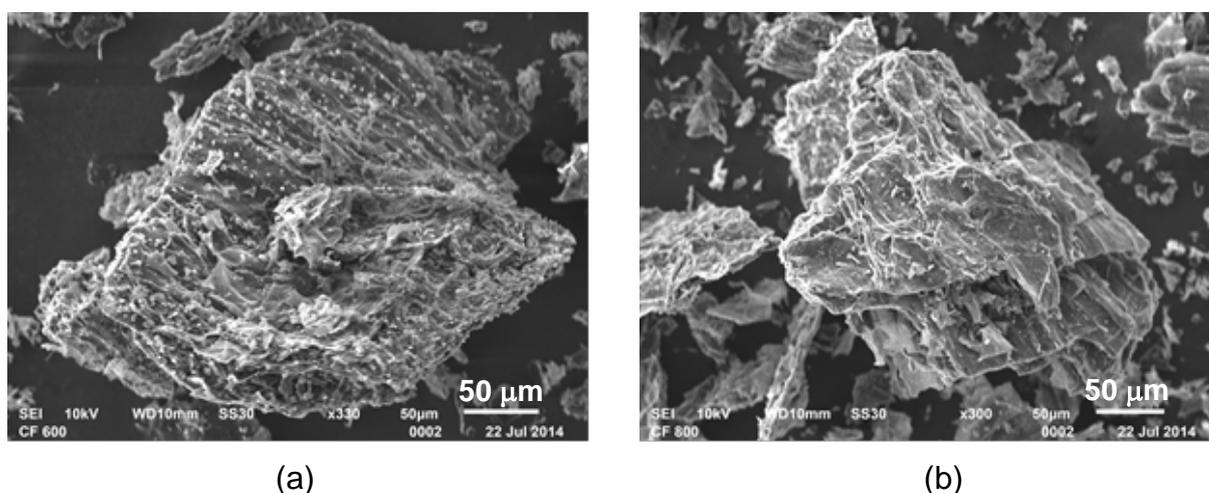


Figura 4.56. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde funcionalizadas em (a) 600 °C (Amostra CF600) e 800 °C (Amostra CF800).

Amostras	Sg (m ² g ⁻¹)	Sg _{micro} (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ g ⁻¹)
CF600	277	251	0,113	0,012	0,001
CF800	504	425	0,190	0,033	0,024

Durante os experimentos de microscopia eletrônica de varredura, foi realizada a análise química elementar qualitativa, através da espectrometria de energia

dispersiva de raios X (EDX) das amostras, que estão apresentadas na Figura 4.57. Analisando esses resultados, pode-se notar que houve um enriquecimento de carbono nas amostras, em comparação com o material *in natura* [C = 63,04%, O = 30,78% e K= 3,21% (LIMA, 2013)] e com os materiais carbonizados/ativados. Isto indicando que o processo de funcionalização não alterou a composição elemental superficial dos carvões e que as substâncias voláteis existentes foram eliminados na etapa anterior (carbonização/ativação).

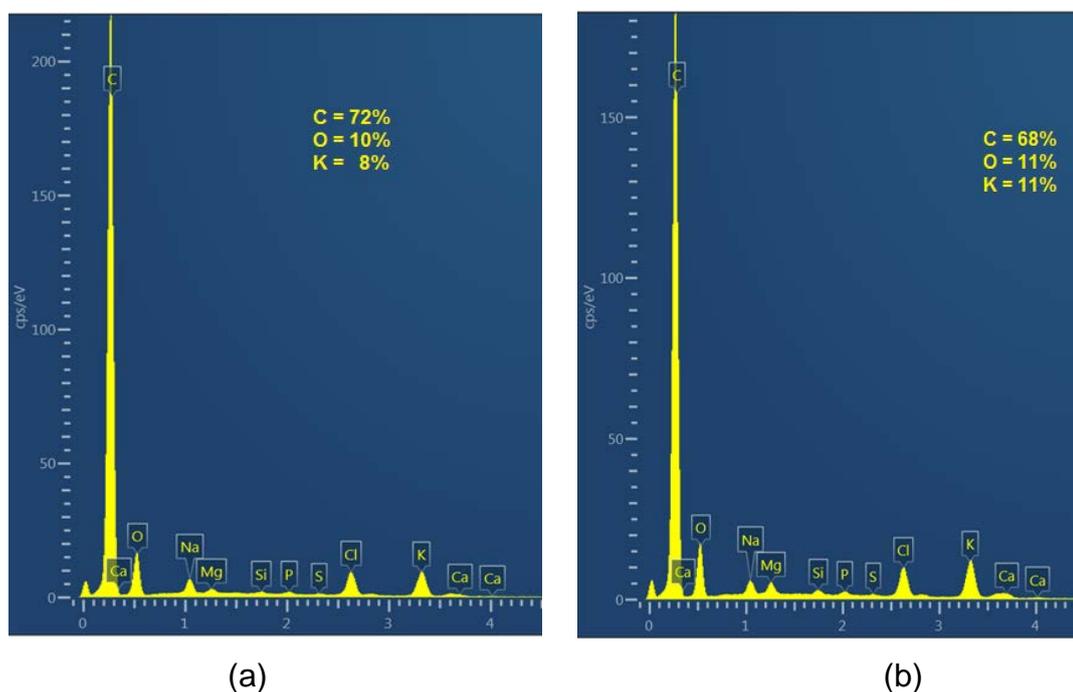


Figura 4.57. Espectros de energia dispersiva de raios X das amostras dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde funcionalizados em (a) 600 e 800 °C (b).

4.2.2.5 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos carvões obtidos a partir de mesocarpo do coco verde carbonizados/ativados a 600 e 800 °C estão apresentados na Figura 4.58. As curvas apresentaram perfis similares, com uma banda larga e intensa centrada em 3444 cm^{-1} (Amostra CF600) ou em 3423 cm^{-1} (Amostra C600) correspondente às vibrações de estiramento das ligações O-H de grupos fenólicos (BANDOSZ e ANIA, 2006; SILVERSTEIN *et al.*, 2007). A banda em 1578 cm^{-1} (Amostra CF600) ou em 1592 cm^{-1} (Amostra CF800) é característica do estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos, como o quinônico (BANDOSZ e

ANIA, 2006). A banda em 1379 cm^{-1} (Amostra CF600) ou em 1447 cm^{-1} (Amostra CF800) está associada aos grupos carbonatos (BANDOSZ e ANIA, 2006) e a banda em 1035 cm^{-1} é característica do estiramento da ligação C-O de éteres. As absorções em 870 e 677 cm^{-1} (Amostra CF600) e 860 e 677 cm^{-1} (Amostra CF800) são referentes às vibrações de deformação angular fora do plano de C-H do benzeno substituído (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). A banda em 2349 cm^{-1} (Amostra CF600) e 2342 cm^{-1} (CF800) é atribuída às vibrações da molécula de dióxido de carbono proveniente do ar atmosférico. A partir desses resultados e comparando-os com aqueles apresentados amostras carbonizadas/ativadas pode-se concluir que a etapa de funcionalização, bem como a temperatura de preparação, não influenciaram na presença dos grupos funcionais existentes nas amostras.

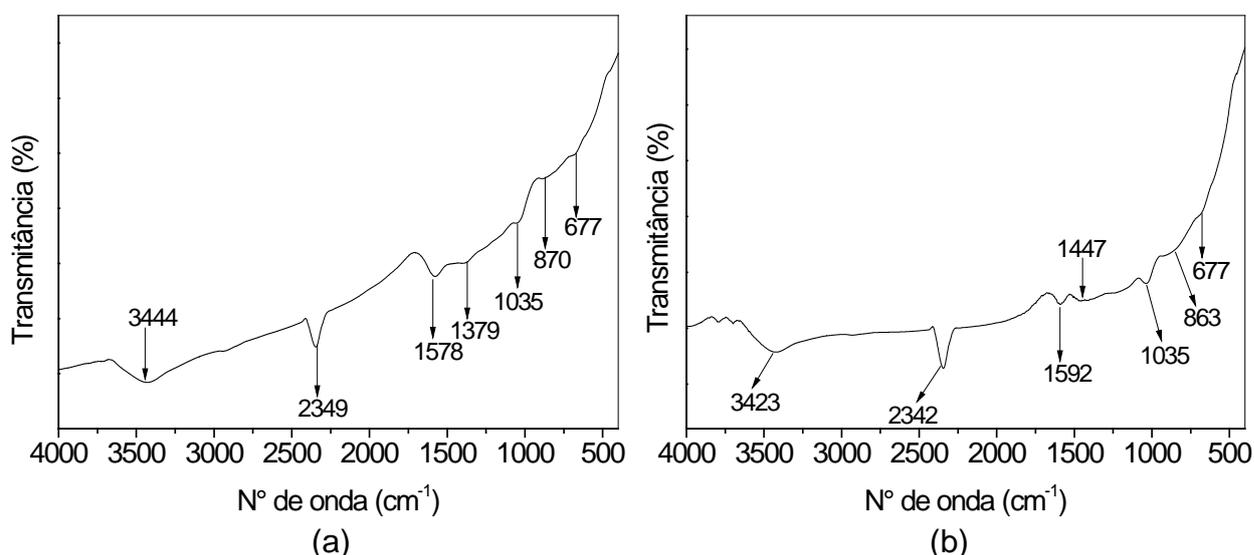


Figura 4.58. Espectros de FTIR dos carvões funcionalizados obtidos a partir do mesocarpo do coco verde em (a) 600 °C (Amostra CF600) e 800 °C (Amostra CF800).

4.2.2.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde funcionalizados a 600 e 800 °C estão apresentados na Figura 4.59. As amostras apresentaram espectros com duas bandas em aproximadamente 1336 e 1583 cm^{-1} , denominadas de bandas D e G, respectivamente, comuns em materiais carbonáceos. Foi calculada a relação da intensidade das bandas (I_D/I_G) para investigar a contribuição de defeitos na estrutura do material e verificou-se que a Amostra CF600 apresentou um valor inferior (0,48) em relação à Amostra CF800

(0,72) indicando que a elevação da temperatura de preparação, contribuiu para o aumento da quantidade de defeitos na estrutura dos materiais.

Analisando-se a largura da banda D, observa-se que provavelmente os defeitos presentes nos sólidos, foram oriundos de contribuições exógenas, tais como a presença de heteroátomos na estrutura dos materiais (GONÇALVES *et al.*, 2009). Comparando-se os valores de I_D/I_G e os perfis dos espectros Raman das amostras carbonizadas/ativadas a 600 e 800 °C com as amostras funcionalizadas, observa-se um aumento nos valores da relação entre as bandas, podendo-se concluir que a etapa de funcionalização alterou os defeitos estruturais já existentes nas amostras, conferindo-lhes uma maior desorganização estrutural.

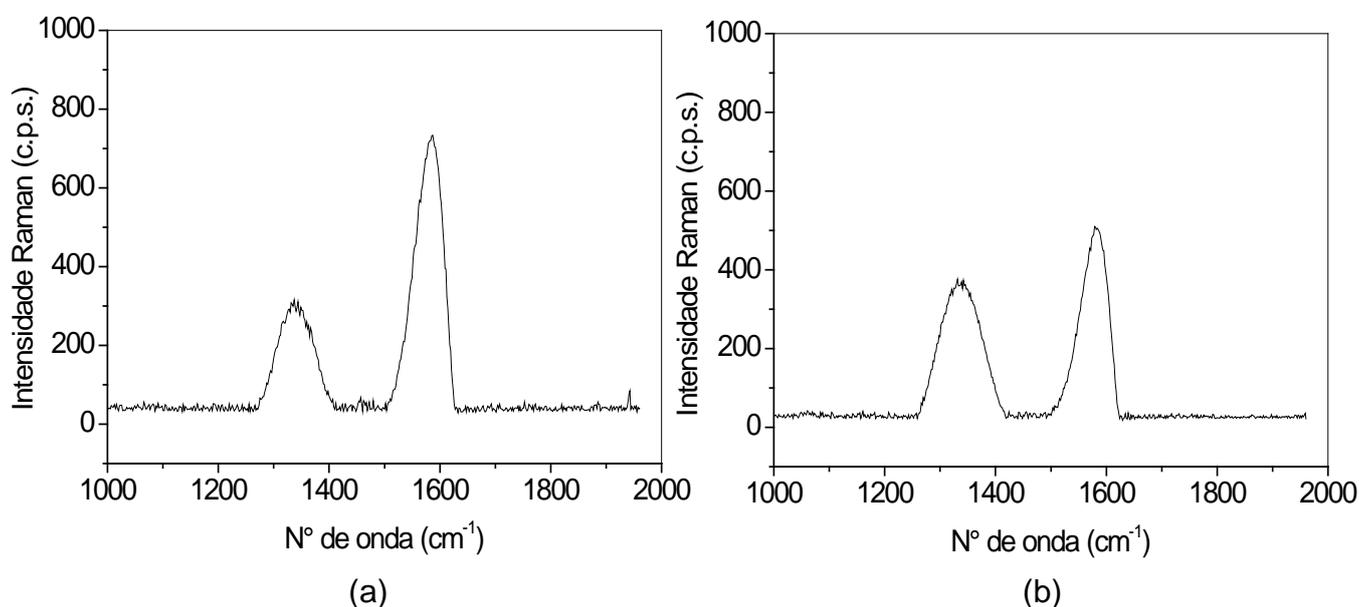


Figura 4.59. Espectroscopia Raman dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde funcionalizados em (a) 600°C (Amostra CF600) e a (b) 800°C (Amostra CF800).

4.2.2.7 Redução termoprogramada

Os perfis de redução termoprogramada das amostras dos carvões funcionalizados a partir do mesocarpo do coco verde são apresentados na Figura 4.60. Observando a curva da Amostra CF600, nota-se a presença de dois picos, o primeiro exotérmico centrado em 614 °C e o segundo endotérmico centrado em 748 °C. De acordo com outros trabalhos esses picos são referentes à decomposição dos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do carvão, uma vez que

foram observadas nessas regiões perdas de massa relacionadas as moléculas de monóxido e dióxido de carbono. Além disto, ocorre a produção de hidrocarbonetos leves, como o metano, em temperaturas elevadas (BAHOME *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2007; XIONG *et al.*, 2010; GUO *et al.*, 2013). A curva da Amostra CF800 mostrou um perfil similar, mas, com os picos deslocados para temperaturas mais elevadas o que indica que a estabilidade conferida ao material dificulta a decomposição dos grupos funcionais superficiais. Comparando-se os perfis dos carvões funcionalizados com aqueles dos carvões ativados, pode-se observar que, na curva da Amostra C600, os picos de redução deslocados para temperaturas mais baixas (628 para 614 °C e 767 para 748 °C) enquanto que, na curva da Amostra C800, houve um deslocamento para temperaturas mais elevadas (647 para 664 °C). Isto indica que a etapa de funcionalização não influenciou significativamente a decomposição dos grupos funcionais e/ou da matriz carbonácea, em atmosfera redutora.

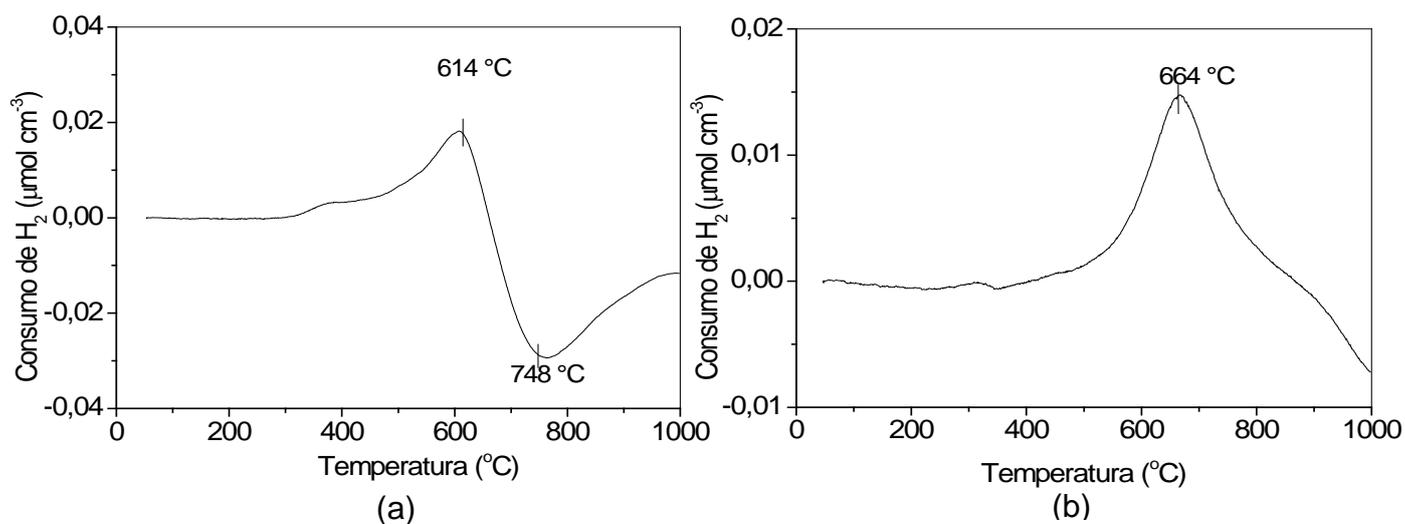


Figura 4.60. Perfis de redução termoprogramada dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde em (a) 600 °C (Amostra CF600) e (b) 800 °C (Amostra CF800).

5. CONCLUSÕES

5.1 O copolímero de estireno-divinilbenzeno sintetizado em laboratório, através de polimerização em suspensão aquosa, apresentou área superficial específica ($240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e porosidade superiores a amostras comerciais nova ($46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e exaurida ($37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e, é termicamente mais estável que elas. Após a calcinação, as resinas comerciais apresentaram valores de áreas superficiais específicas superiores, o que foi atribuído à saída de materiais voláteis e à decomposição dos grupos sulfônicos, formando microporos. A resina produzida em laboratório mostrou um comportamento inverso, indicando que a calcinação conduziu a um colapso dos microporos. Os materiais carbonáceos produzidos pela calcinação dos copolímeros sintetizados em laboratório foram mais organizados que aqueles oriundos das resinas comerciais.

5.2 A carbonização de diferentes amostras calcinadas do copolímero de estireno-divinilbenzeno (sintetizado em laboratório, comercial e exaurida) conduz à formação de materiais carbonáceos termicamente mais estáveis, mais desordenados e com áreas superficiais específicas mais elevadas, que o copolímero sem tratamento, devido ao desenvolvimento da microporosidade. Durante a ativação desses materiais, a estrutura porosa continua se desenvolvendo, com aumento dos volumes de microporos e das áreas superficiais específicas. Entretanto, não são observadas variações significativas no grau de desorganização dos carvões ativados, quando comparados aos materiais carbonizados. A funcionalização desses materiais aumenta ainda mais a área superficial específica, pelo desenvolvimento da porosidade e aumento dos microporos, atingindo o valor de $753 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, no caso do carvão obtido a partir do copolímero produzido em laboratório, seguido do

copolímero preparado com o copolímero comercial novo ($601 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e do copolímero comercial exaurido ($553 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A funcionalização conduz a um aumento da desorganização estrutural dos sólidos.

5.4 Diferentes amostras de copolímeros de estireno-divinilbenzeno (sintetizada em laboratório, adquirida comercialmente e exaurida em processos comerciais) são precursores promissores para a produção de carvões ativados. Esses sólidos são macroporosos, contendo mesoporos e microporos. Ao longo dos processos de calcinação, carbonização, ativação e funcionalização, a porosidade dos sólidos vai gradativamente sendo desenvolvida, com o aumento de mesoporos e microporos e da área superficial específica, sendo obtidos materiais cujas propriedades texturais e estruturais dependem do sólido precursor. Em todos os sólidos, foram observados grupos fenólicos, ácidos carboxílicos, ésteres, quinonas e carbonatos na superfície, enquanto os grupos sulfônicos vão sendo eliminados ao longo dos sucessivos processos de aquecimento. Os carvões ativados e/ou funcionalizados obtidos a partir do copolímero sintetizado em laboratório apresentaram os mais altos valores de área superficial específica, enquanto o copolímero comercial exaurido deu origem aos carvões com as mais baixas áreas superficiais específicas. Todos os materiais se mostraram promissores para serem empregados como adsorventes, catalisadores ou suportes catalíticos, devido às suas elevadas porosidades e áreas superficiais específicas.

5.5 O mesocarpo do coco verde mostrou-se como um precursor promissor para a produção de carvões ativados (e funcionalizados) preparados por carbonização e ativação física com vapor d'água, em uma única etapa, o que conduz a uma diminuição dos custos de produção. Foram produzidos carvões ativados com elevada organização estrutural e porosidade desenvolvida, contendo mesoporos e microporos e áreas superficiais específicas elevadas. A superfície desses materiais é composta por grupos fenólicos, ésteres, quinonas e carbonatos. Os carvões ativados a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ mostraram áreas superficiais específicas superiores e maior desordem estrutural que aqueles obtidos a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. A funcionalização desses materiais conduziu a um aumento da área superficial específica e um aumento da

desorganização estrutural. O carvão funcionalizado a 800 °C, mostrou o valor mais elevado desse parâmetro (527 m² g⁻¹).

5.6 Amostras de copolímeros de estireno-divinilbenzeno sintetizadas em laboratório, adquiridas comercialmente e exauridas em processos comerciais, bem como o mesocarpo do coco verde, são precursores promissores para a produção de carvões ativados. Em todos os casos, são obtidos sólidos com porosidade desenvolvida, contendo mesoporos e microporos e com áreas superficiais específicas elevadas. Os materiais poliméricos se mostraram como os precursores mais adequados para obter sólidos com elevadas áreas superficiais específicas. A amostra que apresentou o valor mais elevado foi obtida com o copolímero obtido em laboratório (753 m² g⁻¹). Entre as amostras obtidas a partir de resíduos, os carvões ativados obtidos a partir da resina exaurida e do mesocarpo do coco, funcionalizado a 800 °C, apresentaram valores elevados e próximos (553 e 527 m² g⁻¹, respectivamente), indicando que os materiais de partida são promissores para a obtenção de carvões ativados. Devido às suas propriedades texturais, bem como à sua estabilidade térmica e composição superficial, os carvões ativados obtidos são promissores ao seu emprego como catalisadores, suportes catalíticos ou adsorventes. Além do baixo custo da matéria-prima empregada na obtenção desses materiais, pelo emprego de resíduos de processos industriais e da agricultura, isso deverá contribuir para reduzir os problemas ambientais, causados pelo acúmulo desses resíduos no meio ambiente.

6. PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se sugerir as seguintes perspectivas de estudo:

6.1 Incorporar ferro (em diferentes concentrações) nas amostras dos copolímeros comerciais antes da etapa de carbonização, de modo a obter catalisadores de ferro suportado em carvões ativados, que sejam ativos e seletivos na desidrogenação do etilbenzeno para produzir estireno, na reação de Fenton ou no abatimento de fenóis em efluentes industriais.

6.2 Impregnar ferro (em diferentes concentrações) nas amostras dos carvões obtidos a partir do mesocarpo do coco verde, de modo a obter catalisadores de ferro suportado em carvões ativados, que sejam ativos e seletivos na desidrogenação do etilbenzeno para produzir estireno, na reação de Fenton ou no abatimento de fenóis em efluentes industriais.

6.3 Avaliar as propriedades adsorptivas dos carvões obtidos na remoção de metais, tais como o cromo e o cobre, em efluentes industriais dispostos no meio ambiente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALPHACARBO (s.d.), Carvão Ativado – Origens e Características. Disponível em <http://alphacarbo.com.br/carvao/>, Acesso em: 25 set. 2014.

AKTAS, S.; MORCALI, M. H. Manufacture and characterization of activated carbon from marigold straw (*Tagetes erecta* L) by H_3PO_4 chemical activation, *Materials Letters*, v. 135, p. 123–126, 2014.

AMBERLYST™ 15DRY Industrial Grade Strongly Acidic Catalyst. Disponível em <http://www.amberlyst.com/sac.htm>, Acesso em: 05 mar. 2014.

ANDRADE, A.M.; PASSOS, P. R. A.; MARQUES, L. G. C.; OLIVEIRA, L. B.; VIDAURRE, G. B.; ROCHA, J. D. S. Pirólise de resíduos do coco-da-baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal, *Revista Árvore*, v. 28, n. 5, p. 707-714, 2004.

AMGARTEN. D. M, Determinação de volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. 2006, 80f. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ATKINS, P. W., Físico-Química, v. 2, 6ª Ed., Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro – R.J., p. 271-279, 1999.

BALDAN, M.R.; ALMEIDA, E.C.; AZEVEDO, A.F.; GONÇALVES, E.S.; REZENDE, M.C.; FERREIRA, N.G. Raman validity for crystallite size L_a determination on reticulated vitreous carbon with different graphitization index. *Applied Surface Science*, v. 254, p. 600–603, 2007.

BALBINOT, N.M.S., Produção de carvão vegetal ativado e compósitos termoplásticos a partir de co-produtos da cadeia produtiva do biodiesel de girassol. Dissertação de mestrado, 2007, 92 p, Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul.

BANDOSZ, T.J.; ANIA, C. O. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. *Interface Science and Technology*, v. 7, 159-229, 2006.

BARBOSA, D. P., Síntese e avaliação de óxido de ferro suportado em carvão ativado polimérico como catalisador na desidrogenação do etilbenzeno. Dissertação de Mestrado, 2007, 112 f. Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

BARBOSA, D. P.; OLIVEIRA, S. B.; MONTEIRO, A. P. M.; RABELO, D.; RANGEL, M. C. Evaluation of copper supported on polymeric spherical activated carbon in the ethylbenzene dehydrogenation, *Catalysis Today*, v. 133–135, p. 92–98, 2008.

BAHOME, M. C.; JEWELL, L. L.; HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D.; COVILLE, N. J. Fischer–Tropsch synthesis over iron catalysts supported on carbon nanotubes. *Applied Catalysis A: General*, v. 287, p. 60–67, 2005.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, É. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC, *Quimica Nova*, v. 25, n. 5, 849-855, 2002.

BHATNAGARA, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review, *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 277–296, 2010.

BLAZSÓ, M. Recent trends in analytical and applied pyrolysis of polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 39, p. 1-25, 1997.

BOTHE, N.; DOSCHER, F.; KLEIN J.; WIDDECKE. H. Thermal stability of sulphonated styrene divinylbenzene resins. *Polymer*, v. 20, p. 850-854, 1979.

BRASIL. LEI Nº 12.305, De 2 de agosto de 2010.

BRASIL. Política nacional de resíduos sólidos [recurso eletrônico]. – 2. ed. – Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2012. 73 p. – (Série legislação ; n. 81). Disponível em http://www.saude.rs.gov.br/upload/1346166430_Lei%2012.305_02082010_politica_residuos_solidos.pdf. Acesso em: 23 set. 2014.

BRATEK, K.; BRATEK, W.; KULAZYNSKI, M. Carbon adsorbents from waste ion-exchange resin. *Carbon*, v. 40, p. 2213-2220, 2002.

BRATEK, W.; SWIATKOWSKI, A.; PAKUŁA, M.; BINIAK, S.; BYSTRZEJEWSKI, M.; SZMIGIELSKI, R. Characteristics of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 100, p. 192–198, 2013.

BRITTO, J. M.; OLIVEIRA, S. B.; RABELO, D., RANGEL, M. C. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol from industrial wastewater on activated carbon. *Catalysis Today* v. 133–135, p. 582–587, 2008.

BRUM, S. S.; SANTOS, V. C.; DESTRO, P.; GUERREIRO, M. C. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. *Química Nova*, v. 34, n. 9, p. 1511-1516, 2011.

CASTILLA, C. M.; RAMON, M.V. L.; MARIN, F. C. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon* v.38, p. 1995–2001, 2000.

CAMPELO, N. M.; MACHADO, F., Reciclagem de Poli(estireno-divinilbenzeno) via Processo de Polimerização em Massa-Suspensão, *Polímeros*, v. 23, n. 2, p. 212-222, 2013.

CHATTOPADHYAYA, G.; MACDONALD, D.G.; BAKHSHI, N. N.; MOHAMMADZADEH, J. S. S.; DALAI, A. K. Preparation and characterization of chars and activated carbons from Saskatchewan lignite. *Fuel Processing Technology*, v. 87, p. 997–1006, 2006.

CHEN, L.; MA, D.; BAO, X. Hydrogen treatment-induced surface reconstruction: formation of superoxide species on activated carbon over Ag/activated carbon catalysts for selective oxidation of CO in H₂-rich gases. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 2229-2234, 2007.

COCO: Qual destino dar a casca? Aproveitamento de resíduos. *A Lavoura*, v. 690, p. 26-30, 2012.

CORREA, M. U., Coprodutos Coco, AGEITEC – Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/coco/arvore/CONT000giw3qz5o02wx5o k05vadr1u5iye30.html>. Acesso em: 17 fev. 2014.

DAUD, W. M. A. W.; ALI, W. S. W.; SULAIMAN, M. Z. The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon. *Carbon*, v.38, p. 1925–1932, 2000.

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

FARIA, P.C.C.; ÓRFÃO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids. *Applied Catalysis*, v. 79, p. 237–243, 2008.

FARIA, D.L.A.; SANTOS, L.G.C.; GONÇALVES, N.S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de raman. *Química Nova*, v. 20, p. 319-323, 1997.

FERNANDES, F. L., Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto, 2008. 116f. Tese de Doutorado . Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

FERRARI, A. C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications*, v. 143, p. 47–57, 2007.

FERRAUTO, R. J.; BARTHOLOMEW, C. H. *Fundamentals of Industrial Catalytic Process*, Chapman & Hall, London, p. 119, 1997.

FRAGA, M. A. E.; MENDES, J., M. J.; FREITAS, M. M. A.; FARIA, J. L.; FIGUEIREDO, J. L. Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 355–364, 2002.

FIGUEIREDO, J.L.; PEREIRA, M.F.R., The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today*, v. 150, p. 2-7, 2010.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian. Porto. Lisboa. p. 77-128, 1989.

GALEMBECK, F.; BARBOSA, C. A. S.; SOUSA, R. A. Aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais na inovação química. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 571-581, 2009.

GENOVESE, A. L., UDAETA, M. E. M., GALVAO, L. C. R. Aspectos energéticos da biomassa como recurso no Brasil e no mundo. *Encontro de Energia no Meio Rural*, volume 6, 2006. Disponível em: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022006000100021&lng=en&nrm=abn. Acesso em: 18 jul. 2010.

GHAEDI, M.; MAZAHARI, H.; KHODADOUST S. ; HAJATI, S.; PURKAIT, M.K. Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb^{2+} ions by walnut wood activated carbon. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 135, p. 479–490, 2015.

GIERAK, A. Preparation, characterization and adsorption application of spherical carbon adsorbents obtained from sulfonated polymers. *Materials Chemistry and Physics*, v. 41, p. 28 - 35, 1995.

GIRGIS, B.S.; YUNIS, S.S.; SOLIMAN, A.M. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Materials Letters*, v. 5, p. 164-172, 2002.

GNIOT, I.; KIRSZENSZTEJN, P.; KOZŁOWSKI, M. Oxidative dehydrogenation of isobutane using modified activated carbons as catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 362, p. 67–74, 2009.

GONÇALVES, E. S.; REZENDE, M. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por XPS, espalhamento Raman e Voltametria Cíclica. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 158-164, 2009.

GOULART, M.; CALLISTO, M. Bioindicadores de qualidade de água como ferramenta em estudos de impacto ambiental. *Revista da FAPAM*, ano 2, n. 1, 2003.

GUO, S.; PENG, J.; LI, W.; YANG, K.; ZHANG, L.; ZHANG, S.; XIA, H. Effects of CO₂ activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons, *Applied Surface Science*, v. 255, p. 8443–8449, 2009.

GUO, Y.; CHEN, L.; MA, D.; YE, D.; HUANG, B. Promotion effect of adsorbed water/OH on the catalytic performance of Ag/activated carbon catalysts for CO preferential oxidation in excess H₂. *Journal of Energy Chemistry*, v. 22, p. 591–598, 2013.

HOLTZ, R. D.; OLIVEIRA, S. B.; FRAGA, M. A.; RANGEL M. C., Synthesis and characterization of polymeric activated carbon-supported vanadium and magnesium catalysts for ethylbenzene dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 350, p. 79–85, 2008a.

HOLTZ, R. D., Obtenção de catalisadores de vanádio e magnésio suportados em carvão ativado para a produção de estireno, 2008b. 111 f. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

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

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Estados – Bahia – Lavoura Permanente 2012. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/estadosat/temas.php?sigla=ba&tema=lavourapermanente2012>, Acesso em: 03 mar. 2014

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2010. 2010.

KÓTAI, L.; PASINSZKI, T.; CZÉGÉNY, Z.; BÁLINT, S.; SAJÓ, I.; MAY, Z.; NÉMETH, P.; KÁROLY, Z.; SHARMA, P. K.; SHARMA, V.; BANERJI, K. K. Metal and metal-sulphide containing carbons from sulphonated styrene-divinylbenzene copolymer based ion-exchangers. *European Chemical Bulletin*, v. 1, n. 10, p. 398-400, 2012.

KOCIRÍK, M.; BRYCH, J.; HRADIL, J. Carbonization of bead-shaped polymers for application in adsorption and in composite membranes. *Carbon*, v. 39, p. 1919-1928, 2001.

LAHAYE, J.; NANSÉ, G. Porous structure and surface chemistry of nitrogen containing carbons from polymers. *Carbon*, v. 37, p. 585-590, 1999.

LASZLÓ, K.; BÓTA, A.; NAGY, L. G.; CABASSO, I. Porous carbon from polymers waste materials. *Colloids and surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 151, p. 311-320, 1999.

LÁSZLÓ, K.; BOTA, A.; DÉKÁNY, I. Effect of heat treatment on synthetic carbon precursors. *Carbon*, v. 41, p.1205, 2003.

LASZLÓ, K.; TOMBÁ CZ, E.; JOSEPOVITS, K. Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors. *Carbon*, v. 39, p.1217-1228, 2001.

LÁSZLÓ, K.; BÓTA, A.; DÉKÁNY, I.; Effect of heat treatment on synthetic carbon precursors. *Carbon*, v. 41, p. 1205–1214, 2003.

LEITE, Antonio Dias. Brevíssima revisão histórica. In: *A Economia Brasileira – De Onde Viemos e Onde Estamos*. 2ª ed. Rio de Janeiro: Editora Campus/Elsevier, 2011, Capítulo 1, p. 3-15, 2011.

LEMUS-YEGRES, L.; SUCH-BASÁÑEZ, I.; LECEA, S. M.; SERP, P.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C. Exploiting the surface –OH groups on activated carbons and carbon nanotubes for the immobilization of a Rh complex. *Carbon*, v. 44, p. 587, 2006.

LI, B.; REN, Y.; FAN, Q.; FENG, A.; DONG, W. Preparation and characterization of spherical nickel-doped carbonaceous resin as hydrogenation catalysts I. Carbonization procedures. *Carbon*, v. 42, p. 2669 - 2676, 2004.

LI, W.; YANG, K.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S.; XIA, H. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Industrial crops and products*, v. 28, p. 190–198, 2008.

LIAN, F.; XING, B.; ZHU, L. Comparative study on composition, structure, and adsorption behavior of activated carbons derived from different synthetic waste polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 360, p. 725–730, 2011.

LIMA, S. B., Preparação de carvões ativados a partir do mesocarpo do coco verde, utilizando diferentes agentes ativadores, 2013a. 121f. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

LIMA, S.B.; BORGES, S.M. S.; RANGEL, M. C.; MARCHETTI, S. G. Effect of iron content on the catalytic properties of activated carbon-supported magnetite derived from biomass. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 24, p. 344-354, 2013b.

LIMA, S. B.; RANGEL, M. C.; FRAGA, M. A.; SANTOS, R.; FRANCÉS, S. R.; ALBERO, J. S.; ESCRIBANO, A. S. Efeito do agente ativador nas propriedades dos carvões ativados obtidos a partir do mesocarpo de coco verde, In: *XXIV Congresso Iberoamericano de Catálisis*, 2014, Medellín-Colômbia.

LOBO, A. O.; MARTIN, A.A.; ANTUNES, E.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

LU, X.; JIANG, J.; SUN, K.; XIE, X.; HU, Y. Surface modification, characterization and adsorptive properties of a coconut activated carbon. *Applied Surface Science*, v. 258, p. 8247– 8252, 2012.

LUZ, C. T. Estudo da influência dos diluentes dos monômeros na formação da estrutura porosa das resinas de troca iônica à base de 2-vinilpiridina e divinilbenzeno. Rio de Janeiro, 1991, p. 137, Dissertação de Mestrado. Instituto de Macromoléculas – UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MACEDO, J. S.; OTUBO, L., FERREIRA O. P.; GIMENEZ I. F.; MAZALI, I. O.; BARRETO, L. S. Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 107 p. 276–285, 2008.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 2, p. 166-179, 2007.

MAGHSOUDI, M.; GHAEDI, M.; ZINALI, A.; GHAEDI, A.M.; HABIBI, M.H., Artificial neural network (ANN) method for modeling of sunset yellow dye adsorption using zinc oxide nanorods loaded on activated carbon: Kinetic and isotherm study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 134, p. 1–9, 2015.

MALAIKA, A.; KOZLOWSKI, M. Hydrogen production by propylene-assisted decomposition of methane over activated carbon catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 10302-10310, 2010.

MARSH, Harry; RODRÍGUEZ- REINOSO, Francisco. *Activated Carbon*. Elsevier, London, 2006.

MATA, A.F.A.; NUNES, A.T.B.; DIAS, J.M.F.; CHAGAS, M.A.S.; ALVES, M.R.; SANTOS, W.B. Síntese e caracterização de compostos de Fe(II) com ligantes heterocíclicos nitrogenados. *Anais do 52º Congresso Brasileiro de Química*, Recife-PE, 2012.

MATOS, J.; LAINE, J. Ethylene conversion on activated carbon-supported NiMo catalysts: effect of the support, *Applied Catalysis A: General*, v. 241, p. 25–38, 2003

MEZOHEGYI, G.; ZEE, F. P. V.; FONT, J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. *Journal of Environmental Management*, v. 102, p. 148-164, 2012.

MOHAN, D.; PITTMAN, C.U. J. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials B*, v.137, p. 762 – 811, 2006.

MORELLI, J. J. Thermal-analysis using mass-spectrometry - a review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 18, p. 1-18, 1990.

MUCCIACITO, J. C., Tratamento com resinas trocadoras de íons, Meio Filtrante, Ano V, edição nº 25, 2007. Disponível em <http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?id=290>, Acesso em: 23 set. 2014

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

NAKAJIMA, K.; OKAMURA, M.; KONDO, J.N.; DOMEN, K.; TATSUMI, T.; HAYASHI, S.; HARA, M. Amorphous carbon bearing sulfonic acid groups in mesoporous silica as a selective catalyst. *Chemistry of Material*, v. 21, p. 186, 2009.

OLIVEIRA, S. B.; BARBOSA, D. P.; MONTEIRO, A. P. M.; RABELO, D.; RANGEL, M. C., Evaluation of copper supported on polymeric spherical activated carbon in the ethylbenzene dehydrogenation, *Catalysis Today*, v. 133–135, p. 92–98, 2008.

OLIVEIRA, A. J. B.; AGUIAR, A. P.; AGUIAR, M. R. M. P.; MARIA, L. C. S. How to maintain the morphology of styrene-divinylbenzene copolymer beads during the sulfonation reaction. *Materials Letters*, v. 59, p. 1089-1094, 2005.

OLIVEIRA, S. B.; RABELO, D; RANGEL, M. C., Monitoring the preparation of spherical activated carbon from sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 156, p. 609-616, 2005.

OLIVEIRA, S. B., Preparação de Catalisadores Baseados em Carvão Ativado Polimérico para a Desidrogenação do Etilbenzeno com Dióxido de Carbono, 2007. 218f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

OUYANG, S.; XU, S.; SONG, N.; JIAO, S. Coconut shell-based carbon adsorbents for ventilation air methane enrichment. *Fuel*, v. 113, p. 420–425, 2013.

PASTOR-PEREZ, L.; BUITRAGO-SIERRA, R.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. CeO₂-promoted Ni/activated carbon catalysts for the watergas shift (WGS) reaction. *International journal of hydrogen energy*, v., p. 1-11, 2014.

PARK, S. J.; JUNG, W. Y. Preparation and structural characterization of activated carbons based on polymeric resin. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 250, p. 196–200, 2002.

PARVULESCU, V.; NICULESCUA, V.; ENE, R.; POPA, A.; MURESEANU, M.; ENE, C. D.; ANDRUH, M. Supported monocationic copper(II) complexes obtained by coordination with dialkylphosphonate groups on styrene–divinylbenzene copolymer as catalysts for oxidation of organic compounds. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 366 (2013) 275– 281.

PATRO, R., Coco – Cocos nucifera. Disponível em: <http://www.jardineiro.net/plantas/coco-cocos-nucifera.html>. Acesso em: 02 mar. 2014.

PEER, M.; QAJAR, A.; RAJAGOPALAN, R.; FOLEY, H. C. Synthesis of carbon with bimodal porosity by simultaneous polymerization of furfuryl alcohol and phloroglucinol, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 196, p. 235–242, 2014.

PEREIRA, M.F.R.; ÓRFÃO, J.J.M.; FIGUEIREDO, J.L. Influence of the textural properties of an activated carbon catalyst on the dehydrogenation of ethylbenzene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, volume 241, p. 165 - 171, 2004.

PIGAMO, A., BESSON, M.; BLANC, B.; GALLEZOT, P.; BLACKBURN, A.; KOZYNCHENKO, O.; TENNISON, S.; CREZEE, E.; KAPTEIJN, F. Effect of oxygen functional groups on synthetic carbons on liquid phase oxidation of cyclohexanone. *Carbon* v. 40, p. 1267–1278, 2002.

PRAUCHNER, M. J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 152, p. 163–171, 2012.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; TASCÓN, J. M. D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air. *Carbon*, v. 41, p. 1181-1191, 2003.

PY, X.; GOETZ, V.; PLANTARD, G., Activated carbons textural optimization for gas storage processes. *Chemical Engineering and Processing*, v. 47, p. 308–315, 2008.

REZENDE, S. M.; SOARES, B. G; COUTINHO, F. M. B. Evaluation of sulfonic resins as catalysts in transesterification of vegetable oils. *Polímeros*, v. 15, n. 3, p. 186-192, 2005.

RODRIGUÈZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*, v. 36, n. 3, p. 159-175, 1998.

RUIZ, B.; RUISÁNCHEZ, E.; GIL, R.R.; FERRERA-LORENZO N.; LOZANO, M.S.; FUENTE, E., Sustainable porous carbons from lignocellulosic wastes obtained from the extraction of tannins. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, artigo em impressão.

SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Ed. Synergia. Rio de Janeiro, 2011.

SEREDYCH, M.; CHARMAS, B.; JABŁÓŃSKA-PIKUS, T.; GIERAK, A. Preparation of synthetic carbon adsorbents and investigation on porous structure of obtained adsorbents with α s method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 82, p. 165–172, 2003.

SERGIENKO, R.; SHIBATA, E.; Kim, S.; KINOTA, T.; NAKAMURA, T. Nanographite structures formed during annealing of disordered carbon containing finely-dispersed carbon nanocapsules with iron carbide cores. *Carbon*, v. 47, p. 1056–1065, 2009.

SENTORUN-SHALABY, Ç.; UÇAK-ASTARLIOĞLU, M.G.; SARICI, Ç. Preparation and Characterization of Activated Carbons by One-step Steam Pyrolysis/Activation from Apricot Stones. *Microporous and Mesoporous Material*, v. 88, p.126-134, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

SILVA, L. A.; SANTOS, H. C. F.; RANGEL, M.C. Avaliação de catalisadores de ferro sobre material carbonáceo na degradação do azul de metileno. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012, Búzios - Brasil.

SILVA, L. A., Avaliação catalítica de ferro sobre carvão ativado oriundo da casa do amendoim na degradação do azul de metileno, 2014a. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica - Universidade Federal da Bahia.

SILVA, L. A.; RANGEL, M.C., Efeito do teor de ferro sobre carvão ativado na remoção do azul de metileno em efluentes aquosos. In: XXIV Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2014b, Medellín-Colômbia.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. G.C.; MORRILL, T.C., *Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos*. 7ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2007.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROOL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, v. 54, n. 11, p. 2201 - 2218, 1982.

SINGARE, P. U.; LOKHANDE, R. S.; MADYAL, R. S. Thermal Degradation Studies of Some Strongly Acidic Cation Exchange Resins. *Open Journal of Physical Chemistry*, v. 1, p. 45-54, 2011.

SOUSA, F.W., MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A.G.; CAVALCANTE, R.M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. *Quimica Nova*, v. 30, n. 5, 1153-1157, 2007.

SIQUEIRA, M. I. N. Síntese e caracterização de resinas de troca aniônica. Rio de Janeiro, 1989. p. 136. Dissertação de Mestrado. Instituto de Macromoléculas – UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

STRAUS, S.; MADORSKY, S. L. Thermal Stability of Polydivinylbenzene and of Copolymers of Styrene With Divinylbenzene and With Trivinylbenzene. *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, 65A, v. 3, p. 243-248, 1961.

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

TENNISON, S. R. Phenolic-resin-derived activated carbons. *Applied Catalysis A: General*, v.173, p.289-311, 1998.

TIRYAKI, B. YAGMUR, E.; BANFORD, A.; AKTAS, Z. Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105 (2014) 276–283.

UHL, F.M.; LEVCHIK, G.F.; LEVCHIK, S.V.; DICK, C.; LIGGAT, J.J.; SNAPE, C.E.; WILKIE, C.A. The thermal stability of cross-linked polymers: methyl methacrylate with divinylbenzene and styrene with dimethacrylates. *Polymer Degradation and Stability*, 71 (2001) 317-325.

VELASCO, L. F.; CARMONA, R. J.; MATOS, J.; ANIA, C. O., Performance of activated carbons in consecutive phenol photooxidation cycles. *Carbon*, v. 73, p. 206-215, 2014.

VELASCO, L. F.; MAURINO, V.; LAURENTI, E.; FONSECA, I. M.; LIMA, J. C.; ANIA, C. O. Photoinduced reactions occurring on activated carbons. A combined photooxidation and ESR study. *Applied Catalysis A: General*, volume 452, p. 1-8, 2013.

XIONG, H.; MOYO, M.; MOTCHELAHO, M. A. M.; JEWELL, L. L.; COVILLE, N. J. Fischer–Tropsch synthesis over model iron catalysts supported on carbon spheres: The effect of iron precursor, support pretreatment, catalyst preparation method and promoters. *Applied Catalysis A: General*, v. 388, p. 168–178, 2010.

XIA, K.; HU, J.; JIANG, J. Enhanced room-temperature hydrogen storage in super-activated carbons: The role of porosity development by activation, *Applied Surface Science*, v. 315, p. 261–267, 2014.

YANG, K.; PENG, J.; SRINIVASAKANNAN, C.; ZHANG, L.; XIA, H.; DUAN, X., Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating, *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6163–6169, 2010.

ZANUTELO, C., Influência do tratamento aplicado ao suporte sobre o desempenho de catalisadores de Ru/C para a hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida.

Dissertação de Mestrado (Faculdade de Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2009.

ZHICHANG, L.; LICHENG, L.; LU, C.; LIU, L.; WU, D. Transformation of doped Fe in pitch sphere in carbonization and activation process. *Fuel*, v. 79, p. 1991-1996, 2000.

ZIELKE, U.; HÜTTINGER, K. J.; HOFFMAN, W. P. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry. *Carbon*, v. 34, p. 983 -998, 1996.