



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**



**COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**COMPARAÇÃO DE DOIS MÉTODOS PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO  
A PARTIR DO PENDÃO DE SISAL**

**JORGE JACÓ ALVES MARTINS**

**Campina Grande - PB**

**2016**

**JORGE JACÓ ALVES MARTINS**

**COMPARAÇÃO DE DOIS MÉTODOS PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO  
A PARTIR DO PENDÃO DE SISAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola.

**Orientadoras: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula Trindade Rocha  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Josivanda Palmeira Gomes**

**Área de concentração:** Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas

**Campina Grande - PB**

**2016**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- M386c      Martins, Jorge Jacó Alves.  
                Comparação de dois métodos para produção de carvão ativado a partir do  
pendão de sisal / Jorge Jacó Alves Martins. – Campina Grande, 2017.  
                110 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de  
Campina Grande, Centro de tecnologia e Recursos Naturais, 2017.  
                "Orientação: Profa. Dra. Ana Paula Trindade Rocha, Profa. Dra. Josivanda  
Palmeira Gomes".  
                Referências.
1. Carvão Ativado. 2. Adsorção. 3. Azul de metileno. 4. *Agave Sisalana* Perrine.  
I. Rocha, Ana Paula Trindade. II. Gomes, Josivanda Palmeira. III. Título.

CDU 631(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS



COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO

**JORGE JACÓ ALVES MARTINS**

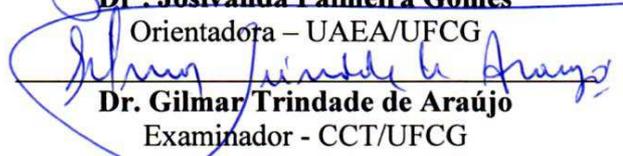
**COMPARAÇÃO DE DOIS MÉTODOS PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO  
ATIVADO A PARTIR DO PENDÃO DE SISAL**

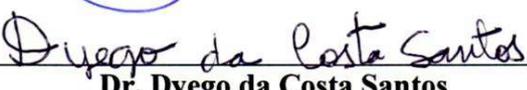
**APROVADA: 04 de março de 2016**

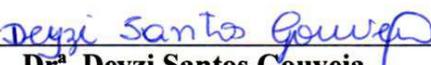
**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Trindade Rocha**  
Orientadora - UAEALI/UFCEG

  
\_\_\_\_\_  
**Dr<sup>a</sup>. Josivanda Palmeira Gomes**  
Orientadora – UAEA/UFCEG

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Gilmar Trindade de Araújo**  
Examinador - CCT/UFCEG

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Dyego da Costa Santos**  
Examinador - PDJ/CNPQ/UFCEG

  
\_\_\_\_\_  
**Dr<sup>a</sup>. Deyzi Santos Gouveia**  
Examinadora - UAEALI/UFCEG

**Campina Grande - PB**

**2016**

*A Deus, em primeiro lugar, e as duas pessoas mais importantes da minha vida: meus pais, **Maria das Neves Alves Martins** e **Manoel Roberto Martins Alves**, pela vida, amor e pelos ensinamentos. Eles que dedicaram suas vidas a minha educação e sonharam com esse momento tanto quanto eu! **DEDICO-VOS!***

*“Bem-aventurado aquele que não segue o conselho dos ímpios, pois é como árvore plantada à beira das águas correntes: dá frutos no tempo certo e suas folhas nunca murcham. Tudo que ele faz prospera!”*

***Salmos 1:1-3***

## AGRADECIMENTOS

A DEUS, força maior na minha vida, energia que me impulsionou a realizar esse sonho, aquele que esteve comigo em todos os momentos, me protegendo de tudo que era mau, dentro e fora da universidade.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula Trindade Rocha, pela sua indispensável orientação e sua paciência durante toda essa carreira.

Ao Prof. Dr. Gilmar Trindade Rocha, pela insubstituível orientação, conselhos e amizade.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Josivanda Palmeira, por todo apoio, confiança, descontração, orientação e companheirismo profissional.

A meu pai Manoel Roberto Martins Alves, por todo amor, paciência e dedicação que sempre teve para comigo, homem, o qual tenho maior orgulho de chamar de pai.

A minha mãe Maria das Neves Alves Martins, por ser tão dedicada e amiga, por ser a pessoa que mais me apoia com suas orações em meu favor e que acredita na minha capacidade. Meu agradecimento pelas horas em que ficou ao meu lado, não me deixando desistir e me mostrando que sou capaz de chegar onde desejo.

Aos meus irmãos e irmãs: Ana Nery Alves Martins, Angélica Alves Martins, Neury Jane Alves Martins, José Augusto Alves Martins, Andreza do Socorro Alves Martins e Lucas Alves Martins. A todos, pela companhia, carinho e momentos de descontração vividos a cada dia.

A Ângela da Costa Nogueira, pôr todo apoio, amizade e profissionalismo.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela concessão da bolsa durante todo o período de realização deste mestrado.

À UFCG, pela oportunidade da conclusão desse trabalho que me foi dada.

A todos os companheiros de laboratório, pelos ensinamentos, críticas construtivas, aprendizagem e incentivo.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	v
LISTA DE TABELAS .....	x
RESUMO .....	xiv
ABSTRACT .....	xv
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Objetivo geral .....	3
1.2 Objetivos específicos.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 Sisal .....	4
2.2 O pendão de sisal dentro do contexto dos resíduos agroindustriais .....	5
2.3 Carvão ativado.....	7
2.4 Carvão ativado com NaOH .....	7
2.5 Aplicações do carvão ativado.....	9
2.6 Processo de adsorção.....	12
2.7 Modelagem cinética.....	13
3 MATERIAL E MÉTODOS .....	15
3.1 Local de realização dos experimentos .....	15
3.2 Matéria-prima .....	15
3.3 Elaboração dos carvões ativados .....	15
3.4 Caracterização do material lignocelulósico.....	18

3.4.1	Determinação do teor de água .....	18
3.4.2	Determinação do teor de extrativos .....	18
3.4.3	Determinação do teor de lignina insolúvel .....	19
3.4.4	Determinação do teor de holocelulose.....	20
3.4.5	Determinação do teor de celulose.....	20
3.4.6	Determinação do teor de poliose ou hemicelulose .....	21
3.4.7	Determinação do teor de cinzas .....	21
3.4.8	Análise termogravimétrica (TGA).....	22
3.4.9	Fluorescência de raios-X (FRX).....	22
3.5	Planejamento experimental .....	22
3.6	Caracterização dos carvões ativados .....	23
3.6.1	Rendimento do carvão obtido.....	23
3.6.2	Mesoporosidade dos carvões .....	24
3.6.3	Microporosidade dos carvões .....	25
3.6.4	Ponto de carga zero (PCZ).....	26
3.6.5	Determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões .....	26
3.6.6	Método de Boehm.....	26
3.6.7	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	28
3.6.8	Fluorescência de raios-X (FRX).....	28
3.6.9	Teores de água e cinzas .....	28
3.7	Testes de adsorção.....	28
3.7.1	Efeito do tempo e da temperatura de adsorção .....	28
3.8	Modelagem cinética.....	30
3.8.1	Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem.....	31
3.8.2	Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem .....	31

3.8.1	Modelo de Avrami.....	32
3.8.2	Modelo de Elovich.....	32
3.8.3	Modelo de difusão intraparticular.....	32
3.9	Efeito da temperatura sobre a adsorção.....	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1	Caracterização do pendão de sisal.....	35
4.1.1	Análise termogravimétrica (TG).....	36
4.2	Caracterização dos adsorventes produzidos .....	38
4.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	43
4.2.2	Fluorescência de raios-X (FRX).....	45
4.3	Análise Estatística .....	46
4.3.1	Rendimento dos carvões ativados “A” .....	46
4.3.2	Rendimento dos carvões ativados “B” .....	48
4.3.3	Mesoporosidade dos carvões .....	50
4.3.4	Porcentagem de azul de metileno adsorvido.....	55
4.3.5	Microporosidade dos carvões .....	58
4.3.6	Ponto de carga zero (PCZ).....	60
4.3.7	Determinação dos grupos ácidos e básicos pelo método de Boehm .....	63
4.3.8	Teor de água .....	69
4.3.9	Cinzas .....	72
4.4	Modelagem cinética.....	76
5	CONCLUSÕES .....	82
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	84
	APÊNDICE – A .....	94

APÊNDICE – B.....	100
APÊNDICE – C.....	109

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Pendão de sisal sendo coletado .....	15
Figura 4.1. Curvas TGA, DrTGA do pendão de sisal .....	37
Figura 4.2. Espectros na região do infravermelho dos carvões ativados “A” e “B” .....	44
Figura 4.3. Diagrama de Pareto para rendimento dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização .....	48
Figura 4.4. Diagrama de Pareto para rendimento dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização .....	49
Figura 4.5. Superfícies de resposta e curvas de contorno do rendimento dos carvões ativados “B”, em função da temperatura e do tempo de carbonização .....	50
Figura 4.6. Diagrama de Pareto para mesoporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização .....	52
Figura 4.7. Superfícies de resposta e curvas de contorno da mesoporosidade dos carvões ativados “A”, em função da temperatura e do tempo de carbonização.....	53
Figura 4.8. Diagrama de Pareto para mesoporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização .....	54
Figura 4.9. Superfícies de resposta e curvas de contorno da mesoporosidade dos carvões ativados “B”, em função da temperatura e do tempo de carbonização .....	55
Figura 4.10: Diagrama de Pareto para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.....	56
Figura 4.11: Diagrama de Pareto para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização .....	57
Figura 4.12: Diagrama de Pareto para microporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	59

Figura 4.13: Diagrama de Pareto para microporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização .....	60
Figura 4.14: Diagrama de Pareto para o ponto de carga zero para os carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização .....	61
Figura 4.15. Diagrama de Pareto para o ponto de carga zero para os carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização .....	63
Figura 4.16. Diagrama de Pareto para grupos ácidos de Boehm para os carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.....	64
Figura 4.17. Superfícies de resposta e curvas de contorno dos grupos ácidos de Boehm dos carvões ativados “A”, em função da temperatura e do tempo de carbonização..	65
Figura 4.18. Diagrama de Pareto para grupos ácidos de Boehm para os carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.....	66
Figura 4.19. Diagrama de Pareto para grupos básicos de Boehm para os carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.....	67
Figura4.20. Diagrama de Pareto para grupos básicos de Boehm para os carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.....	69
Figura 4.21. Diagrama de Pareto para os teores de água dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização .....	71
Figura 4.22. Diagrama de Pareto para os teores de cinzas dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização .....	72
Figura 4.23. ANOVA para os teores de cinzas dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização .....	73
Figura 4.24. Superfícies de resposta e curvas de contorno para os teores de cinzas dos carvões ativados “A”, em função da temperatura e do tempo de carbonização.....	74
Figura 4.25. Diagrama de Pareto para cinzas dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	75

Figura 4.26. Superfícies de resposta e curvas de contorno para os teores de cinzas dos carvões ativados “B”, em função da temperatura e do tempo de carbonização .....	76
Figura 4.27. Ajuste do modelo cinético de Pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção do corante azul de metileno.....	78
Figura 4.28. Lotes de difusão intraparticular para adsorção dos carvões ativados “3A” e “2B” em diferentes temperaturas.....	79
Figura 4.29. Gráfico de Arrhenius de $\ln K_2$ versus $1/T$ para determinação da energia de ativação.....	81
Figura B.1 Valores experimentais versus valores previstos pelo modelo e Valores preditos versus resíduos para rendimento dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização. ....	100
Figura B.2 Valores experimentais versus valores previstos pelo modelo e Valores preditos versus resíduos para rendimento dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização. ....	100
Figura B.3 Valores experimentais versus valores previstos pelo modelo e Valores preditos versus resíduos para mesoporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização. ....	101
Figura B.4 Valores experimentais versus valores previstos pelo modelo e Valores preditos versus resíduos para mesoporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	101
Figura B.5 Valores experimentais versus valores previstos pelo modelo e Valores preditos versus resíduos para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	102
Figura B.6 Valores experimentais versus valores previstos pelo modelo e Valores preditos versus resíduos para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	102

Figura B.7 Valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo e Valores preditos <i>versus</i> resíduos para microporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	103
Figura B.8 Valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo e Valores preditos <i>versus</i> resíduos para microporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	103
Figura B.9 Valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo e Valores preditos <i>versus</i> resíduos para o ponto de carga zero para os carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	104
Figura B.10 Valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo e Valores preditos <i>versus</i> resíduos para o ponto de carga zero dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	104
Figura B.11 Valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo e Valores preditos <i>versus</i> resíduos dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.....	105
Figura B.12 Valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo e Valores preditos <i>versus</i> resíduos para grupos ácidos de Boehm dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	105
Figura B.13 Valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo e Valores preditos <i>versus</i> resíduos para grupos básicos de Boehm dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	106
Figura B.14 Valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo e Valores preditos <i>versus</i> resíduos para grupos básicos de Boehm dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	106
Figura B.15 Valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo e Valores preditos <i>versus</i> resíduos para teor de água dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	107

Figura B.16 Valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo e Valores preditos <i>versus</i> resíduos para teor de água dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	107
Figura B.17 Valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo e Valores preditos <i>versus</i> resíduos para cinzas dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	108
Figura B.18 Valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo e Valores preditos <i>versus</i> resíduos para cinzas dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	108
Figura C.1 Pontos de carga zero obtidos para os carvões ativados “A” .....	109
Figura C.2 Pontos de carga zero obtidos para os carvões ativados “B” .....	110

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Matriz de planejamento para elaboração dos carvões ativados de pendão de sisal com suas respectivas variáveis independentes e seus níveis reais e codificados.	23
Tabela 4.1 Teores dos constituintes do pendão de sisal em porcentagem.....	35
Tabela 4.2. Valores médios das variáveis dependentes, obtidas para a produção de carvão ativado do pendão de sisal, ambos produzidos pelos dois processos.....	39
Tabela 4.3. Composição química dos carvões ativados em porcentagem.....	45
Tabela 4.4. ANOVA para rendimento dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização. ....	47
Tabela 4.5. ANOVA para rendimento dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização. ....	48
Tabela 4.6. ANOVA para mesoporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização. ....	51
Tabela 4.7. ANOVA para a mesoporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	53
Tabela 4.8. ANOVA para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	55
Tabela 4.9. ANOVA para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	57
Tabela 4.10. ANOVA para a microporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	58
Tabela 4.11. ANOVA para microporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	59

Tabela 4.12. ANOVA para o ponto de carga zero dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	61
Tabela 4.13. ANOVA para o ponto de carga zero dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	62
Tabela 4.14. ANOVA para os grupos ácidos de Boehm dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	63
Tabela 4.15. ANOVA para os grupos ácidos de Boehm dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	65
Tabela 4.16. ANOVA para grupos básicos de Boehm dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	66
Tabela 4.17. ANOVA para grupos básicos de Boehm dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	68
Tabela 4.18. ANOVA para os teores de água dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	70
Tabela 4.19. ANOVA para os teores de água dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	71
Tabela 4.20. ANOVA para os teores de cinzas dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	72
Tabela 4.21. ANOVA para os teores de cinzas dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	74
Tabela 4.22. Parâmetros dos modelos cinéticos para o processo de adsorção do corante azul de metileno. ....	77
Tabela 4.23. Parâmetros de difusão intraparticular para adsorção de azul de metileno sobre carvões ativados. ....	80
Tabela A.1 Coeficientes de regressão para rendimento dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização. ....	94

Tabela A.2 Coeficientes de regressão para rendimento dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização. ....	94
Tabela A.3 Coeficientes de regressão para mesoporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização. ....	94
Tabela A.4 Coeficientes de regressão para mesoporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	95
Tabela A.5 Coeficientes de regressão para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.....	95
Tabela A.6 Coeficientes de regressão para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.....	95
Tabela A.7 Coeficientes de regressão para microporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	96
Tabela A.8 Coeficientes de regressão para microporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	96
Tabela A.9 Coeficientes de regressão para o ponto de carga zero dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.....	96
Tabela A.10 Coeficientes de regressão para o ponto de carga zero dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.....	97
Tabela A.11 Coeficientes de regressão para grupos ácidos de Boehm dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.....	97
Tabela A.12 Coeficientes de regressão para grupos ácidos de Boehm dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.....	97
Tabela A.13 Coeficientes de regressão para grupos básicos de Boehm dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.....	98
Tabela A.14 Coeficientes de regressão para grupos básicos de Boehm para os carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	98

Tabela A.15 Coeficientes de regressão para teores de água dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	98
Tabela A.16 Coeficientes de regressão para teores de água dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	99
Tabela A.17 Coeficientes de regressão para teores de cinzas dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	99
Tabela A.18 Coeficientes de regressão para teores de cinzas dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização. ....	99

## RESUMO

Partindo do pressuposto de que a cada ano aumentam-se os estudos relacionados ao destino dos resíduos, que são descartados por não terem utilidades, buscamos neste trabalho realizar dois tratamentos básicos no pendão de sisal para produzir carvões ativados: o primeiro, denominado de “A”, foi produzido a partir da carbonização direta do pendão de sisal e, em seguida, ativada com NaOH, e o segundo tipo, produzido a partir da carbonização da biomassa pré-tratada com o NaOH como agente ativador. Foi utilizado nos tratamentos separadamente, um planejamento fatorial  $2^2$  com mais três repetições no ponto central, totalizando sete experimentos para cada tipo de tratamento. Os adsorventes produzidos foram caracterizados quanto a: teor de água, teor de Cinzas, ponto de carga zero, mesoporosidade, percentagem de azul de metileno removido, microporosidade, grupos ácidos e básicos de Boehm e rendimento. A biomassa apresentou  $9,84 \pm 1,17\%$  de extrativos totais,  $25,82 \pm 0,19\%$  de lignina insolúvel,  $64,20 \pm 1,48\%$  de holocelulose,  $53,25 \pm 4,06\%$  celulose,  $9,94 \pm 0,04\%$  de teor de água e  $1,4 \pm 0,02\%$  de teor de cinzas. Sendo essas características de uma boa matéria prima para produção de carvão ativado. A determinação da faixa de temperatura e tempo de operação foi efetuada por meio de análise termogravimétrica. Foi possível verificar que os materiais apresentaram resultados de acordo com a literatura para carvões ativados, ou seja, baixa úmida (1,79 a 6,92%), elevada capacidade adsorção do azul de metileno (99,03 a 99,94%), presença de grupos fenólicos e ausência de grupos carboxílicos e lactônicos, superfície carregada positivamente e rendimentos satisfatórios (3,23 a 23,22%). Foi verificado que os carvões ativados “B” apresentaram melhores características de adsorventes, quando comparados aos carvões ativados “A”. Dentre os modelos cinéticos testados, foi o de Pseudo-segunda ordem que melhor se ajustou aos dados experimentais. A energia de ativação do processo de adsorção foi calculada e apresentou valores de 106,20 kJ/mol para o carvão ativado 3A, que apresentou uma adsorção máxima de 118,424 mg/g, e 231,51 kJ/mol para o carvão ativado 2B, que apresentou uma adsorção máxima 117,000, indicando uma interação do tipo química entre moléculas do azul de metileno e sítios ativos do carvão ativado.

**Palavras-chave:** carvão ativado, adsorção, azul de metileno, *Agave sisalana* Perrine.

## ABSTRACT

On the assumption that each year increase the studies related to the fate of residues that are discarded because they have not, we seek this job perform two basic treatments in sisal tassel to produce coals enabled: the first, called "A", was produced from the carbonization of tassel sisal and then activated with NaOH, and the second type, produced from the carbonization of biomass pre-treated with NaOH as activating agent. Was used in treatments separately, a 2<sup>2</sup> factorial planning with three repetitions at center point, totaling seven experiments for each type of treatment. The produced adsorbents have been characterized as: water content, ash content, point of zero charge, mesoporosidade, percentage of methylene blue removed, microporosity, acidic and basic groups of Boehm and income. Biomass presented 9.84 1.17% ± extractives 25.82 ± 0.19 total% insoluble lignin, 64.20 ± 1.48% to holocelulose, 53.25% cellulose, 9.94 4.06 ± ± 0.04% water content and 1.4 ± 0.02% ash content. Being these characteristics of a good raw material for activated carbon production. The determination of the temperature range and time of operation was carried out by means of thermogravimetric analysis. It was possible to verify that materials presented results according to literature for coals enabled, i.e. low humid (1.79 to 6.92%), high adsorption of methylene blue (99.03 the 99.94%), presence of phenolic groups and absence of carboxylic groups and lactônicos, positively charged surface and satisfactory income (3.23 to 23.22%). It was verified that the coals enabled "B" presented best features of adsorbents when purchased the coals enabled "A". Among the kinetic models tested was the Pseudo-second order that best fit to the experimental data. The activation energy of the adsorption process was calculated and presented values of 106.20 kJ/mol for the activated charcoal 3A and 231.51 kJ/mol for the activated charcoal 2B, that presented a maximum adsorption 117.000, indicating a physical type interaction between methylene blue and molecules active sites of activated charcoal.

**KEY WORDS:** activated carbon, adsorption, methylene blue, *Agave sisalana* Perrine.

## 1 INTRODUÇÃO

O sisal (*Agave sisalana* Perrine) é uma das principais culturas já cultivadas no Nordeste brasileiro, desde sua chegada ao semiárido, por volta dos anos de 1910. Essa planta fibrosa tem se destacado na produção de uma fibra fácil de ser inserida no cotidiano de, praticamente, todas as classes sociais consumidoras, tornando-se, assim, a principal fonte de renda de milhares de famílias nordestinas. Hoje, governos e entidades vêm lançando políticas de fortalecimento e reordenamento da cadeia produtiva do sisal, visto que, o mesmo apresenta grande potencial, não só para produção de fibra, mas também, de uma infinidade de outros produtos, dentre os quais pode-se citar: o bioetanol, xampu contra caspa, remédio para doenças de pele, acaricidas e, principalmente, ração animal.

Além da preciosa fibra, o sisal é capaz de produzir derivados, dentre os quais podemos citar: o seu escarpo e pendão floral ou, simplesmente, pendão, como é popularmente conhecido no Nordeste do Brasil. Essa parte da planta desperta a atenção, pois a mesma desenvolve-se do quarto ao oitavo ano de vida da planta e não existem estudos que apresentem o seu aproveitamento. Pode-se observar um fato comum entre os próprios moradores da região, que quando necessário, devido a sua baixa densidade, fazem uso dessa parte da planta para confecção de ripas para telhados, cercas para animais, lenha, entre outros. Porém, é notável que grande parte desse material permaneça no campo, por não ser aproveitado pela indústria. O carvão ativado é um produto a base de carbono, produzido a partir de diferentes materiais vegetais. Diferente do carvão comum, ele deve apresentar uma porosidade bastante desenvolvida, pois esta deve apresentar capacidade de adsorção seletiva de gases, líquidos e, até mesmo, contaminantes existentes nessas duas fases de estado da matéria.

O carvão ativado pode ser produzido a partir de diferentes materiais, sendo o processo de produção distinto para cada matéria prima e para cada adsorbato que se deseja adsorver. As matérias-primas utilizadas para o processo de ativação, e os parâmetros do processo determinam as propriedades físicas e as características do desempenho do carvão ativado resultante. A modificação dessas propriedades de ativação determina a distribuição e o volume de poros.

Além do que foi exposto até aqui, pode-se destacar o resíduo agroindustrial como um problema ambiental, gerado pelo descarte da parte da planta que não agrega valor comercial,

resultando em montanhas de resíduos propícios à proliferação de bactérias, fungo, insetos, além de doenças. Esse resíduo que apresenta baixo custo e disponibilidade, principalmente, na região semiárida do Brasil, pode ser vista como biomassa disponível para geração de vários produtos, dentre eles o carvão ativado que irá agregar valor a esse produto, além de contribuir para minimizar os problemas ambientais causados pelo mesmo.

Do ponto de vista da otimização de processos, tem-se buscado por novas tecnologias que possibilitem a obtenção de produtos com maior nível de qualidade, eficiência e redução dos custos de produção e desperdícios, sendo esses os fatores primordiais ao desenvolvimento da inovação tecnológica.

Assim, trata-se de um material que está precisando de um destino ou finalidade, e visualizando o potencial desse elemento para produção de carvão ativado, esse trabalho vislumbra realizar um estudo sobre as propriedades desse material para produção de carvão ativado através de duas rotas de tratamento, dando dessa maneira, um destino e uma aplicação industrial ao pendão de sisal. Porém, surge a necessidade de desenvolvimento de conhecimento e tecnologia que venha a viabilizar o aproveitamento de toda a potencialidade dessa biomassa como fonte potencial de carvão ativado.

## 1.1 Objetivo geral

Avaliar a qualidade dos carvões ativados produzidos a partir do pendão de sisal (*Agave sisalana* Perrine) por dois processos diferentes: o primeiro tipo a partir da carbonização direta do pendão de sisal e, em seguida, ativada com NaOH e, o segundo tipo, produzido a partir da carbonização da biomassa pré-tratada com o NaOH como agente ativador, além de verificar a qualidade dos materiais adsorventes produzidos.

## 1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os pendões de sisal quanto ao teor de água, cinzas, teor de lignina, holocelulose, celulose, hemicelulose, fluorescência de raios-X e análise termogravimétrica;
- Produzir carvões ativados a partir do pendão de sisal, utilizando como agente ativador o hidróxido de sódio (NaOH) em dois diferentes processos de operação e ativação, e caracterizar a porosidade dos materiais preparados, utilizando métodos de adsorção de solução do corante azul de metileno e iodo;
- Identificar os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado, utilizando o método adaptado de Boehm e espectrofotometria de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, (FTIR);
- Determinar as propriedades eletroquímicas dos adsorventes identificando o ponto de carga zero (PCZ);
- Analisar os diversos produtos da ativação, utilizando a técnica de fluorescência de raios-X, a qual permite a identificação dos elementos individuais presentes na amostra;
- Determinar as curvas cinéticas do corante, contrapondo os modelos teóricos aos resultados experimentais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Sisal

O sisal ou agave (*Agave sisalana* Perrine) é uma planta herbácea bastante rústica, oriunda da península de Yucatán no México, que pertence à família botânica das Asparagaceae, e encontrou na Caatinga do Nordeste brasileiro, nos estados de Alagoas, Bahia, Ceará, Paraíba, Pernambuco, Piauí e Rio Grande do Norte, condições favoráveis para seu crescimento e desenvolvimento (SISAL, 1980; PIRANI & LOPES, 2015). Quando a planta está no final de seu ciclo vegetativo, ela produz uma haste que nasce da parte central, denominada de pendão.

A planta produz uma fibra bastante resistente e é, mundialmente, utilizada em diversos tipos de indústrias, como a de tecidos, cordas, ceras, sabão, bebidas e ração animal, sendo cultivada comercialmente para estes fins, em países como Quênia, Haiti, e no Brasil (SATYANARAYANA et al., 1990; MARTIN et al., 2009). O sisal vem sendo objeto de diversos estudos, nas mais variadas áreas, por conta desta versatilidade já mencionada.

Segundo Martin et al. (2009), é a principal fibra dura produzida no mundo, correspondendo a aproximadamente 70% da produção comercial de todas as fibras desse tipo. Os mesmos autores realizaram ensaios de resistência à tração, análise da composição química, difração de raios-X, e estudos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) ao longo do comprimento da fibra brasileira, e verificaram que a mesma apresenta propriedades mecânicas e térmicas dentro da faixa relatada na literatura, mostrando-se adequada para ser utilizada em materiais compósitos poliméricos diversos.

De acordo com Alvarenga Júnior (2012), o sisal tem como característica principal o conhecimento de ser a maior fonte de fibras duras do mundo. Conforme Suinaga et al. (2006), os principais produtores no Brasil são as regiões semiáridas dos Estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte, regiões com escassez ou nenhuma possibilidade de alternativa para exploração de outras culturas. Segundo Suinaga et al. (2006), o aproveitamento da fibra do sisal (beneficiada ou industrializada) traz muita rentabilidade econômica em divisas para o Brasil, além de gerar empregos diretos e indiretos devido à sua cadeia produtiva, uma vez que o cultivo dessa agavaceae é responsável por fixar famílias à região semiárida nordestina.

## 2.2 O pendão de sisal dentro do contexto dos resíduos agroindustriais

Há muito tempo, é sabido que o Brasil é detentor de uma grande área agricultável, com diferentes tipos de solos que atendem à demanda de variadas culturas e a grande quantidade de corpos hídricos presentes em quase todos os estados da Federação, o que facilita para ser um dos líderes mundiais na produção e exportação de vários produtos agrícolas, como por exemplo, café, soja, castanha de caju, açúcar, etanol e suco de laranja, bem como outros produtos que ainda merecem destaque no comércio interno e externo, como arroz, milho, algodão e diversas frutas *in natura*. (MAPA, 2015).

Por conta deste potencial e realidade produtiva, além da crescente mão de obra especializada e de certa forma barata, quando comparada a outros países, o Brasil atraiu a atenção para diversas empresas do ramo agroindustrial, além do governo ter incentivado as Cooperativas, pequenas e médias empresas que atuam processando tais matérias primas, o que gerou grande impacto na economia local de muitos lugares, no processamento das matérias primas, novas tecnologias do campo a distribuição e aceitação por parte dos consumidores. Por conta disso, existe no mercado uma grande quantidade de produtos alimentícios a partir da matéria prima brasileira, entretanto, tudo isso não trouxe somente benefícios.

Com todo este crescimento, veio também a grande quantidade de resíduos gerados pelas agroindústrias e pelos consumidores. O IPEA (2012) afirmou que são gerados mais de 290 milhões de toneladas de resíduos agroindustriais por ano, onde partes descartadas como cascas, caroços, folhas, bagaços, pedúnculos, além de produtos avariados nas etapas da colheita até a exposição nos supermercados e feiras, produtos contaminados por fungos e afins, são descartadas todos os dias nos lixões, ou até me nas ruas, contribuindo para o acúmulo do lixo urbano.

Há vários anos vêm se discutindo esta problemática dos resíduos gerados e Pelizer et al. (2007) já afirmavam, que as perdas econômicas no processo produtivo são consideráveis e, se não recebem destinação adequada, podem proporcionar problemas ambientais, em razão da sua grande carga poluidora, colocando em evidência a necessidade da instalação de sistemas de produção sustentáveis e que reaproveitem o máximo possível dos subprodutos gerados.

Os consumidores e as instituições de ensino, cada vez mais conscientes desta problemática, vêm levantando diálogos e propostas sobre a possibilidade do reaproveitamento destes resíduos, onde aqueles que possuem condições sanitárias podem ser reaproveitados em novos alimentos ou novos produtos, e até mesmo aqueles com presença de microrganismos serem transformados em adubos ou fertilizantes no processo de compostagem.

Dos processos criados para reaproveitamento dos resíduos, podem ser destacados a queima de biomassa vegetal em Biorefinarias (ROSA et al., 2011; NUNES et al., 2013), a produção de adsorventes (SUN et al., 2013; HUANG et al., 2015), produção de goma xantana, importante adjuvante na produção de diversos alimentos (MENEZES et al., 2012), fabricação comercial de diversas enzimas como celulasas e xilases (LADEIRA et al., 2010), proteases (LADEIRA et al., 2010) e, nos últimos anos, compósitos poliméricos como a nanocelulose (LEÃO et al., 2011).

Segundo Oliveira & Dias (2015), a cultura do sisal hospeda grande potencial econômico. Além da fibra, único produto utilizado comercialmente e que corresponde a apenas 4% (quatro por cento) da composição das palmas, seu suco (que corresponde a 60% da palma) que contém ecogenina, com múltiplas possibilidades de utilização industrial, pode ser utilizado na produção de biofertilizantes e de bioinceticidas, enquanto a fibra pode ser transformada em compósitos para a construção civil (forros, divisórias), fabricação de móveis e na indústria automotiva, já do pendão e bulbo, podem-se produzir briquetes para a geração de energia. Tudo isso, no entanto, depende de investimentos em ciência e tecnologia por parte de órgãos públicos, o que não se concretiza.

Como foi mencionado anteriormente, a fabricação de adsorventes é uma das formas de aproveitar grande quantidade dessa biomassa e transformar em produtos que podem ser utilizados em diversas outras indústrias.

Desse modo, é possível afirmar que existe uma grande quantidade de biomassa sendo produzida e que vem sendo desperdiçada, mas que pode ser aproveitada, gerando novos produtos, subprodutos e adjuvantes, agregando valor ao que antes era considerado lixo, sendo usado na adubação ou como ração animal, porém, se descartado de forma incorreta, pode trazer riscos à saúde. É necessário mais investimento em pesquisas para descobrir novos potenciais

para a utilização destes resíduos, contribuindo assim, para o desenvolvimento de diversas indústrias, além de preservar o meio ambiente.

### **2.3 Carvão ativado**

De acordo com Macedo et al. (2006), uma alternativa para o reaproveitamento dos resíduos agrícolas baseia-se na preparação de carvão ativado. O carvão ativado é o produto mais utilizado em processos de separação e purificação de água, principalmente, devido à sua estrutura e área superficial altamente porosa. As propriedades físicas dos carvões ativados são, essencialmente, dependentes das condições de preparação. O processo de ativação promove a conversão dos microporos já existentes para mesoporos, bem como a formação de novos microporos. Este alargamento de diâmetro de poros após a ativação, torna carvões ativados eficazes para a adsorção de corantes a partir de solução aquosa.

Segundo Gomide (1988), o carvão ativado pode ser utilizado em indústrias de alimentos, bebidas, farmacêuticas, químicas, em operações que visam o tratamento de ar e água, desumidificação de gases; recuperação de vapores de solventes valiosos; branqueamento das soluções de açúcar, óleos vegetais e minerais; recuperação de vitaminas e de outros produtos contidos em mostos de fermentação; separação de gases raros; desodorização de esgotos, cozinhas e sanitários; secagem de gases; remoção de contaminantes em efluentes industriais; dentre muitas outras aplicações (MUCCIACITO, 2006).

Para Giraldo et al. (2007), os microporos constituem, principalmente, a estrutura porosa, enquanto outras apresentações de carvões ativados têm uma estrutura complexa formada por microporos, mesoporos e macroporos. Os diâmetros dos microporos são menores (10-40  $\mu\text{m}$ ), proporcionando uma maior taxa de adsorção. Outra vantagem dos carvões ativados ricos em microporos, é que as distâncias entre as fibras podem ser controladas por seleção do material precursor para permitir a obtenção do adsorvente desejado.

### **2.4 Carvão ativado com NaOH**

Por conta da grande demanda de carvão ativo para diferentes tipos de indústrias, é muito importante escolher adequadamente o processo de ativação do carvão, pois é necessário observar fatores econômicos, ambientais e a função que irá desempenhar dentro do processo industrial (TSENG, 2006).

Segundo diversos autores, o carvão ativado com hidróxido de sódio (NaOH) apresenta diferenças importantes em relação aos processos de ativação que comumente utilizam hidróxido de potássio (KOH), uma vez que o peso molecular de KOH (56,1 g/mol) é maior do que a de NaOH (40,0 g/mol), fazendo com que a dosagem de NaOH no processo de ativação seja menor do que a de KOH. Além disso, NaOH é mais barato, menos corrosivo e causa menos impactos ambientais do que KOH (LILLO-RODENAS et al., 2001a; PERRIN et al., 2004; TSENG, 2006).

O NaOH apresenta-se comercialmente como um sólido branco, muito higroscópico, inorgânico, nas formas de escamas, pó, perolas e micro pérolas. Apresenta massa específica de 2,12g/mL, ponto de fusão de 318,4 °C e ponto de ebulição de 1390 °C (SILVA, 2012), o que propicia seu uso em diversos setores e processos industriais. Além disso, vem sendo muito utilizado como agente químico ativante na produção de carvão ativado, conforme foi mencionado anteriormente, sendo o precursor do processo de ativação química.

Algumas reações foram propostas (LILLO-RÓDENAS et al., 2001b; 2003), partindo de considerações termodinâmicas, para explicar a interação entre a matriz carbonosa e o agente ativador (NaOH) durante o processo de ativação. Os autores concluíram que na reação era produzido H<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e compostos de sódio (Na ou Na<sub>2</sub>O), segundo a reação 2.1:



O carbonato de sódio produzido no processo, durante a lavagem resulta numa solução que pode ser reciclada (MACHADO, 2013). O NaOH ativante tem a capacidade desidratante que influencia na decomposição por pirólise, inibindo a formação de betuminosos no interior dos poros, contribuindo assim para desenvolvimento de microporos, mesoporos e macroporos (CUBAS, 2010). Como se pode perceber, o NaOH apresenta vantagens que fazem seu uso cada vez mais frequente como agente ativador em diversos tipos de biomassa, visando a produção de carvão ativo.

Cazetta et al. (2011) produziu carvões ativados a partir de casca de coco, ativados com NaOH e percebeu que os mesmos apresentaram elevada área superficial. Os mesmos autores efetuaram cinética de equilíbrio a partir da adsorção de azul de metileno e concluíram que o

carvão ativado produzido e ativado com NaOH é potencial material para o tratamento de água e esgoto a remoção de alguns poluentes orgânicos.

## 2.5 Aplicações do carvão ativado

O carvão ativado atualmente tem sido uns dos principais materiais estudados para a adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. De acordo com Bahri et al. (2012), sua complexa estrutura de poros, associada a elevada área superficial, contendo diversos grupos funcionais e oxigênio, tem levado a sua ampla utilização frente a materiais como zeólitas, argilas, entre outros.

Barbosa et al. (2014) estudaram a aplicação do carvão ativado de aguapé (CAA) na remoção de compostos fenólicos em soluções aquosas. Segundo o autor, variou-se o pH inicial de algumas soluções fenólicas com o objetivo de se avaliar o efeito desse parâmetro na adsorção. Amostras de 100 mg do CAA foram colocadas em contato com 25 mL das soluções dos adsorbatos a 500 mg/L, com valores de pH ajustados numa faixa de 2 a 11 com soluções diluídas de HCl ou NaOH, sob agitação constante de 120 rpm a 25 °C, por 24 h. De acordo com os resultados, os autores concluíram que:

- o processo de adsorção mostrou-se dependente do pH do meio, com melhor adsorção para o pH = 10,0;
- a cinética de adsorção segue um mecanismo de Pseudo-segunda ordem e o modelo teórico de *Freundlich* foi o mais adequado aos resultados das isotermas;
- os parâmetros termodinâmicos apresentados indicaram que a adsorção dos compostos fenólicos sobre o carvão ativado é um processo espontâneo, endotérmico e tem tendência a desordem.

PATHANIA et al. (2013) estudaram a aplicação do carvão ativado produzido a partir da fibra do figo (*Ficus carica*), na remoção de azul de metileno, por absorção. Os ensaios foram realizados num erlenmeyer contendo adsorvente e 100 mL de solução de azul de metileno, repetindo com várias concentrações iniciais. A adsorção ocorreu a temperatura de 30° C e 120 rpm, até o alcance do equilíbrio. Com o tratamento dos resultados, os autores concluíram que:

- os parâmetros de funcionamento para a adsorção máxima foram concentração da solução corante (0,05 g/100 mL), a dosagem de adsorvente (0,5 g/100 mL), tempo de contacto (80 min) e temperatura (303 K);
- a remoção do corante azul de metileno é dependente do pH e a remoção máxima foi atingida para o pH = 7,8;
- a taxa de adsorção foi encontrada para obedecer à cinética de Pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intraparticular mostrou um bom coeficiente de correlação.

Gupta et al. (2013) estudaram a viabilidade do carvão ativado produzido a partir das fibras de figo (*Ficus carica*), sob ativação com micro-ondas e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, para ser utilizado na remoção dos íons Cu<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>. O processo de carbonização da fibra pôde ser resumido pela reação de carbonização genérica 2.2:



Na síntese, 25 g de FCC foi tratado com 70 mL de solução de ácido fosfórico (20%) para formar a pasta. Em seguida, a mesma permaneceu por 5 min num forno de microondas 600 W para irradiação e ativação. Por último, foi lavada com água destilada até atingir o pH = 7,0. A adsorção foi realizada em um sistema de batelada contendo 0,5g de adsorvente, 100 mL de solução com íons a (50 – 500 mg/L) e agitada a 500 rpm. Neste trabalho, Gupta et al. (2013) concluíram que:

- a remoção máxima de íons metálicos foi observado no pH 4,0 para Cu<sup>2+</sup> e no pH 5,0 para o Ni<sup>2+</sup>;
- os ensaios mostraram que a eficiência de absorção dos íons metálicos foi dependente da concentração inicial, do tempo de contato, do pH e da temperatura;
- a cinética de adsorção foi caracterizada por um modelo de Pseudo – segunda - ordem;
- a capacidade de adsorção em monocamada foi encontrado para ser 23,08 mg/g para o Cu<sup>2+</sup> e 18,78 mg/g para o Ni<sup>2+</sup> a 30 °C.

Dias (2013) estudou as características de carvões ativados obtidos a partir da casca do cupuaçu (CAC) e do caroço do pequi (CAP) e avaliou a eficiência desses na adsorção de azul de metileno em meio aquoso. Ambos os carvões foram preparados com uma razão de

impregnação 1:2 e carbonizados em mufla a 600 °C, com o tempo de residência de 2 h e ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

- os resultados obtidos demonstraram uma melhor temperatura de adsorção a 20 °C para ambos os carvões;
- a capacidade máxima de adsorção para o CAC foi de 129,87 mg/g e para o CAP foi de 294,12 mg/g;
- o processo ocorreu de forma favorável com natureza de adsorção exotérmica para o CAC e endotérmica para o CAP;
- o CAC apresentou teor de água de 3,01% e cinzas de 2,50%, já o CAP apresentou valores baixos de teor de água 1,36% e elevado para cinzas 24,61%.

Rocha et al. (2012) estudaram a avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para a remoção de corante cinza reativo BF – 2R. Utilizaram-se um planejamento experimental para avaliar a influência das variáveis: massa de adsorvente (M), 0,1; 0,2 e 0,3 g, granulometria do adsorvente (G), < 0,419; 0,419-0,592 e 0,592-0,837 mm e velocidade de agitação (VA), 300, 400 e 500 rpm, sobre o processo adsorptivo, a fim de determinar as melhores condições de operação. Para os experimentos foram utilizados frascos erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL da solução do corante na concentração de 50 mg/L, utilizando-se HCl (0,1 mol/L) para ajuste do pH. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente de (27 ± 2 °C) sob agitação. Dos resultados obtidos os autores concluíram que:

- de acordo com o planejamento experimental, apenas a massa do adsorvente e os efeitos de interação massa do adsorvente *versus* granulometria e granulometria *versus* velocidade de agitação foram estatisticamente significativos nos níveis estudados;
- a maior absorção foi obtida para o menor nível de massa. Elevando-se a massa do adsorvente de 0,1 para 0,3 g ocorreu uma diminuição média na capacidade adsorptiva de 45%;
- a maior quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente foi de 18,7 mg/g obtida para o nível 0,1 g do adsorvente, 300 rpm e granulometria menor que 0,419 mm;
- os melhores resultados para capacidade adsorptiva podem ser obtidos tanto para o nível de maior velocidade de agitação e menor granulometria quanto para maior granulometria e menor velocidade de agitação.

## 2.6 Processo de adsorção

Adsorção é um fenômeno físico-químico que envolve transferência de massa, resultante da capacidade de certos materiais sólidos, em virtude de sua composição química e área superficial e de reter na sua superfície algumas substâncias presentes em soluções líquidas, gasosas ou dissolvidas, o que permite separar diversos componentes dessas soluções, podendo ser empregada em diversas atividades industriais, principalmente na forma de carvão ativado (WEBER, 1972; GOMIDE, 1988; MIMUR et al., 2010).

Ainda segundo Gomide (1988), a quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5 e 30% do peso do carvão ativado, e quanto maior for a sua superfície por unidade de peso, mais favorável será a adsorção, entretanto Castellan (1986), afirma que a intensidade do efeito da adsorção depende também da temperatura, pressão da natureza e concentração da substância adsorvida, bem como da natureza e estado de agregação do adsorvente.

Outra explicação para este fenômeno é que os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície, a qual busca ser equilibrada. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas que estejam em contato (CAMARGO et al., 2005; WERLANG et al., 2013).

Em se tratando de carvão ativado, esta adsorção é explicada com base em dois tipos de interações: a adsorção física e a adsorção química. A distinção pode ser basicamente atribuída à natureza e intensidade das interações que ocorrem entre o material que adsorve (adsorvente) e o material que é adsorvido (adsorvato). Na física, a interação ocorre por forças intermoleculares do tipo Van der Waals e na química, a união ocorre por meio de ligações químicas, geralmente covalentes com o substrato (HUNTER, 1993; ATKINS, 1994; MIMURA et al., 2010).

Werlang et al. (2013) afirmam que, em diversos processos industriais, aplicam-se a adsorção utilizando carvão ativado, que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida, contendo o adsorvato, ocorrendo até que não haja mais transferência de massa entre as fases.

Como é possível perceber através da revisão de literatura especializada, o processo de adsorção é conhecido há bastante tempo, e já é amplamente utilizado em diversos tipos de indústrias devido ao elevado grau de remoção de certos componentes, que contaminaram ou inviabilizariam os produtos alvos, sendo utilizado na forma do carvão ativado.

No estudo de carvões ativados o ponto de carga zero (PCZ) é um importante parâmetro. Segundo Essandoh et al. (2015), ele é definido como o valor de pH em que a carga líquida na superfície do material é igual a zero. Assim, para carvões ativados anfotéricos, a superfície será carregada positivamente em  $\text{pH} < \text{PCZ}$  e negativamente carregados em  $\text{pH} > \text{PCZ}$ .

## **2.7 Modelagem cinética**

Estudos cinéticos são importantes para entender a dinâmica de adsorção em termos de ordem da constante de velocidade (MARTINS et al., 2015). Para analisar teoricamente a adsorção de corantes sobre carvão ativado, são necessárias muitas hipóteses e matemática complicada. O mecanismo de controle dos processos de adsorção que governa a transferência de massa e o tempo de residência é avaliado a partir da cinética de adsorção (PEZOTI JUNIOR et al., 2014a).

Estudos cinéticos são de grande valor, pois através deles é possível obter informações sobre o passo limitante do processo de adsorção e sobre os diferentes estados de transição que leva à formação do adsorvente-adsorvente do complexo final (PEZOTI JUNIOR et al., 2014b).

Em seus estudos, Martins et al. (2015) fizeram ajustes de modelos não-lineares de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich e Avrami aos dados cinéticos experimentais. Além disso, os modelos de difusão intraparticular e difusão de filmes foram avaliados como possíveis mecanismos de adsorção.

Pezoti Junior et al. (2014a) fizeram ajustes de modelos não-lineares de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda e verificaram que dados cinéticos de adsorção exibidos pelo material para azul de metileno estavam bem ajustados ao modelo de Pseudo-segunda ordem, indicando quimisorção.

Pezoti Junior et al. (2014b) ajustaram quatro modelos cinéticos (Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intraparticular) em suas formas não lineares

e verificaram que o modelo de Elovich é adequado para descrever os dados experimentais. Além disso, verificaram que a difusão intraparticular é o passo limitante do processo de adsorção.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Local de realização dos experimentos

A pesquisa foi conduzida nos laboratórios: Laboratório de Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas (LAPPA), Laboratório de Química de Biomassa (LQB), Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), Laboratório de Engenharia de Alimentos (LEA), todos pertencentes a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Campus de Campina Grande, Paraíba.

#### 3.2 Matéria-prima

Foram utilizados para elaboração dos carvões ativados, pendões de sisal (*Agave sisalana* Perrine), coletados as margens da BR-230, Km 191, (7° 7' 21,066" S e 36° 11' 13,559" W), no município de Soledade, Paraíba, Brasil. Teve-se como reagente fundamental neste estudo o hidróxido de sódio, utilizado na ativação dos carvões.

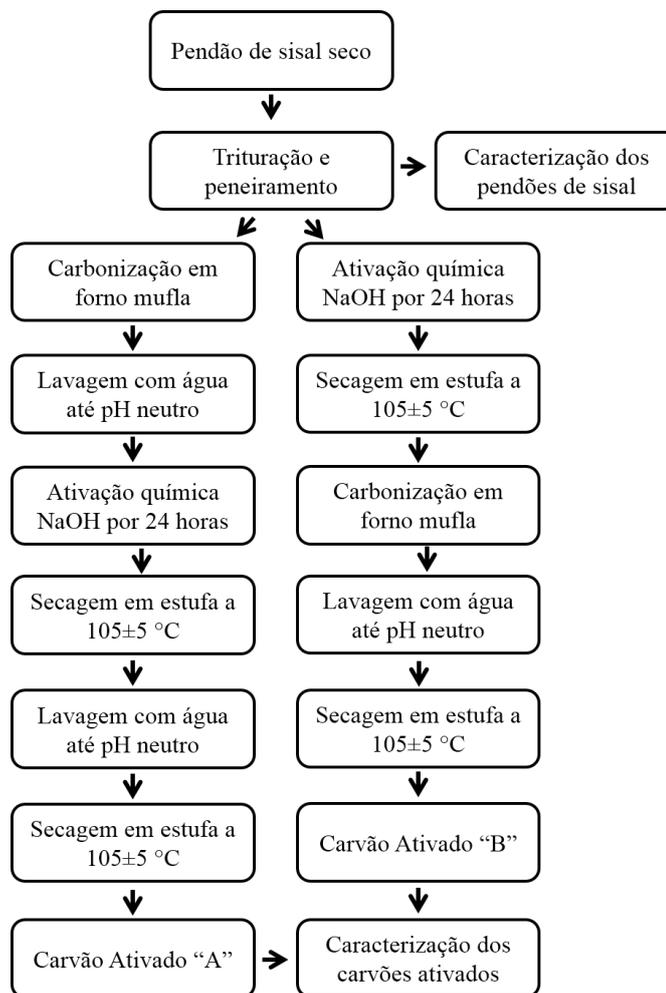
A Figura 3.1 mostra um pedaço de pendão de sisal no momento da coleta. Nele podemos observar alguns exemplares do sisal no cenário do semiárido paraibano.



**Figura 3.1.** Pendão de sisal sendo coletado

#### 3.3 Elaboração dos carvões ativados

Na Figura 3.2 está apresentado, de forma simplificada, o fluxograma do processo de elaboração dos carvões ativados a partir do pendão de sisal, com as seguintes etapas do processo:



**Figura 3.2:** Fluxograma de processamento dos carvões ativados a partir do pendão de sisal

- *Colheita/transporte:* A colheita dos pendões de sisal secos foi manual e teve como auxílio um facão de 18 polegadas da marca Collins & Co. Os pendões colhidos foram transportados até a cidade de Soledade – PB para serem triturados em máquina forrageira modelo MC-4, da marca Laboremus. Em seguida, o bagaço de pendão de sisal moído foi acondicionado em sacos plásticos e transportado até o LQB (Laboratório de Química e Biomassa), nas dependências da UFCG, campus Campina Grande.

- *Recepção:* No laboratório o bagaço de pendão de sisal foi recepcionado e selecionado com o auxílio de peneiras de 12 e 80 mesh e agitador de peneiras. Para caracterização da matéria prima

vegetal, foi utilizado o material que passou na peneira de 80 mesh. Já para elaboração dos carvões ativados, a matéria utilizada foi aquela que passou na peneira de 12 mesh e ficou retida na de 80 mesh.

- *Produção do carvão ativado "A"*: Para produção do carvão ativado "A", inicialmente, o material que passou na peneira de 12 mesh e ficou retido na peneira de 80 mesh foi carbonizado em mufla, de acordo com a matriz de planejamento (tabela 3.1) em reator cilíndrico de aço inoxidável resistente a corrosão por reagentes químicos. Após a carbonização o carvão obtido foi exaustivamente lavado com água destilada até pH neutro. Após a lavagem, o material obtido foi seco em estufa a  $105 \pm 5$  °C por 24 h. Em seguida o material seco foi ativado quimicamente com NaOH a uma razão de 1:1 com relação a massa de carvão. A quantidade de água fornecida ao meio fez com que a solução de hidróxido de sódio mantivesse sua concentração a 7,5 mol/L. Após decorrerem-se 24 h, a mistura carvão/agente ativador foi posta em estufa a  $105 \pm 5$  °C por mais um período de 24 h, até que a mesma se apresentasse seca. O material obtido após a secagem foi lavado mais uma vez até pH neutro e, em seguida, realliou-se a secagem do mesmo em estufa a  $105 \pm 5$  °C por 24 h.

- *Produção do carvão ativado "B"*: Para produção do carvão ativado "A", inicialmente o material que passou na peneira de 12 mesh e ficou retido na peneira de 80 mesh foi ativado quimicamente com NaOH a uma razão de 1:1 com relação a massa seca, a quantidade de água fornecida ao meio fez com que a solução de hidróxido de sódio mantivesse sua concentração a 7,5 mol/L. Após decorrerem-se 24 h, a mistura matéria-prima/agente ativador foi posta em estufa a  $105 \pm 5$  °C por mais um período de 24 h, até que a mesma se apresentasse seca. Em seguida, mistura foi carbonizada em mufla, de acordo com a matriz de planejamento (tabela 3.1), em reator cilíndrico de aço inoxidável resistente a corrosão por reagentes químicos. Após a carbonização, o carvão obtido foi exaustivamente lavado com água destilada até pH neutro. Após a lavagem, o material obtido foi seco em estufa a  $105 \pm 5$  °C por 24 h.

- *Caracterização dos carvões ativados obtidos*: Após a elaboração dos carvões ativados obtidos, os mesmos foram caracterizados de acordo com os subitens 4.5.

### 3.4 Caracterização do material lignocelulósico

Para realização das análises utilizou-se o material que passou na peneira de 80 mesh (granulometria menor que 0,177 mm). As Análises de teor de água, cinzas e composição mineral foram realizadas em triplicata. As demais análises foram realizadas em duplicata.

#### 3.4.1 Determinação do teor de água

Amostras de  $2,000 \pm 0,001$ g de cada um dos carvões contidos em pesafiltros foram levados para a estufa a  $130 \pm 5^\circ\text{C}$  por 1,5 horas. Posteriormente as amostras foram resfriadas em dessecador e pesadas em balança analítica, sendo em seguida transferidas novamente para a estufa para outros períodos de até 1,5 horas (ABNT, 1991c). Quando a diferença entre as pesagens se apresentou menor que 0,001 g, a secagem foi encerrada. Os resultados foram expressos em porcentagem na base úmida, de acordo com a Equação 3.1.

$$U = \frac{(P_i - P_f)}{p_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde:

U – Teor de água (%)

P<sub>i</sub> - Peso inicial da amostra (g)

P<sub>f</sub> - Peso final da amostra (g)

#### 3.4.2 Determinação do teor de extrativos

Para a determinação do teor de extrativos do pendão de sisal, utilizou-se a norma TAPPI (2007) da seguinte forma: cerca de 20,0 g (pendão de sisal com partículas menores que 80 mesh) foram acondicionados em cartucho de papel filtro previamente seco em estufa e tarado. O cartucho de papel filtro contendo as fibras foi submetido a lavagem em um *extrator Soxlet*, utilizando como solução de extração uma mistura de ciclohexano/etanol, na proporção de 1:1, em banho termostático por 48 h, para remoção dos extrativos solúveis em solventes orgânicos. Após as 48 h o cartucho contendo a amostra foi retirado do extrator, lavado com água destilada para remoção do solvente orgânico e colocada em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 24 h. Em seguida, a amostra foi novamente colocada no extrator *Soxlet*, contendo água destilada mantendo-se a

extração em banho termostático por mais 48 h para a remoção dos extrativos solúveis em água, com posterior secagem de 24 h e pesagem da amostra. A verificação do teor de extrativos em solvente orgânico foi determinada pela Equação 3.2.

$$E = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} 100 \quad (3.2)$$

Onde:

$M_i$  - Massa inicial (g)

$E$  - Extrativos (%)

$M_f$  - Massa final (g)

### 3.4.3 Determinação do teor de lignina insolúvel

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado seguindo a norma TAPPI (1999) modificada. Em um erlenmeyer com tampa, pesou-se 1,0 g do pendão de sisal (com partículas menores que 80 mesh) provenientes da extração Soxlet, adicionou-se 15 mL de ácido sulfúrico a 72% e manteve-se a mistura sob agitação a temperatura ambiente por 2 h. Decorrido o tempo, adicionou-se 560 mL de água destilada e transferiu-se o produto obtido para um balão de 1000 mL. O produto foi mantido em refluxo por 4 h, com aquecimento até temperatura de ebulição da água. Após o refluxo o produto foi filtrado em funil de vidro sintetizado n° 2 previamente seco e pesado. Após a filtragem o funil foi lavado junto ao material residual (lignina Klason) com água destilada até pH 7,0 e levado a estufa a  $105 \pm 5$  °C por 3 h, resfriado em dessecador por 15 min e novamente pesado. A porcentagem de lignina insolúvel na amostra foi determinada com base na Equação 3.3.

$$L = \frac{M_{\text{lignina}}}{M_a} 100 \quad (3.3)$$

Onde:

$L$  - Lignina insolúvel (%)

$M_{\text{lignina}}$  - Massa de lignina (g)

$M_a$  - Massa da amostra (g)

#### 3.4.4 Determinação do teor de holocelulose

O teor de holocelulose foi determinado com o auxílio de um erlenmeyer de 250 mL, onde foram adicionados de 3,0 g (com precisão de 0,1 mg) de pendão de sisal seco e moído, com partículas menores que 80 mesh, 120 mL de água destilada, 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. O erlenmeyer foi tampado com outro erlenmeyer de 25 mL invertido e o conjunto manteve-se em banho termostático a  $70 \pm 3$  °C.

A mistura foi mantida sob agitação constante em agitador magnético. A adição de 1,0 mL de ácido acético e 2,5 g de clorito de sódio foi repetida após 60 e 120 min. Ao término desta etapa, a amostra foi resfriada em um banho de água gelada (abaixo de 10 °C), e em seguida filtrada em funil de vidro sintetizado n° 2 previamente tarado. O resíduo sólido (holocelulose) foi lavado com água destilada até o filtrado sair incolor e em seguida novamente lavado por três vezes com etanol. O resíduo foi seco em estufa a  $105 \pm 3$  °C e resfriado em dessecador. A porcentagem de holocelulose foi obtida pela Equação 3.4.

$$H = \frac{M_{\text{holocelulose}}}{M_{\text{fibra}}} \quad (3.4)$$

Onde:

H - Holocelulose (%)

$M_{\text{holocelulose}}$  - Massa de holocelulose seca obtida

$M_{\text{fibra}}$  - Massa de fibra extraída seca (g)

#### 3.4.5 Determinação do teor de celulose

A determinação do teor de celulose seguiu o procedimento descrito por KENNEDY et al. (1987). Em um béquer plástico, pesou-se 1,0 g (com precisão de 0,1 mg) da holocelulose extraída no item 4.3.4, e acrescentou-se 15 mL de solução de hidróxido de potássio a 24%. A mistura foi colocada sob agitação a temperatura ambiente por um período de 15 h e em seguida foi filtrada em funil de vidro sintetizado n° 1, previamente tarado e o precipitado lavado com água destilada até a neutralidade. Depois, lavou-se com ácido acético a 1,0% e, por último com etanol comercial. A celulose obtida foi seca em estufa a  $105 \pm 5$  °C por 30 min, resfriando-se em dessecador. A porcentagem de celulose foi obtida de acordo com a equação 3.5.

$$Cel = \frac{M_{celulose}}{M_{holocelulose}} \quad (3.5)$$

Onde:

Cel - Celulose (%)

$M_{celulose}$  - massa de celulose seca obtida (g)

$M_{holocelulose}$  - Massa de holocelulose seca (g)

### 3.4.6 Determinação do teor de poliose ou hemicelulose

A determinação do teor de hemicelulose foi feita pelo método da diferença, ou seja, considerando que o valor percentual de hemicelulose é igual a subtração da holocelulose pela celulose.

### 3.4.7 Determinação do teor de cinzas

A determinação da quantidade de minerais presentes no pendão de sisal foi procedida da utilização de uma amostra da matéria vegetal seca de 1,5 a 2,0 g a qual foi previamente calcinada em cadinho de porcelana. O conjunto foi levado ao forno mufla e foi aquecido a uma taxa de 30 °C/min até atingir 800 °C. A temperatura foi mantida por três horas e ao final foi aguardado a mesma decair para 200 °C para que as amostras pudessem ser retiradas da mufla. No final, o conjunto (amostra/cadinho) foi levado a um dessecador por 60 min e posteriormente foi pesado. O teor percentual de cinzas foi calculado a partir da Equação 3.6.

$$C = \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} 100 \quad (3.6)$$

Onde:

C - Cinzas (%)

$M_{inicial}$  - massa da amostra antes da calcinação (g)

$M_{final}$  - Massa da amostra após a calcinação (g)

### **3.4.8 Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento TGA 51 da Shimadzu a uma vazão de 100 mL/min de nitrogênio (N<sub>2</sub>), da temperatura ambiente até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com suporte de amostras de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Utilizou-se cerca de 2,92 mg de amostra.

### **3.4.9 Fluorescência de raios-X (FRX)**

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada em equipamento EDX Series EDX-720 da marca Shimadzu para mostrar a composição química (% em massa) dos elementos presentes no pendão de sisal.

## **3.5 Planejamento experimental**

Objetivando a realização de um estudo eficiente sobre a otimização do processo de produção de carvão ativado (CA) a partir do pendão de sisal e analisar a influência das variáveis de entrada: temperatura de carbonização (TC-1) e tempo de carbonização (TC-2), sobre as variáveis de respostas: rendimento do carvão obtido, mesoporosidade dos carvões, microporosidade dos carvões, ponto de carga zero (PCZ), determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões por titulação de Boehm (1994), espectroscopia na região do infravermelho, fluorescência de raios-X (FRX), cinzas e teor de água, foram consideradas como variáveis dependentes ou respostas, assim como as interações entre elas.

Foi utilizado o método de planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com três repetições no ponto central, resultando em sete experimentos para cada planejamento experimental. Foi denominado experimentos “A” (carvões ativados produzidos a partir da carbonização direta do pendão de sisal e em seguida ativada com NaOH) e experimentos “B” (carvões ativados produzidos a partir da carbonização da biomassa pré-tratada com o NaOH como agente ativador). Deste modo, foram realizados um total de quatorze experimentos.

As variáveis independentes e seus níveis codificados para o carvão ativado de pendão de sisal, estão representados na Tabela 3.1. O efeito das variáveis independentes sobre as variáveis dependentes foi avaliado mediante análise estatística, utilizando-se o programa computacional Statistica versão 7.0. Nesta análise foi levado em consideração o efeito da

curvatura, uma vez que os dados experimentais não foram bem representados por um modelo linear.

**Tabela 3.1.** Matriz de planejamento para elaboração dos carvões ativados de pendão de sisal com suas respectivas variáveis independentes e seus níveis reais e codificados.

Experimentos	Variáveis independentes (%)	
	Temperatura de carbonização	Tempo de carbonização
	(°C)	(min)
1	-1(350)	-1 (60)
2	+1(550)	-1(60)
3	-1(350)	+1(120)
4	+1(550)	+1(120)
5	0(450)	0(90)
6	0(450)	0(90)
7	0(450)	0(90)

Os valores estabelecidos para as variáveis independentes na elaboração dos carvões ativados foram definidos de acordo com os resultados da análise termogravimétrica da matéria prima.

### 3.6 Caracterização dos carvões ativados

#### 3.6.1 Rendimento do carvão obtido

O rendimento do carvão ativado produzido a partir do pendão de sisal, após a ativação, lavagem e secagem, foi calculado a partir da Equação 3.7:

$$R = \frac{M_{CA}}{M_{MP}} 100 \quad (3.7)$$

Onde:

R - Rendimento (%)

$M_{CA}$  - massa de carvão ativado produzido (g)

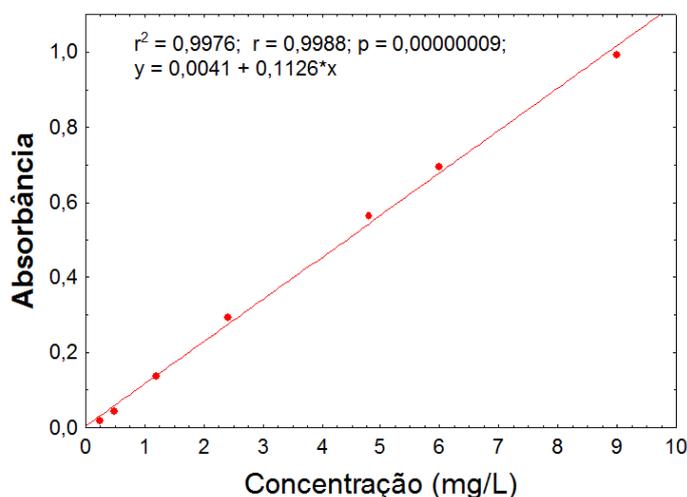
$M_{MP}$  - Massa de matéria prima utilizada (g)

### 3.6.2 Mesoporosidade dos carvões

Para determinação da mesoporosidade dos carvões ativados foi utilizada a metodologia descrita por CRUZ JÚNIOR (2010) e modificada de acordo com as necessidades do experimento. A mesoporosidade dos carvões foi determinada a partir da adsorção de moléculas da solução do corante azul de metileno com concentração de 1200 mg/L. Inicialmente, foi construída uma curva analítica com diluições da solução de azul de metileno, empregando-se as concentrações relacionadas a seguir: 0,24; 0,48; 1,2; 2,4; 4,8; 6 e 9 mg L. As leituras foram realizadas em um Espectrômetro Bel 2000 UV-Vis em um comprimento de onda de 665 nm.

As amostras foram secas em estufa a 150 °C por 1 h, em seguida foram pesadas ( $0,2500 \pm 0,0001$  g) e inseridas em Tubo tipo Falcon de 50 mL, onde foram adicionados 25 mL da solução de azul de metileno com concentração fixa de 1200 mg/L. A agitação teve duração de 30 min e foi feita em shaker com amplitude de movimento de 260° e velocidade de duas agitações por segundo em temperatura ambiente. As suspensões foram filtradas por gravidade e alíquotas de 1,0 mL foram retiradas do filtrado e, quando necessário, diluídas com ácido acético (0,25%) para 100 mL em balões volumétricos. As absorbâncias foram medidas em espectrofotômetro (UV-VIS/Bel), com cubeta de acrílico de 10 mm em 665 nm.

Com os resultados das concentrações das soluções no equilíbrio, estes foram subtraídos da concentração inicial. Tais resultados estão relacionados com a massa das amostras de carvão em miligramas de azul de metileno retido em 1 g de carvão ativado.



**Figura 3.3** Curva analítica da solução de azul de metileno

### 3.6.3 Microporosidade dos carvões

A determinação da microporosidade do carvão ativado produzido foi realizada a partir do número de iodo com base na norma ABNT (1991a). Primeiramente, as amostras foram secas em estufa a  $130 \pm 3$  °C por 3 h. Após este tempo, pesou-se  $1,0 \pm 0,001$  g de cada uma das amostras de carvão. Estas massas foram então transferidas para erlenmeyers aos quais foram adicionados 10 mL de solução de ácido clorídrico a 5% e agitados até que a amostra ficasse úmida. Em seguida adicionou-se 100 mL da solução inicial de iodo e agitou-se os erlenmeyers vigorosamente com movimento circulares por 30 s, filtrou-se a solução, desprezando-se as primeiras mLs e coletando-se o restante em beckers. A concentração do filtrado foi analisada por método titulométrico, no qual pipetaram-se 50 mL do filtrado em erlenmeyers de 250 mL e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio até coloração amarelada. Adicionou-se então, aproximadamente, 2 mL de solução indicadora de amido e titulou-se até desaparecimento da coloração azul. Anotou-se o volume total da solução de tiosulfato de sódio utilizado e procederam-se os cálculos necessários. O número de iodo, em mg/g, foi calculado a partir da Equação 3.8:

$$\frac{X}{M} = A - \frac{(2,2 B V_a)}{p} \quad (3.8)$$

Onde:

X/M = número de iodo

A = normalidade da solução de iodo 0,1N (0,05 mol/L) multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693

B = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1N (0,05 mol/L) multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93

V<sub>a</sub> = volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL)

p = massa da amostra de carvão ativado pulverizado (g)

### **3.6.4 Ponto de carga zero (PCZ)**

Para determinação do PCZ foram preparadas soluções de 0,10 mol/L de NaOH e HCl, as quais foram utilizadas na preparação de uma sequência de soluções com valores de pH no intervalo de 2,0 a 11,0, com variação de aproximadamente uma unidade entre um valor e outro. Foram misturados 0,11 g de CAs com 7,0 mL das soluções com diferentes valores de pH inicial. Os tubos de ensaios foram agitados durante um período de uma hora a temperatura ambiente. A seguir foi feita a medição do pH de cada amostra em medidor de pH digital portátil, PH-1900 da marca Instrutherm. Com o resultado do pH final foram construídos gráficos, colocando-se o pH final *versus* o pH inicial. O pH do ponto de carga zero foi aquele em que o pH se estabiliza, ou seja, exibe repetidamente o mesmo pH por uma determinada faixa (GUILARDUCI et al., 2006).

### **3.6.5 Determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões**

A determinação dos grupos funcionais presentes nas superfícies dos carvões ativados foi realizada pelo método de Boehm e por espectroscopia na região do infravermelho.

### **3.6.6 Método de Boehm**

#### **3.6.6.1 Determinação dos grupos básicos**

Aplicando a metodologia baseada no método de Boehm, em tubos de ensaio falcon de 50 mL, pesou-se uma amostra de aproximadamente 0,1500 g do carvão e foi adicionada à amostra, 30,00 mL da solução padronizada HCl 0,1 mol/L. Os tubos foram colocados em shaker com amplitude de movimento de 260° e velocidade de duas agitações por segundos por um período de 24 h, a temperatura ambiente. Após este período, as amostras foram filtradas por gravidade. Uma alíquota de 10,00 mL foi retirada da mistura e transferida para um erlenmeyer de 250 mL com 5 gotas da solução de fenolftaleína 1%, em seguida a alíquota foi titulada com uma solução padronizada de NaOH 0,1 mol/L. As análises foram realizadas em triplicata, a titulação do branco foi realizada em duplicata. Os grupos básicos na superfície do carvão foram determinados aplicando a Equação 3.9.

$$mEq_{\text{grupos}} = V_T \cdot N_b \frac{(V_b - V_{am})}{V_{am}} \quad (3.9)$$

Onde:

$V_b$  e  $V_{am}$  - volumes da solução padrão NaOH 0,1 mol/L gastos na titulação da amostra e na titulação do branco (mL)

$V_T$  - volume do HCL 0,1 mol/L adicionado a amostra (mL)

$V_{al}$  - volume da alíquota retirada após centrifugação (mL)

$N_b$  - concentração de NaOH (Eq/L)

### 3.6.6.2 Determinação dos grupos ácidos

Foram preparadas soluções padrão das bases: hidróxido de sódio, carbonato de sódio e bicarbonato de sódio, todas a 0,10 mol/L. Também foi preparada solução padrão de ácido clorídrico 0,10 mol/L. Adicionou-se em 3 tubos de ensaio de 50 mL, 0,25 g de carvão em pó e 30 mL de uma das bases. As misturas de CA e solução de base foram fechadas e colocadas sob agitação em shaker com amplitude de movimento de 260° e velocidade de duas agitações por segundo, a temperatura ambiente por 24 h. Após filtração da mistura, uma alíquota de 10 mL do filtrado foi misturada com excesso de 15 mL da solução de HCl e titulada por retorno com solução padrão de NaOH 0,10 mol/L, usando-se o indicador fenolftaleína. Foi também executado um teste em branco (sem adição do adsorvente) (BOEHM, 1994; MEDEIROS et al., 2005; GUIMARÃES, 2008; FERNANDES, 2011).

A quantidade de grupo ácido em termos de miliequivalente (mEq) foi determinada a partir da diferença do volume de solução de NaOH gasto na titulação da amostra e do branco e aplicando a Equação 3.9, onde  $V_T$  é o volume da solução de NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ , os termos  $V_b$  e  $V_{am}$  entre parênteses terão as suas posições trocadas na Equação 3.9.

A quantidade de grupos carboxílicos é dada pelo valor calculado a partir da reação com o bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos lactônicos é encontrada a partir da diferença entre a quantidade de grupos determinados na reação com carbonato de sódio e com bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos fenólicos é dada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrada na titulação da reação com hidróxido de sódio, carbonato de sódio e bicarbonato de sódio (BOEHM, 1994; GUIMARÃES, 2008)

### **3.6.7 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Spectrum 400 Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR Spectrometer com varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  a partir de amostras em pastilhas de 0,005% em KBr.

### **3.6.8 Fluorescência de raios-X (FRX)**

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada em equipamento EDX Series EDX-720HS da marca Shimadzu para mostrar a composição química (% em massa) dos elementos presentes no CA. O equipamento não requer preparo das amostras (a leitura é direta para os carvões) e a quantidade não é padronizada.

### **3.6.9 Teores de água e cinzas**

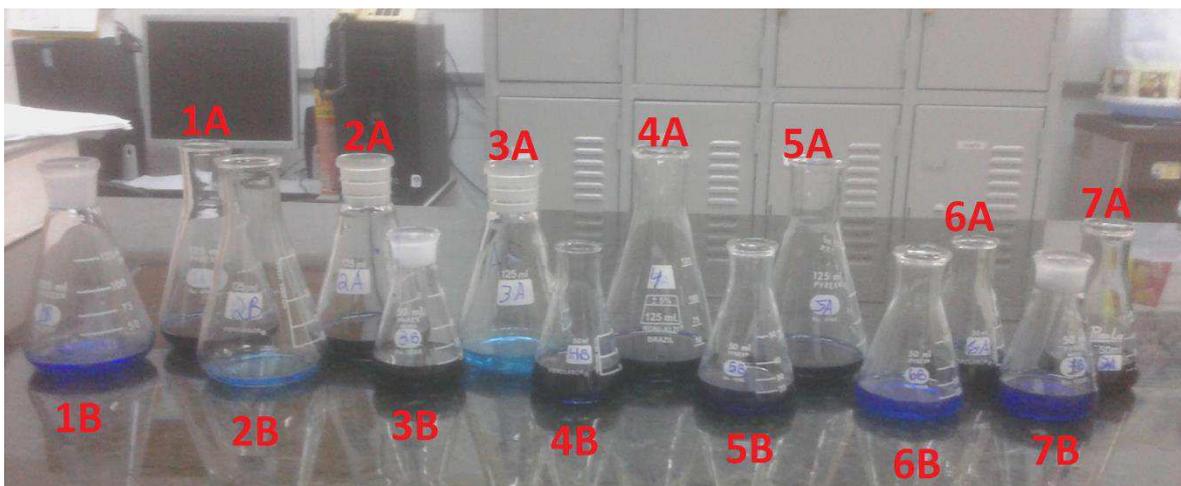
Conforme item 3.4.1 e 3.4.7, respectivamente.

## **3.7 Testes de adsorção**

Para realização dos testes de adsorção foram utilizadas soluções aquosas do corante Azul de Metileno, fórmula química  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$ .

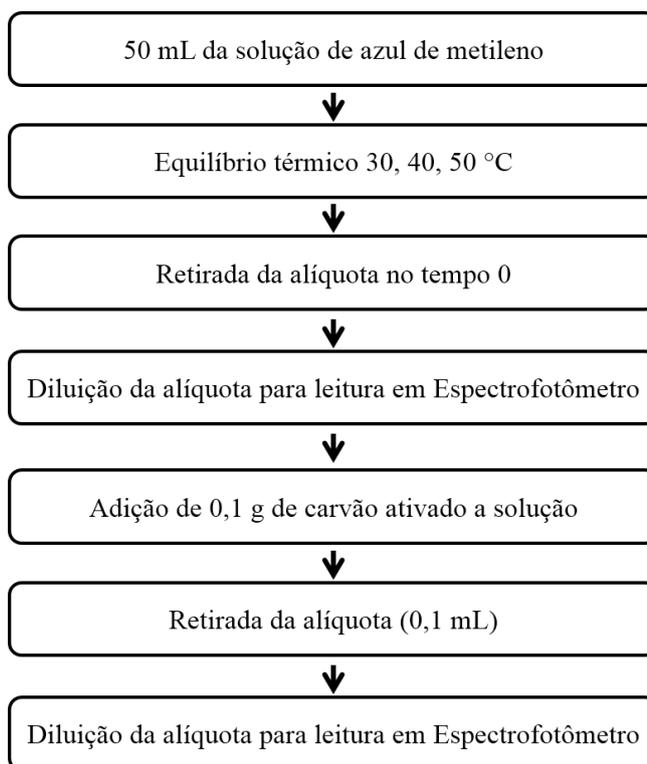
### **3.7.1 Efeito do tempo e da temperatura de adsorção**

Todos carvões ativados produzidos foram submetidos a um pré-teste de adsorção com uma solução de azul de metileno na concentração de 1200 mg/L por um período de três horas. Como pode ser visto na Figura 3.4, os experimentos 3A e 2B apresentaram maior capacidade de adsorção de azul de metileno e por isso foram submetidos aos ensaios de adsorção.



**Figura 3.4** Pré-teste de adsorção

Este teste foi realizado para determinar o comportamento do processo de adsorção em decorrência do tempo de contato. Os estudos de adsorção seguiram a rotina apresentada no fluxograma da Figura 3.5.



**Figura 3.5** Processo de adsorção

Inicialmente foi preparada uma solução de azul de metileno na concentração de 120 mg/L. A solução permaneceu em equilíbrio térmico a 30, 40 e 50 °C, por meio do banho termostaticado e sob agitação mecânica constante de 450 rpm. Neste experimento, 0,2 g de carvão foram colocados em contato com 40 mL de solução de azul de metileno, por diferentes tempos de contato (5, 10, 15, 30, 60, 300, 720 e 1440 min). O procedimento foi realizado em triplicata, em uma Incubadora com amplitude de movimento de 260° e velocidade de duas agitações por segundo nas referidas temperaturas. A concentração de azul de metileno resultante, após a adsorção, foi determinada por espectroscopia na região do visível (665 nm). As diluições das alíquotas levaram em consideração a faixa de absorbância entre 0,4 a 1,3 (ALMEIDA et al., 2009). Após o término da adsorção as soluções dos frascos foram descartadas em recipiente apropriado. As leituras foram realizadas em um equipamento espectrofotômetro Cary 60 UV-Vis.

Para o cálculo da quantidade de azul de metileno adsorvida em cada intervalo de tempo foi utilizada a Equação 3.10.

$$q = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (3.10)$$

Onde:

q - é a quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente (mg/g)

C<sub>0</sub> e C<sub>t</sub> - são as concentrações de corante na fase líquida (mg/L) no tempo t = 0 e no tempo t = t respectivamente

m - é a massa do adsorvente (g)

V - é o volume da solução de corante (L)

### 3.8 Modelagem cinética

Modelos cinéticos são usados para determinar a taxa de processo de adsorção. Foram utilizados três modelos cinéticos: Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e modelos de difusão intrapartida para analisar os dados cinéticos de adsorção de azul de metileno. O programa de regressão de mínimos quadrados foi utilizado para ajustar esses modelos a dados experimentais.

### 3.8.1 Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem

A constante de velocidade de adsorção é determinada a partir da equação de Pseudo-primeira ordem dada por Lagergren (1898), Equação 3.11.

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3.11)$$

Onde:

$q_t$  - é a quantidade adsorvida no tempo  $t$  (mg/g)

$q_e$  - é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg/g)

$t$  - tempo (min)

$K_1$  - é a constante da taxa de adsorção (1/min)

A constante  $K_1$  é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial  $h_0$  (mg/g min), para  $t \rightarrow 0$ , Equação 3.12.

$$h_0 = k_1 q_e \quad (3.12)$$

### 3.8.2 Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem

A equação de Pseudo-segunda ordem baseada na adsorção de equilíbrio e é expressa pela Equação 3.13.

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2}{1 + K_2 q_e t} \quad (3.13)$$

Onde:

$K_2$  - é a constante de velocidade da equação de segunda ordem (h g/mg)

$q_t$  - é a quantidade corante adsorvida no tempo  $t$ , (mg/g)

$q_e$  - é quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, (mg/g)

$t$  - tempo (min)

A constante  $K_2$  é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial  $h_1$  (mg/g min), para  $t \rightarrow 0$ , Equação 3.14.

$$h_1 = k_2 q_e^2 \quad (3.14)$$

### 3.8.1 Modelo de Avrami

A equação de Avrami é apresentada como uma alternativa de ordem fracionária e é expressa pela Equação 3.15.

$$q_t = q_e (1 - \exp(-K_{AV} t))^n \quad (3.15)$$

Onde:

$q_t$  - é a quantidade de corante adsorvida (mg/g)

$q_e$  - é quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, (mg/g)

$t$  - é o tempo de agitação (min)

$K_{AV}$  - é a constante cinética de Avrami ( $\text{min}^{-1}$ )

$n$  - é a ordem fracionária de reação relacionada ao mecanismo de adsorção.

### 3.8.2 Modelo de Elovich

A equação de Elovich é expressa pela Equação 3.16.

$$q_t = \frac{1}{\beta\alpha} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (3.16)$$

Onde:

$q_t$  - é a quantidade de corante adsorvida (mg/g)

$t$  - é o tempo de agitação (min)

$\beta$  - é a constante de dessorção (g/mg)

$\alpha$  - é taxa inicial de adsorção (mg/g min)

### 3.8.3 Modelo de difusão intraparticular

O processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. O modelo de difusão intraparticular baseado na teoria proposta por Weber & Morris (1963) pela Equação 3.17.

$$q_t = C + K t^{0,5} \quad (3.17)$$

Onde:

$q_t$  - é a quantidade de corante adsorvida (mg/g)

$t$  - é o tempo de agitação (min)

$C$  - é uma constante que dá uma ideia sobre a espessura da camada limite (mg/g). Um valor de  $C$  próximo de zero indica que a difusão é o único passo de controle do processo de adsorção.

$K_3$  - é a constante de taxa de difusão intraparticular ( $\text{mg/g min}^{-0,5}$ ) que pode ser obtido da inclinação e o valor de  $C$  da intersecção da curva do gráfico  $q_t$  versus  $t^{0,5}$ .

### 3.9 Efeito da temperatura sobre a adsorção

O aumento da velocidade das reações químicas a partir do aumento da temperatura da reação pode usualmente ser expresso pela equação de Arrhenius, Equação 3.18.

$$K_n = K_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.18)$$

Onde:

$K_n$  - constante de velocidade da reação de ordem  $n$

$E_a$  - energia de ativação, expressa em (J/mol)

$R$  - constante dos gases (8,314 J/mol K)

$T$  - temperatura absoluta em Kelvin

$K_0$  - fator de frequência de Arrhenius

Segundo Quast et al. (2013), a equação de Arrhenius pode ser linearizada da seguinte forma (Equação 3.19):

$$\ln(K_n) = \ln(K_0) + \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3.19)$$

Aplicando a Equação (3.19), os valores para  $K_0$  e  $E_a$  são obtidos a partir dos coeficientes lineares e angulares da representação gráfica de  $\ln(K_n)$  como uma função do inverso da temperatura ( $K^{-1}$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho estão apresentados em três etapas. Essa metodologia foi utilizada para facilitar a apresentação e discussão dos resultados: na primeira etapa é apresentada a caracterização da matéria prima ou material lignocelulósico (subitens 4.1), visando à obtenção dos carvões ativados, na segunda etapa, são apresentados os valores médios obtidos pela caracterização do material adsorvente produzido, seguido das respectivas interpretações (subitens 4.2). Subsequentemente, na terceira etapa, são expostos os resultados do planejamento experimental e do tratamento estatístico da caracterização dos carvões ativados obtidos no presente trabalho (subitens 4.3).

### 4.1 Caracterização do pendão de sisal

Na Tabela 4.1 são apresentados em termos percentuais os constituintes celulares (celulose, lignina e hemicelulose) e alguns constituintes do pendão de sisal, utilizados na produção dos carvões ativados.

**Tabela 4.1** Teores dos constituintes do pendão de sisal, em porcentagem.

Parâmetro analisado	Média (%)
Extrativos totais	9,84 ± 1,17
Lignina insolúvel	25,82 ± 0,19
Holocelulose	64,20 ± 1,48
Celulose	53,25 ± 4,06
Hemicelulose	10,95
Teor de água	9,94 ± 0,04
Teor de cinzas	1,4 ± 0,02

\*Holocelulose = celulose + hemicelulose

Com base nos dados apresentados na Tabela 4.1, foi possível observar que o pendão de sisal apresentou valores significantes de lignina e holocelulose e um baixo teor de umidade. Em comparação com outros trabalhos, Martin et al., (2009), investigando as características do sisal (*Agave s.*), em diferentes partes da folha (de 0 cm a 120 cm), mencionaram valores médios para lignina de 9,40%, hemicelulose 8,78%, celulose 81,07% e cinzas 1,22%. Lu et al., (2014), caracterizando o sisal para produção de carvão ativado, menciona valores de teor de água 8,8% e cinzas 4,7%. E em estudos mais recentes Sathishkumar et al., (2016), caracterizando sisal como fibra componente para polímeros híbridos, menciona valores de 78% de celulose, 12% de hemicelulose, 8% de lignina, 11% de umidade.

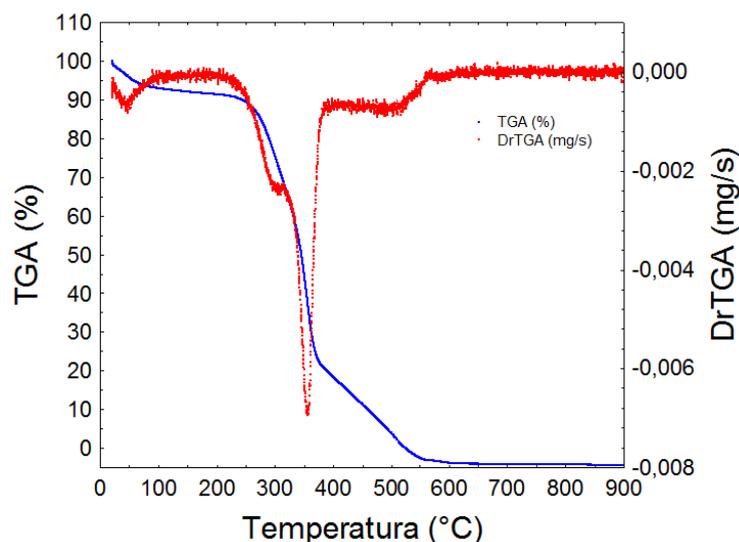
Como pode ser visualizado ao compararmos os dados de diversos estudos, alguns dados são semelhantes como a hemicelulose e a umidade e outros bastante divergentes, como no caso da lignina, celulose e cinzas no estudo de Lu et al., (2014). Grande parte destas diferenças existe, possivelmente, por conta da origem do material genético, a parte do vegetal utilizado na caracterização e as características edafoclimáticas que podem influenciar diretamente na umidade, cinzas, componentes lignocelulósicos e etc.

O conhecimento destes componentes da caracterização é importante para a transformação da biomassa em carvão ativado, pois interferem diretamente no rendimento e na estrutura final do carvão e principalmente por conta dos materiais lignocelulósicos, que ao serem degradados ou não, dependendo da temperatura utilizada na fabricação, podem influenciar na quantidade e qualidade dos poros (LU et al., 2014).

Ainda na Tabela 4.1, os resultados apresentam-se próximos aos encontrados por Salazar & Leão (2006), os quais caracterizaram fibras de coco e de sisal para aplicação à indústria automotiva e Rocha et al., (2012) que avaliaram o processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R, obtendo com isso excelentes resultados.

#### **4.1.1 Análise termogravimétrica (TG)**

Na Figura 4.1, apresentam-se, respectivamente, os termogramas referentes às análises termogravimétricas (TGA) e térmica diferencial (DrTGA) do pendão de sisal utilizado para produção dos carvões ativados.



**Figura 4.1.** Curvas TGA, DrTGA do pendão de sisal

As curvas TG e DTG para a amostra de pendão de sisal (Figura 4.1) apresentam quatro estágios de perda de massa. O primeiro, com temperatura máxima de 53,4 °C, é endotérmico e representa uma perda de massa de 4,58%, atribuída à umidade da amostra. O segundo e o terceiro estágios de perda de massa, exotérmicos, ocorrem entre 198 e 512 °C; na temperatura de 305 °C está relacionada com a degradação da hemicelulose e em 360 °C, relacionada com a degradação da celulose. O quarto estágio de perda de massa, também exotérmico, ocorre entre 390 e 550 °C, com temperatura de máxima de 528 °C, relacionado com a degradação da lignina. Estes resultados corroboram com Santos et al., (2011) para bagaço de cana-de-açúcar.

Observa-se, a partir da Figura 4.1, que o comportamento do pendão de sisal durante a degradação térmica foi muito semelhante as perdas de massa obtidas por Santos et al. (2012), nas mesmas condições de fluxo e temperatura para clones de eucalipto e Carneiro et al. (2013), para oito espécies da região do Seridó, Rio Grande do Norte. Ambos os autores evidenciaram perdas de massa mais acentuadas numa faixa aproximada de temperatura onde ocorrem os picos de energia liberada, expressos pela análise térmica diferencial.

Ainda na Figura 4.1, pode ser observado que a curva de DrTGA, obtida por diferenciação da curva de perda de massa, apresenta maior pico de perda de massa no material próxima a temperatura de 360°C. Segundo Santos et al. (2012), que em seus estudos verificaram resultados da mesma análise para clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão

vegetal, o pico inverso observado no início da reação corresponde à perda de água na fase inicial do processo. Os mesmos autores verificaram picos de reação bem definidos entre 350 e 380 °C.

Para as mesmas condições de ensaio, sendo que com fibra de sisal e fluxo de nitrogênio a 20 mL/min, Martin et al. (2009), verificaram que aproximadamente 3% da massa inicial foram perdidos na faixa de temperatura que vai de 30 a 220 °C. O autor atribuiu essa perda de massa a percentagem de água evaporada até os 220 °C. Para o caso do pendão de sisal a mesma percentagem de massa (3%) foi perdida da temperatura de 36 °C até extensos 250 °C.

A degradação do pendão de sisal inicia-se em aproximadamente de 220 a 250 °C e continua rapidamente com o aumento da temperatura, apresentando perda de massa de 72% até cerca de 310 °C, o pendão de sisal apresenta uma elevada taxa de decomposição dos resíduos mediante o aumento da temperatura. Aproximadamente 15% de massa é degradado na faixa de temperatura que vai de 420 a 520 °C. O teor de cinzas residuais é atingido aos 520°C. A curva DrTGA, Figura 4.1, apresentou dois picos distintos com máximos em cerca de 300 e 360 °C, indicando que ocorrem duas etapas na degradação térmica da fibra. Esse mesmo fato ocorreu com Martin et al. (2009), os autores associaram que esse primeiro pico é atribuído a decomposição de componentes da hemicelulose. A degradação da celulose ocorre em temperaturas mais altas em relação a hemicelulose e também a taxas mais rápida de decomposição, o principal pico inicia-se em 330 °C e finaliza em cerca de 400 °C sendo que seu máximo ocorre na temperatura de 350 °C, sendo esses valores muito próximos aos encontrados por Martin et al. (2009), que em seus estudos realizaram a caracterização química e estrutural da fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*, e a partir desses resultados pode-se observar que o pendão de sisal apresenta características termogravimétricas muito parecidas com a fibra do sisal.

## **4.2 Caracterização dos adsorventes produzidos**

Na Tabela 4.2 estão apresentados os resultados da aplicação temperatura de carbonização (°C) e tempo de carbonização (min) na obtenção do carvão ativado de pendão de sisal. Nela são expostos os resultados obtidos para as variáveis de resposta: teor de água (%), teor de cinzas (%), ponto de carga zero, mesoporosidade, percentagem de azul de metileno removido (%), microporosidade ou número de Iodo (mg/g), grupos básicos de Boehm (mEq), grupos ácidos de Boehm (mEq) e rendimento (%).

**Tabela 4.2.** Valores médios das variáveis dependentes, obtidas para a produção de carvão ativado do pendão de sisal produzido pelos dois processos.

<b>Experimento</b>	<b>TA</b>	<b>CZ</b>	<b>PCZ</b>	<b>MSP</b>	<b>PAM</b>	<b>MIC</b>	<b>GBB</b>	<b>GAB</b>	<b>REND</b>
<b>1A</b>	6,62	5,67	9,48	119,43	99,35	210,96	0,18	0,22	9,88
<b>2A</b>	6,36	4,41	9,62	119,56	99,16	190,01	0,17	0,17	9,98
<b>3A</b>	2,24	8,57	8,2	119,14	99,85	335,22	0,24	0,65	15,82
<b>4A</b>	3,3	4,75	10,1	119,53	99,17	114,62	0,18	0,05	18,74
<b>5A</b>	3,06	3,74	10	119,63	99,17	192,81	0,14	0,08	20,99
<b>6A</b>	1,79	3,16	9,2	119,68	99,03	223,52	0,09	0,14	23,22
<b>7A</b>	2,4	3,44	9,6	119,66	99,06	208,17	0,11	0,11	22,1
<b>1B</b>	3,9	2,59	8,72	119,74	99,94	413,41	0,26	0,20	6,45
<b>2B</b>	5,06	3,51	8,66	119,65	99,94	206,77	0,45	0,25	5,02
<b>3B</b>	4,28	8,73	8,35	119,13	99,07	134,17	0,24	0,28	3,23
<b>4B</b>	5,54	4,56	8,1	119,54	99,57	333,83	0,20	0,30	6,02
<b>5B</b>	6,7	3,78	9,3	119,62	99,68	268,2	0,17	0,07	15,33
<b>6B</b>	6,92	4,28	8,8	119,57	99,9	365,94	0,27	0,15	8,79
<b>7B</b>	6,19	4,06	9,1	119,59	99,82	317,07	0,22	0,11	12,2

TA - Teor de água (%), CZ - Cinzas (%), PCZ - Ponto de carga zero, MSP - Mesoporosidade (mg/g), PAM - Percentagem de azul de metileno removido (%), MIC - Microporosidade ou número de Iodo (mg/g), GBB = Grupos básicos de Boehm (mEq), GAB - Grupos ácidos de Boehm (mEq) (Fenólicos) e REND - Rendimento %.

“A” (carvão ativado produzido a partir da carbonização direta do pendão de sisal e em seguida ativada com NaOH) e “B” (carvão ativado produzido a partir da carbonização da biomassa pré-tratada com o NaOH como agente ativador).

Pode-se observar na Tabela 4.2 que os valores obtidos para o teor de água dos carvões ativados foram bastante satisfatórios, uma vez que todos estão abaixo de 6,92%. Esse valor foi obtido para o experimento 6B, o que caracteriza que esse carvão ativado provavelmente apresenta uma boa capacidade de retenção de umidade em sua estrutura, quando comparado com os demais experimentos. Os menores valores obtidos para a resposta teor de umidade foram apresentados pelos experimentos 3A e 6A, sendo esses valores, 2,24 e 1,79% respectivamente. Moletta (2011) obteve valores de teor de água para carvões ativados de 6,00 e 11,00% para os carvões produzidos a partir de batata e mandioca carbonizada em forno de microondas e de 6,93 e 5,07% para os carvões produzidos a partir de batata e mandioca carbonizada em forno mufla. Segundo o mesmo autor, o carvão ativado comercial (CB 118) apresentou uma umidade de 16,34%, porém, não se sabe a forma que esse carvão foi armazenado. Um elevado teor de água pode promover uma baixa capacidade absorptiva.

Com relação a variável resposta, teor de cinzas, descrito na Tabela 4.2, verificou-se que os maiores valores foram apresentados pelos experimentos 3A e 3B, 8,57 e 8,73%, respectivamente. As cinzas são dependentes do tipo de matéria-prima e do processo de fabricação. Esse resíduo foi obtido após a ignição da substância sob condições específicas, sendo esse elevado rendimento das cinzas, relacionado com o fato desses dois experimentos terem sido preparados na temperatura de 350 °C, ou seja, quanto menor a temperatura do processo menor será a perda de composição do material processado. Um carvão ativado com elevado teor de cinzas é aquele no qual sua estrutura foi praticamente dizimada no processo de carbonização, ou seja, ele apresenta um baixo rendimento o que pode implicar em baixa capacidade de adsorção.

Os valores de PCZ (Ponto de carga zero) foram determinados a partir das curvas de  $pH_{\text{final}}$  versus  $pH_{\text{inicial}}$  (Apêndice C). Analisando a Tabela 4.2, onde estão apresentados os resultados do PCZ obtidos para os carvões ativados “A”, pode-se observar que todos os tratamentos “A”, apresentaram PCZ maior ou igual a 8,2. Os valores obtidos foram: 9,48, 9,62, 8,20, 10,10, 10,00, 9,20 e 9,60, para os experimentos, 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A e 7A respectivamente. Deste modo, de acordo com Essandoh et al. (2015), Pezoti et al. (2016) e Arampatzidou & Deliyanni (2016), todos os carvões ativados “A” apresentaram a superfície positivamente carregada, uma vez que  $pH < PCZ$ . Sendo o valor médio de pH igual a 8,1 para todos os carvões “A”.

O mesmo fato ocorrido para os experimentos “A” foi verificado para os tratamentos “B”, sendo a superfície dos carvões ativados carregada positivamente para os dois tratamentos. Os valores de PCZ apresentados pelo tratamento “B” foram: 8,72, 8,66, 8,35, 8,10, 9,30, 8,80 e 9,10, para 1B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B e 7B, respectivamente. O pH médio para esses carvões ativados foi em torno de 7,9.

Ainda com relação ao PCZ, pode-se verificar que os valores apresentados pelos experimentos “A” são superiores aos apresentados pelo tratamento “B”, evidentemente essa diferença está relacionada ao processamento dos carvões, e pode-se ressaltar especificadamente que os tratamentos “B” tem o agente ativador adicionado antes da carbonização, o que não ocorre com os tratamentos “A”, que tem o agente ativador adicionado após a carbonização, e por isso, é provável que o NaOH contribua para esses resultados.

Em seus estudos Barbosa et al. (2014) citaram que em pH acima do PCZ os grupos ácidos da superfície do carvão ativado vão se tornando ionizados e ficam disponíveis para formar complexos do tipo doador-receptor com os fenóis, e que o aumento do pH provoca a ionização do grupo fenólicos (pH  $\approx$  10) e o plano basal é desprotonado, liberando sítios para a ligação  $\pi$ - $\pi$  entre Fenóis e carvão ativado.

Com relação ao parâmetro mesoporosidade (MSP), expressa em miligramas de azul de metileno, adsorvidos por um grama de carvão ativado, pode-se observar na Tabela 4.2 que todos os carvões ativados produzidos apresentaram boa capacidade de adsorção de azul de metileno, quando comparados entre si. Os números mostram que todos os carvões ativados adsorveram mais que 99% do azul de metileno existente na solução, durante 30 min, porém, pode-se destacar os experimentos: 1B, 2B, 6B e 3A, como os destaques para a adsorção de azul de metileno. Os mesmos adsorveram 99,94, 99,94, 99,90 e 99,85% de azul de metileno existente na solução 1200 mg/L de azul de metileno. Analisando esses parâmetros do ponto de vista industrial, pode-se dizer que o carvão ativado com NaOH produzido a partir do pendão de sisal é um excelente adsorvente para efluentes contendo azul de metileno em altas concentrações. Evidentemente que não se pode generalizar, pois outras características devem ser observadas, a exemplo, o pH do meio.

Ainda relacionado a mesoporosidade (Tabela 4.2), ou seja, as massas de azul de metileno adsorvido, tem-se que os experimentos que apresentaram maior adsorção de azul de metileno foram: 1B, 2B, 6B e 3A, com valores de 119,74, 119,65, 119,57 e 119,14 mg/g. Wong et al. (2016), com base no carvão ativado de resíduos reciclável, conseguiu adsorção máxima de azul de metileno de 163,3 mg/g. Alothman et al. (2014) estudando valorização de dois resíduos de palmeira com a produção de carvão ativado, verificou que a quantidade de azul de metileno adsorvida no equilíbrio foi de 128,89 mg/g para uma concentração inicial de 100 mg/L por um período de 24 h. Comprando esses valores com os resultados obtidos por FAYAZI et al. (2016), pode-se ver que o autor conseguiu obter uma remoção de 100% de azul de metileno em apenas 15 min, porém foi visto que o mesmo fez uso de AC/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador com uma dose baixa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH 5,0. Deste modo o carvão ativado a partir do pendão de sisal pode remover 99,94% de azul de metileno, em um período de 30 min, sem que seja necessário o uso de nenhum catalizador.

Com relação aos resultados obtidos para número de iodo, foi verificado que todos os experimentos apresentaram valores entre 114,62 e 413,41 mg/g, sendo que os carvões ativados do tratamento “A” mantiveram valores de número de iodo entre 114,62 a 335,22 mg/g e os carvões ativados pelo tratamento “B” mantiveram valores entre 134,17 a 413,41 mg/g.

Os experimentos que apresentaram melhor desempenho na adsorção de iodo foram aqueles tratados com menores temperaturas de carbonização, deste modo, os maiores valores obtidos para esta característica foram os tratamentos 3A e 1B, sendo, 335,22 mg/g (3A carbonizado a 350 °C por 60 min) e 413,41 mg/g (1B carbonizado a 550 °C por 120 min), respectivamente.

Saka (2012), produziu carvões ativados a partir de uma espécie de carvalho nativa da Europa e Anatólia e obteve resultados de número de iodo entre 37 e 1209 mg/g, sendo os maiores valores de adsorção de iodo apresentados pelos experimentos tratados com temperatura de 600 °C, essa é uma característica particular de cada matéria prima.

Já Moletta (2011) caracterizando carvão ativado produzido a partir de biomassa amilácea encontrou número de iodo igual a  $223,1 \pm 15,37$  mg/g, estando esse valor dentro do intervalo obtido no presente estudo. Para Nobre et al. (2015) carvões ativados microporosos proporcionam alta capacidade de adsorção de moléculas de dimensões pequenas, como exemplo, gases e diversos tipos de solventes, sendo esta uma característica apresentada pelo material estudado.

Ainda na Tabela 4.2 e com relação aos grupos ácidos e básicos de Boehm, pode-se observar que não foi identificada presença de grupos carboxílicos e tão pouco lactônicos. Há uma presença em grande destaque de grupos Fenólicos. Para os casos em que os grupos ácidos são superiores aos grupos básicos, temos os seguintes experimentos: 1A, 2A, 3A, 6A, 3B e 4B. Para estes casos, tem-se as características ácidas para as superfícies dos carvões ativados. Para o caso dos demais carvões ativados: 4A, 5A, 7A, 1B, 2B, 5B, 6B e 7B, temos uma situação de carvões ativados que apresentaram um total de grupos básicos superiores aos grupos ácidos, o que caracteriza as superfícies desses carvões como básicas (DIAS, 2013).

De acordo com Beker et al. (2010), carvões ativados que apresentam superfície carregada positivamente atraem compostos de carga negativa e a superfície do adsorvente com

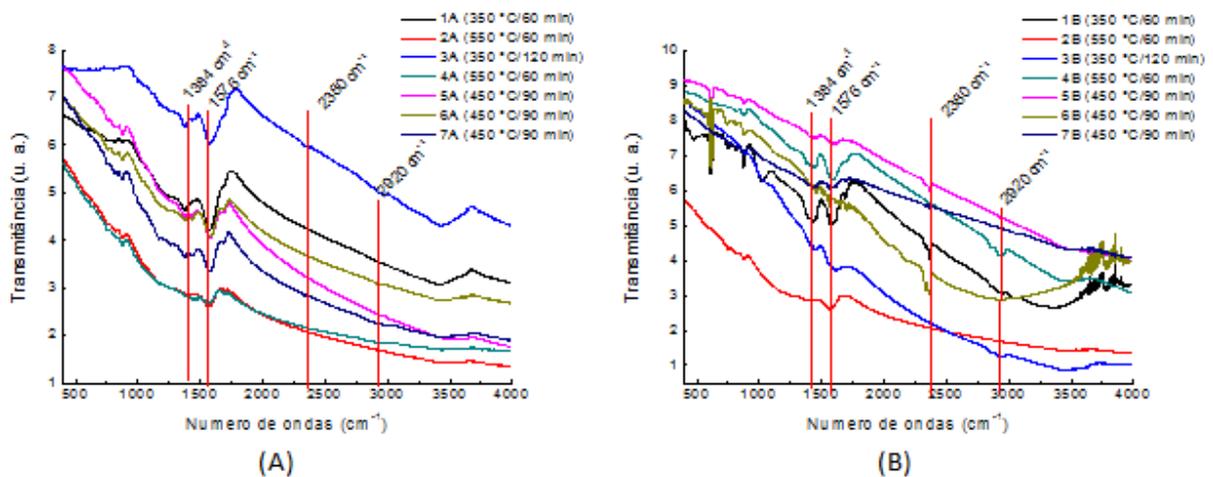
carga positiva potencializa adsorção de contaminantes carregados negativamente. Sendo assim, neste estudo temos as duas situações.

Para os rendimentos dos carvões ativados, pode-se verificar na Tabela 4.2, que os maiores valores foram apresentados pelos carvões ativados 5A e 6A, 20,99 e 23,22% respectivamente. Em geral o tratamento “A”, apresentou maiores rendimentos que o experimento “B” (rendimento máximo 15,33%, 5B). Deste modo, o ponto central (temperatura de carbonização igual a 450 °C e tempo de carbonização 90 min) apresentou condições mais favoráveis para o rendimento dos carvões ativados. Por outro ponto de vista, outra variável resposta que deve ser analisada é o rendimento de carbonização no qual são comparados os rendimentos de carvões ativados imediatamente após a carbonização, ou seja, antes do processo de lavagem. Deste modo, comparar o rendimento do adsorvente após todo o processamento, faz desta variável, uma medida qualitativa, pois para que seja considerada quantitativa, devem ser consideradas grandes perdas ao longo de todo o processamento, incluindo a lavagem.

#### **4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

A análise FTIR fornece informações qualitativas sobre os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais. Os Espectros FTIR dos carvões ativados são mostrados na Figura 4.2. Como pode ser visto, ambos os espectros têm formas semelhantes mostrando bandas de vibração característica dos materiais carbonosos (PEZOTI et al., 2016).

Para os carvões ativados “A”, as Figuras 4.2 mostram que a banda em comprimento de onda de 2920  $\text{cm}^{-1}$  identifica as vibrações de alongamentos dos grupos alifáticos  $-\text{CH}_2-$  indicando que o hidrogênio foi amplamente removido durante o processo de ativação (TORRELLAS et al., 2015). Porém, essas bandas de absorção foram muito pequenas, pode-se notar que o as mesmas quase desaparecem.



**Figura 4.2.** Espectros na região do infravermelho dos carvões ativados “A” e “B”

Ainda com relação a Figura 4.2 pode-se perceber uma pequena absorção na faixa de  $2380\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuído ao grupo cetona (ALEKHINA et al., 2015). Esta banda só aparece para os tratamentos 3A, 1B, 5B e 6B, e desapareceu para os demais tratamentos.

Todos os quatorze experimentos apresentaram um expressivo pico de absorção em  $1576\text{ cm}^{-1}$ , que segundo Silverstein et al. (1994) e Guillarduci et al. (2006) é característico do estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos. A confirmação do anel aromático é feita na região de  $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , através da banda de absorção da ligação C=C do anel (BEDIN et al., 2016).

A absorção em  $1384\text{ cm}^{-1}$  foi observada em quase todos os tratamentos, com exceção apenas para os tratamentos 2A, 4A e 2B que segundo Guillarduci et al. (2006), resulta das interações entre as vibrações C–O e –OH. Estas absorções podem confirmar a presença de estruturas fenólicas (ARAMPATZIDOU & DELIYANNI, 2016). Os resultados desta análise são concordantes com os obtidos da titulação de Boehm, onde grupos fenólicos foram identificados e praticamente não se observou presença significativa de ácidos carboxílicos.

Ainda com relação a Figura 4.2 tem-se a presença de absorção na região de  $900\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$ . Segundo Bedin et al. (2016) e, fortes picos de absorção nesta região indicam a presença da vibração angular fora do plano de C–H de aromáticos.

#### 4.2.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

**Tabela 4.3.** Composição química dos carvões ativados, em porcentagem.

Elemento (%)	Ca	K	P	Fe	Tm	S	Ag	Cu	Sr	Zn	Co	Ho	Mn	Si	Ba	Zr	Al	Cr	Ni	V	Pb	Ti	Sc	
<b>1A</b>	78,73	12,75	4,72	1,07	0,90	0,87	0,42	0,34	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>2A</b>	82,05	8,59	5,53	1,32	-	1,26	-	-	0,26	0,52	0,47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>3A</b>	89,05	4,96	-	4,66	-	-	-	-	-	1,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>4A</b>	71,48	13,88	7,84	1,59	-	2,39	-	0,35	0,13	0,26	-	1,48	0,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>5A</b>	77,45	9,97	6,62	3,26	-	2,28	-	-	0,22	-	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>6A</b>	79,70	5,82	6,54	3,50	-	2,11	-	0,56	0,26	0,64	-	-	0,87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>7A</b>	78,06	8,38	6,68	2,71	-	2,12	-	0,56	0,26	0,47	-	-	0,76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>1B</b>	69,91	1,03	-	2,73	-	0,51	-	0,11	0,12	0,49	-	-	0,53	21,49	2,99	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>2B</b>	57,02	1,13	-	2,95	-	-	-	0,22	0,06	0,44	-	-	0,35	28,37	1,88	0,12	6,86	0,30	0,22	0,08	-	-	-	-
<b>3B</b>	78,63	0,56	5,52	-	-	-	-	0,16	0,21	0,87	-	-	0,60	10,52	2,24	-	-	0,29	-	-	0,23	0,17	-	-
<b>4B</b>	86,70	0,63	-	3,97	-	-	-	-	0,16	-	-	-	0,53	5,78	-	0,02	-	-	-	-	-	0,87	1,35	-
<b>5B</b>	76,49	2,40	-	1,90	-	1,52	-	-	0,07	-	-	-	0,40	14,55	2,16	0,01	-	-	0,18	-	-	0,31	-	-
<b>6B</b>	76,71	0,65	-	7,18	-	0,45	-	-	0,24	0,70	-	-	0,74	10,00	2,40	-	-	0,60	-	-	-	0,34	-	-
<b>7B</b>	77,29	0,69	-	4,17	-	0,61	-	0,19	0,18	0,45	-	-	0,59	12,79	2,47	-	0,00	0,49	-	-	-	0,10	-	-

“A” (carvão ativado produzido a partir da carbonização direta do pendão de sisal e em seguida ativada com NaOH) e “B” (carvão ativado produzido a partir da carbonização da biomassa pré-tratada com o NaOH como agente ativador).

De acordo com a Tabela 4.3, os elementos presentes na matéria prima se mantiveram presente no carvão, mas com porcentagens diferentes, ou seja, o elemento de maior porcentagem na matéria prima é o potássio enquanto que no carvão ativado é o cálcio. Este elemento apresenta-se em quantidades elevadas podendo ser encontrado valores superiores a 80%. Pode-se reear que isso provavelmente se deva a alguma ineficiência por parte do destilador, com relação a sua capacidade de destilar água e remover todos os minerais presentes na mesma.

Observa-se que o carvão do tipo “B” apresentou uma quantidade de silício considerável (de 5,78 a 28,37%), o qual não é visualizado no carvão do tipo “A”, isto se deve provavelmente pela adsorção do silício pelo carvão B durante a lavagem do material com água destilada. Provavelmente, problemas técnicos como foi citado anteriormente, tenham ocorrido. O mesmo fato ocorreu com o cálcio que se apresentou nos valores de 57,02 a 86,70% para os carvões ativados “B” e de 71,48 a 89,05% para os carvões ativados “A”. Foi verificado que os carvões ativados “B” apresentaram maior capacidade de adsorção ou retenção dos elementos Si, Ba, Zr, Al, Cr, Ni, V e Pb em suas estruturas, embora alguns estejam presentes na água de lavagem do carvão.

Outra possibilidade a ser considerada é o fato de que os elementos: Si, Ba, Zr, Al, Cr, Ni, V, Pb, Ti e Sc sejam provenientes do reagente utilizado na ativação (NaOH), e que os carvões ativados após a carbonização (carvões ativados pelo processo “A”), por receberem o agente ativante após a carbonização, os mesmos não consigam incorporar todos os elementos do NaOH à estrutura dos carvões ativados, sendo estes eliminados no processo de lavagem.

Comparando os resultados obtidos com outros autores, pode-se verificar algumas semelhanças entre outros tipos de carvão ativados, dentre os tantos se pode citar Rodríguez et al. (2016) que detectaram como principais componentes da cinza do seu carvão ativado, Si, Al, Ca, S e Fe, ou 29,40, 18,30, 4,56, 16,50 e 2,40% respectivamente, quando determinado por FRX.

### **4.3 Análise Estatística**

#### **4.3.1 Rendimento dos carvões ativados “A”**

Na Tabela 4.4, apresenta-se a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais, que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente

para o rendimento dos carvões ativados “A” em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

**Tabela 4.4.** ANOVA para rendimento dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização.

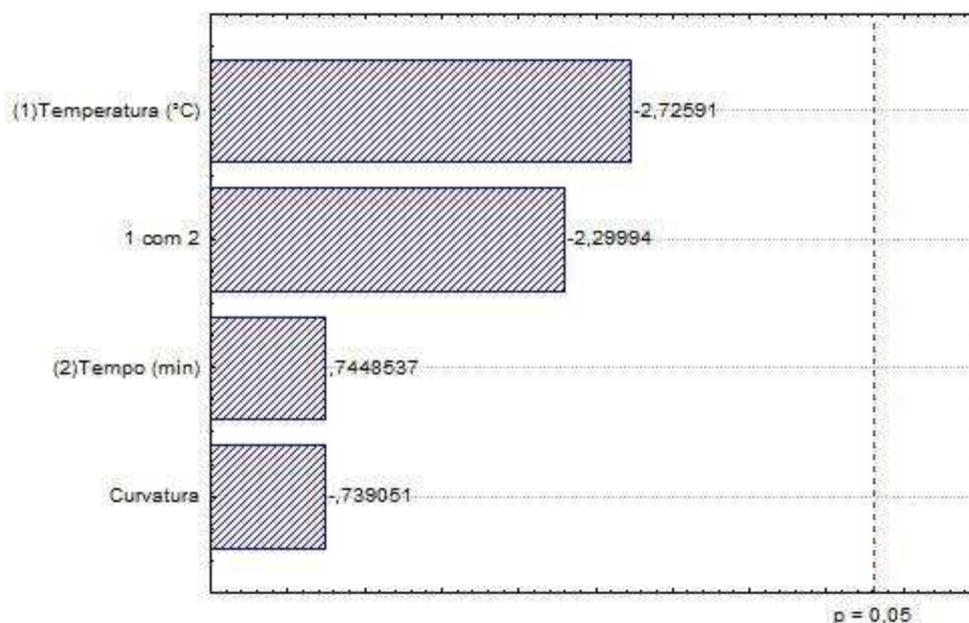
<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma de Quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>F<sub>cal/tab</sub></b>
<b>Regressão</b>	32343,6768	4	8085,9192	3,4553	0,180
<b>Resíduo</b>	4680,2551	2	2340,1276		
<b>Total</b>	37023,9319	6			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 87,359       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

De acordo com a Tabela 4.4 verifica-se que a variância explicada, que indica a qualidade do ajuste do modelo, é de 87,359%, enquanto que o coeficiente de correlação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico obtido para o rendimento “A” é de 93,466%.

Analisando os valores da Tabela 4.4 para o teste F, que permite avaliar se o modelo explica uma quantidade significativa da variação dos dados obtidos nos experimentos, observa-se que a relação  $F_{cal}/F_{tab}$  é igual a 0,180, ou seja ( $F_{cal}/F_{tab} < 1,0$ ), indicando que o modelo empírico obtido pela regressão dos dados do rendimento “A”, estatisticamente não é significativo e tão pouco preditivo.

Através do diagrama de Pareto, apresentado na Figura 4.3, confirma-se que nenhuma das variáveis analisadas apresentou efeito significativo sobre o rendimento dos carvões ativados “A” ao nível de 95% de confiança. Também pode ser visto que, apesar de os efeitos não serem estatisticamente significativos, apresentam a tendência do aumento do rendimento com o aumento do tempo (coeficiente positivo) e de decréscimo com o aumento da temperatura (coeficiente negativo). A temperatura de carbonização teve maior efeito sobre o rendimento quando comparada com o tempo. Pode-se perceber que o efeito combinado da temperatura com ao tempo de carbonização apresentou tendência negativa, ou seja, com o aumento dessas duas variáveis diminui-se o rendimento dos carvões ativados “A”.



**Figura 4.3.** Diagrama de Pareto para rendimento dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização

#### 4.3.2 Rendimento dos carvões ativados “B”

A Tabela 4.5 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais, que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para o rendimento dos carvões ativados “B” em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

**Tabela 4.5.** ANOVA para rendimento dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização.

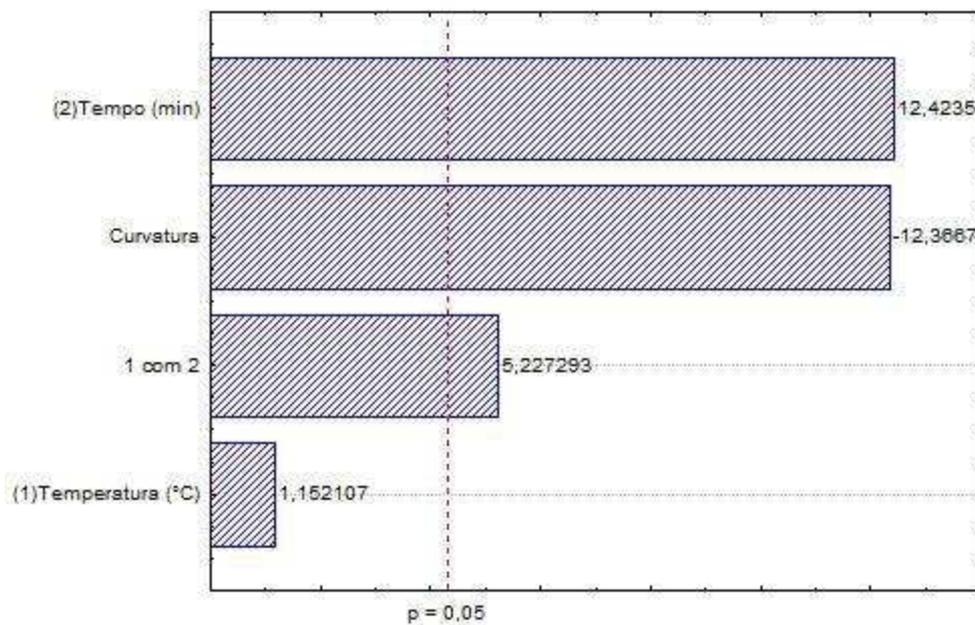
Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{cal/tab}}$
<b>Regressão</b>	10000,9515	4	2500,2379	83,9828	4,363
<b>Resíduo</b>	59,5417	2	29,7708		
<b>Total</b>	10060,4932	6			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 99,408       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

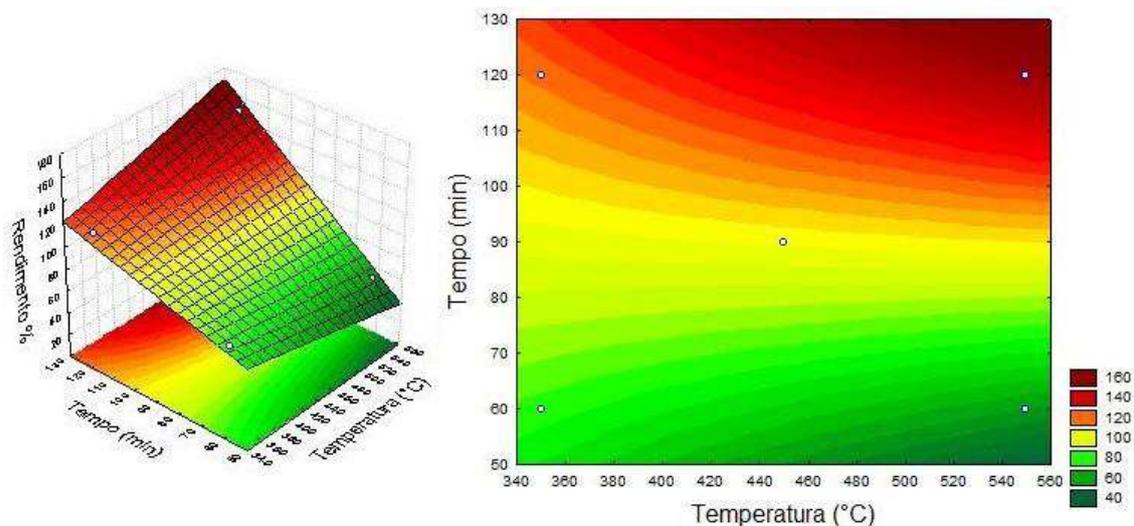
Na Tabela 4.5 pode-se verificar que a variância explicada foi de 99,408%, o que indica um excelente ajuste do modelo, enquanto que o coeficiente de correlação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico obtido para o rendimento “B” é igual a 99,704%, ou seja, uma forte correlação.

Analisando os valores da Tabela 4.5 para o teste F, observa-se que a relação  $F_{cal}/F_{tab}$  é igual a 4,363, ou seja ( $F_{cal/tab} > 4,0$ ), o que nos indica segundo ROCHA et al. (2008), que o modelo empírico obtido pela regressão dos dados do rendimento “B” é estatisticamente significativo e preditivo.

A Figura 4.4 apresenta o diagrama de Pareto, onde se confirma que o tempo, a curvatura e a associação de tempo com temperatura foram as variáveis significativas sobre rendimento dos carvões ativados “B”, ao nível de 95% de confiança. Também pode ser visto que, apesar do efeito da temperatura não ser estatisticamente significativos apresentam a tendência do aumento do rendimento com o aumento da temperatura (coeficiente positivo). O tempo e a curvatura tiveram maior efeito sobre o rendimento quando comparado com a combinação de tempo com temperatura que apresentou tendência positiva, ou seja, com o aumento dessas duas variáveis aumenta-se ao rendimento.



**Figura 4.4.** Diagrama de Pareto para rendimento dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização



**Figura 4.5.** Superfícies de resposta e curvas de contorno do rendimento dos carvões ativados “B”, em função da temperatura e do tempo de carbonização

Através da superfície de resposta (Figura 4.5), à medida que o tempo aumenta e a temperatura diminui, observam-se tendências para valores máximos de rendimento dos carvões ativados “B”. Evidentemente, existe um limite mínimo e máximo de operação, o que foi discutido não implica em dizer que a combinação de tempo com temperatura, nos níveis extremos, favorecerá o aumento da mesoporosidade. O que está sendo discutido são apenas tendências observadas. E como foi apresentado no subitem 4.2, o rendimento só poderá ser levado em consideração para planejamento experimental, quando o mesmo for calculado apenas para o processo de carbonização ou se lendo em conta as perdas durante o processo de lavagem.

### 4.3.3 Mesoporosidade dos carvões

A Tabela 4.6 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para a mesoporosidade dos carvões ativados “A”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

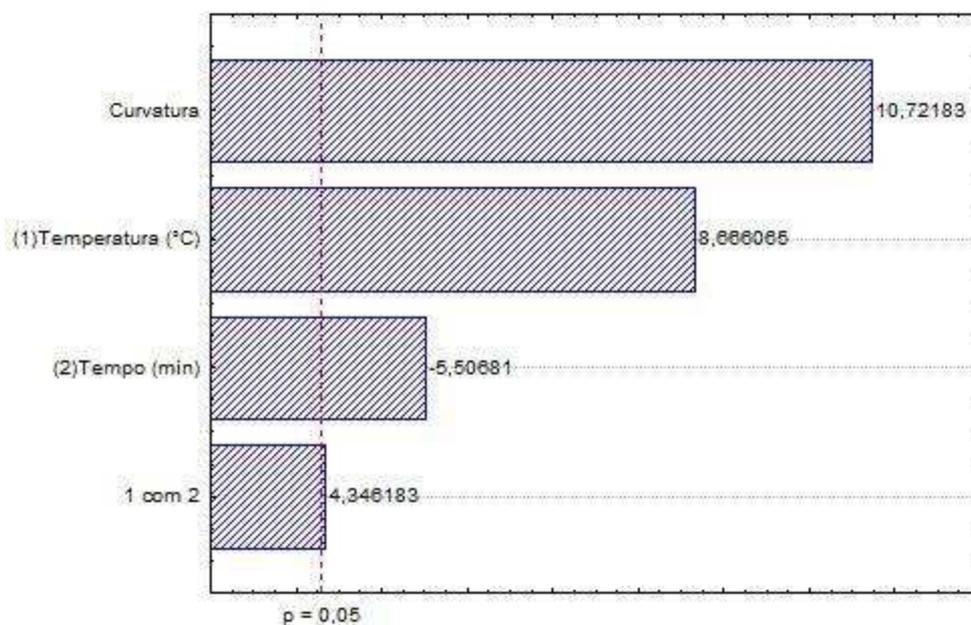
**Tabela 4.6.** ANOVA para mesoporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma de Quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>F<sub>cal/tab</sub></b>
<b>Regressão</b>	0,2060	4	0,0515	59,8182	3,108
<b>Resíduo</b>	0,0017	2	0,0009		
<b>Total</b>	0,2077	6			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 99,171       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

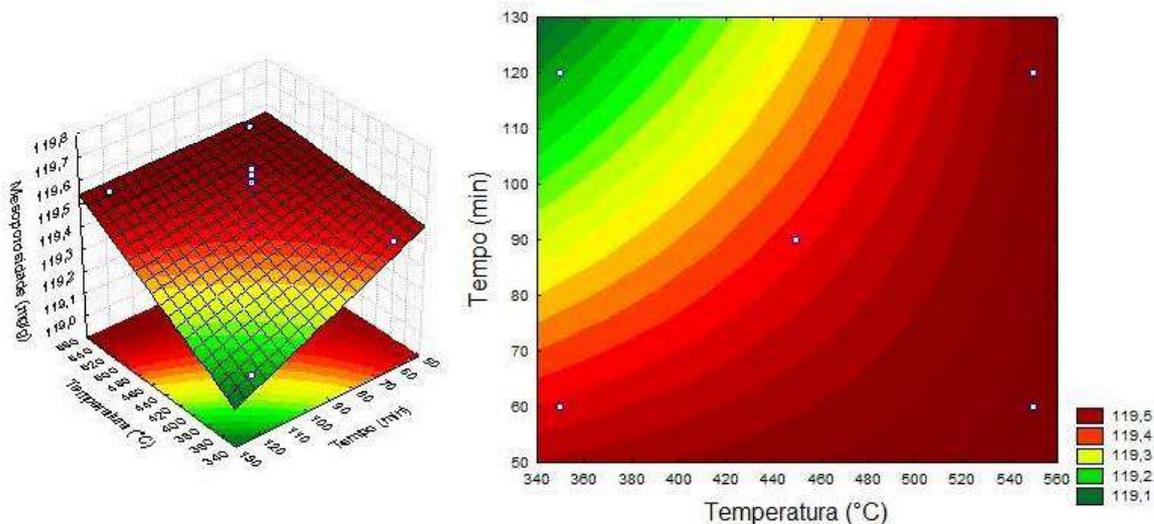
A porcentagem da variação explicada pela regressão é de 99,171% (Tabela 4.6). Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{calculado}$  e  $F_{tabelado}$  é de 3,108, mostrando que o modelo é estatisticamente significativo, mas não preditivo.

Através do diagrama de Pareto, apresentado na Figura 4.6, confirma-se o efeito de todas as variáveis de entrada sobre a mesoporosidade dos carvões ativados “A” ao nível de 95% de confiança. Também pode ser visto que, apesar de os efeitos serem estatisticamente significativos, apresentam a tendência do aumento da mesoporosidade com o aumento da temperatura (coeficiente positivo) e de decréscimo com o aumento do tempo (coeficiente negativo). A temperatura de carbonização teve maior efeito sobre a mesoporosidade quando comparada com o tempo de carbonização. Pode-se perceber que o efeito combinado da temperatura e do tempo apresentou tendência negativa, ou seja, com o aumento dessas duas variáveis diminui-se a mesoporosidade dos carvões ativados “A”.



**Figura 4.6.** Diagrama de Pareto para mesoporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização

Através da superfície de resposta (Figura 4.7), à medida que a temperatura aumenta e o tempo diminui, observam-se tendências para mesoporosidade máximas dos carvões ativados “A”. Pode-se observar que existe um limite mínimo e máximo de operação, o que foi discutido não implica em dizer que a combinação de tempo com temperatura, nos níveis extremos favorecerá o aumento da mesoporosidade. O que está sendo discutido são apenas tendências observadas.



**Figura 4.7.** Superfícies de resposta e curvas de contorno da mesoporosidade dos carvões ativados “A”, em função da temperatura e do tempo de carbonização

A Tabela 4.7 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para a mesoporosidade dos carvões ativados “B”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

**Tabela 4.7.** ANOVA para a mesoporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

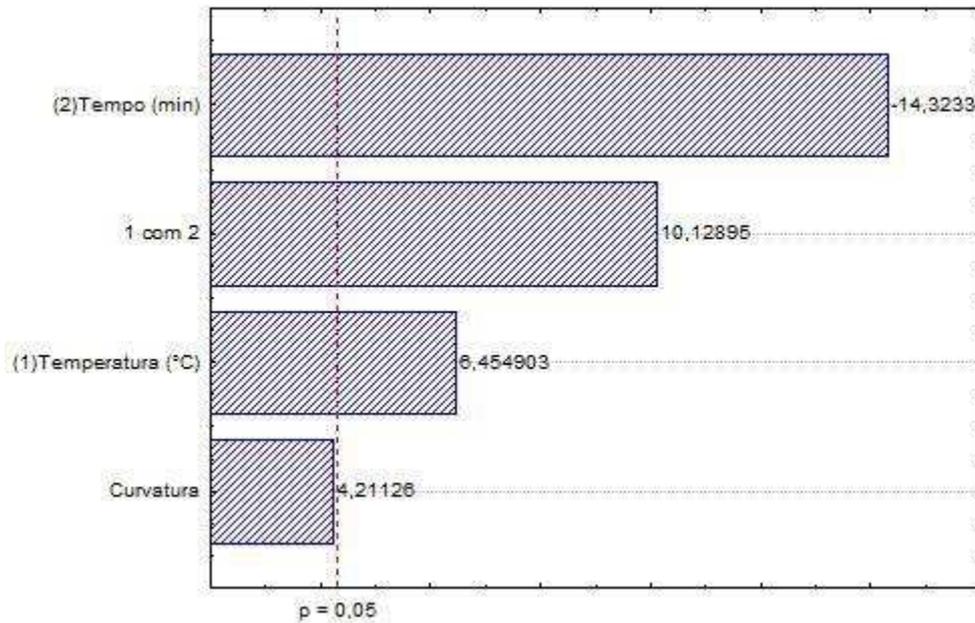
Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F <sub>calculado</sub>	F <sub>cal/tab</sub>
<b>Regressão</b>	0,2319	4	0,0580	91,7880	4,769
<b>Resíduo</b>	0,0013	2	0,0006		
<b>Total</b>	0,2331	6			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 99,458       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para mesoporosidade dos carvões ativados “B” (Tabela 4.7). A porcentagem da variação explicada pela regressão é de 99,458%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{calculado}$  e  $F_{tabelado}$  é de 4,769, mostrando que o modelo é estatisticamente significativo e preditivo.

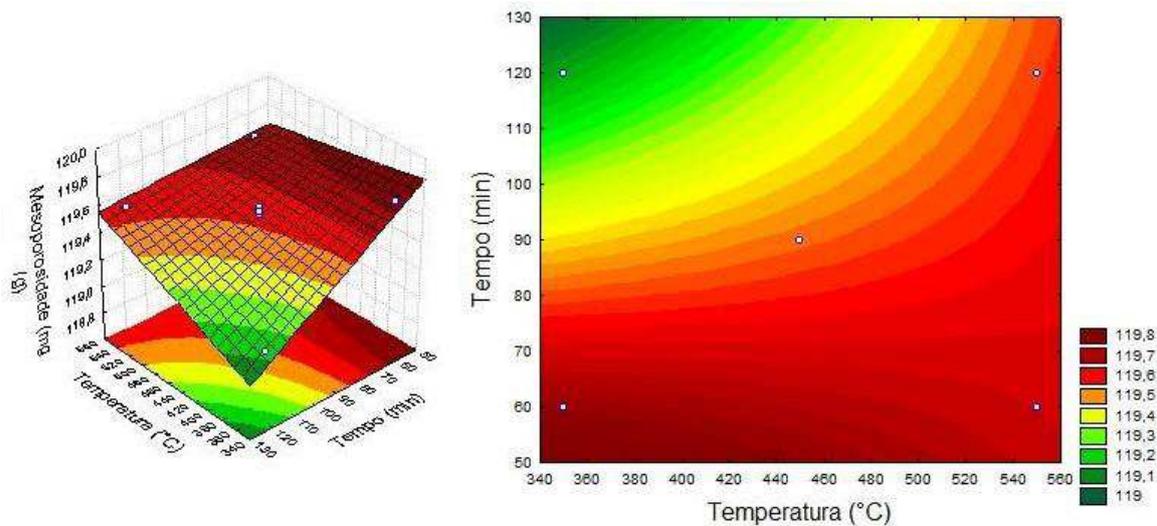
Através do diagrama de Pareto, apresentado na Figura 4.8, confirma-se o efeito das variáveis temperatura, tempo e sua combinação sobre a mesoporosidade dos carvões ativados “B” ao nível de 95% de confiança. A curvatura não apresentou efeito significativo sobre a

resposta. Também pode ser vista a tendência de aumento da mesoporosidade com o aumento da temperatura (coeficiente positivo) e de decréscimo com o aumento do tempo (coeficiente negativo). O tempo apresentou maior efeito (coeficiente positivo) sobre a mesoporosidade quando comparada com a temperatura. Pode-se perceber que o efeito combinado da temperatura com o tempo apresentou tendência positiva, ou seja, com o aumento dessas duas variáveis aumenta-se a mesoporosidade dos carvões ativados “B”.



**Figura 4.8.** Diagrama de Pareto para mesoporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização

Através da superfície de resposta (Figura 4.9), à medida que a temperatura aumenta da região de ponto médio para valores máximos e o tempo diminui, observam-se tendências para mesoporosidade máximas dos carvões ativados “B”. Ressaltando-se que existe um limite mínimo e máximo de operação, o que foi discutido não implica em dizer que a combinação de tempo com temperatura, nos níveis extremos favorecerá o aumento da mesoporosidade. O que está sendo discutido são apenas tendências observadas.



**Figura 4.9.** Superfícies de resposta e curvas de contorno da mesoporosidade dos carvões ativados “B”, em função da temperatura e do tempo de carbonização

#### 4.3.4 Percentagem de azul de metileno adsorvido

A Tabela 4.8 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “A”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

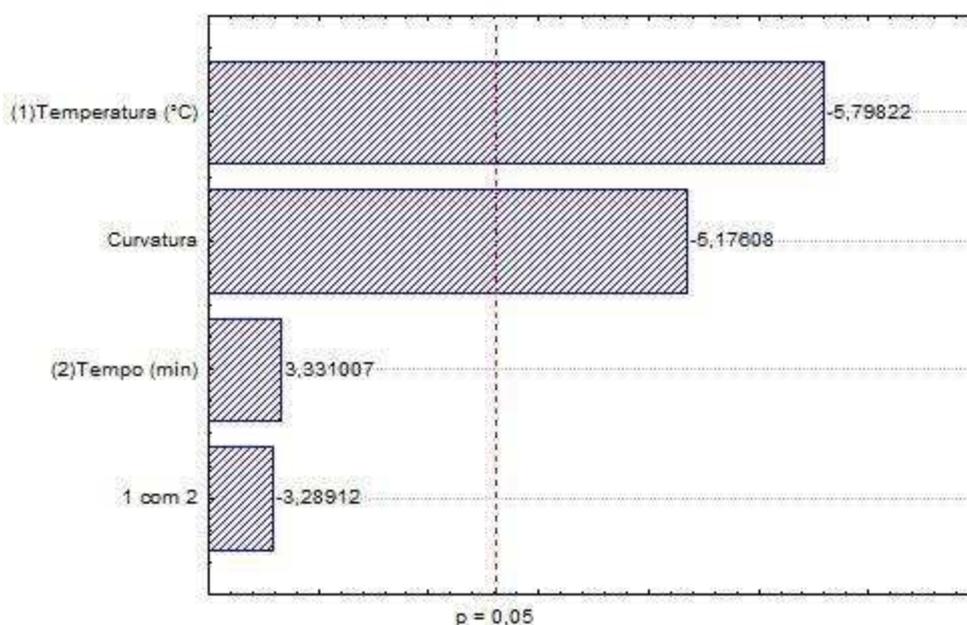
**Tabela 4.8.** ANOVA para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{cal/tab}}$
Regressão	0,4590	4	0,1148	20,5813	1,069
Resíduo	0,0112	2	0,0056		
<b>Total</b>	<b>0,4702</b>	<b>6</b>			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 97,628       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “A” (Tabela 4.8), a porcentagem da variação explicada pela regressão é de 97,628%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$  é de 1,069, mostrando que o modelo é estatisticamente significativo, mas não preditivo.

Através do diagrama de Pareto apresentado na Figura 4.10, confirma-se que o efeito significativo da temperatura e da curvatura sobre o percentual de azul de metileno adsorvido ao nível de 95% de confiança. Também pode ser visto que, apesar de os efeitos não serem estatisticamente significativos, apresentam a tendência do aumento do percentual de azul de metileno adsorvido com o aumento do tempo (coeficiente positivo). A temperatura teve maior efeito sobre o percentual de azul de metileno adsorvido quando comparada com o tempo. Pode-se perceber que o efeito combinado da temperatura com o tempo apresentou tendência negativa, ou seja, com o aumento dessas duas variáveis diminui-se a capacidade que os carvões ativados possuem de adsorver azul de metileno adsorvido.



**Figura 4.10:** Diagrama de Pareto para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização

A Tabela 4.9 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “B”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

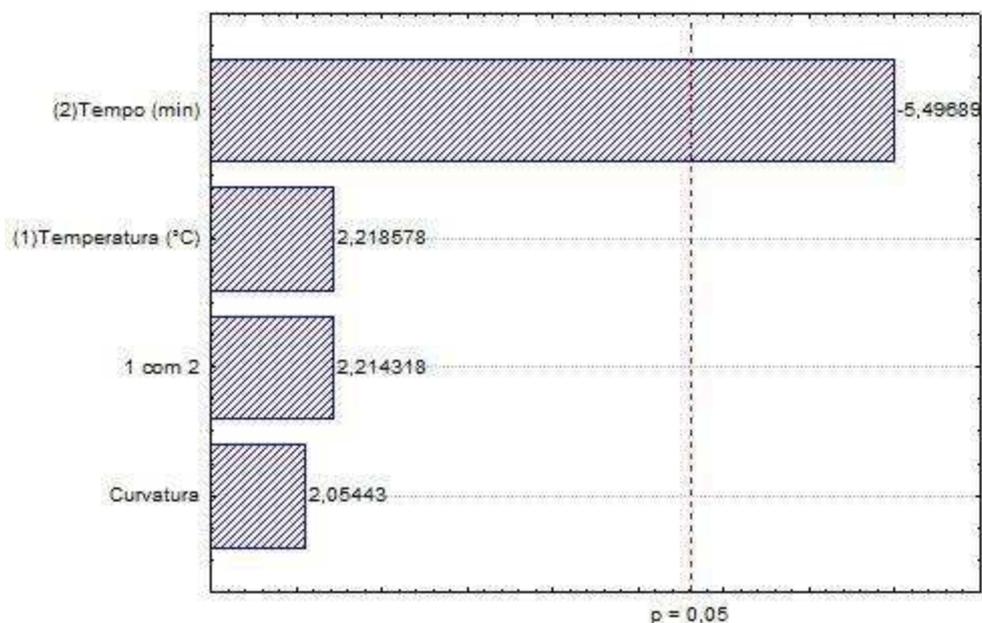
Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “B” (Tabela 4.9). A porcentagem da variação explicada pela regressão é de 97,677%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$  é de 0,575, mostrando que o modelo não é estatisticamente significativo e tão pouco preditivo.

**Tabela 4.9.** ANOVA para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F <sub>calculado</sub>	F <sub>cal/tab</sub>
<b>Regressão</b>	0,5550	4	0,1387	11,0654	0,575
<b>Resíduo</b>	0,0251	2	0,0125		
<b>Total</b>	0,5801	6			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 95,677       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

Através do diagrama de Pareto apresentado na Figura 4.11, confirma-se que o tempo foi a única variável que apresentou efeito significativa sobre o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “B” ao nível de 95% de confiança. Também pode ser visto que, apesar de os efeitos não serem estatisticamente significativos, apresentam a tendência do aumento do percentual de azul de metileno adsorvido com o aumento da temperatura (coeficiente positivo) e de decréscimo com o aumento do tempo (coeficiente negativo). Pode-se perceber que o efeito combinado da temperatura com o tempo de carbonização apresentou tendência positiva, ou seja, com o aumento dessas duas variáveis aumenta o percentual de azul de metileno adsorvido.



**Figura 4.11:** Diagrama de Pareto para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização

### 4.3.5 Microporosidade dos carvões

A Tabela 4.10 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para a microporosidade dos carvões ativados “A”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

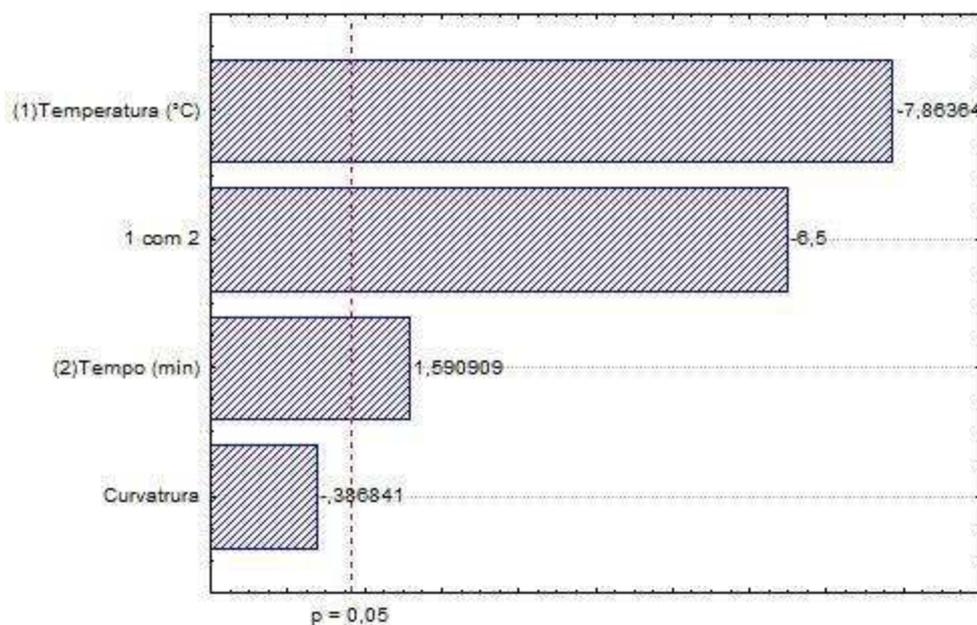
**Tabela 4.10.** ANOVA para a microporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma de Quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>F<sub>cal/tab</sub></b>
<b>Regressão</b>	25184,7722	4	6296,1930	26,6919	1,387
<b>Resíduo</b>	471,7689	2	235,8844		
<b>Total</b>	25656,5410	6			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 98,161       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para a microporosidade dos carvões ativados “A” (Tabela 4.10), a porcentagem da variação explicada pela regressão é de 97,677%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{calculado}$  e  $F_{tabelado}$  é de 0,575, mostrando que o modelo não é estatisticamente significativo e tão pouco preditivo.

Através do diagrama de Pareto apresentado na Figura 4.12, confirma-se que a curvatura foi a única variável com efeito não significativo sobre a microporosidade dos carvões ativados “A” ao nível de 95% de confiança. Também pode ser vista a tendência do aumento da microporosidade com o aumento do tempo (coeficiente positivo) e de decréscimo com o aumento da temperatura (coeficiente negativo). A temperatura de carbonização teve maior efeito sobre a microporosidade quando comparada com o tempo. Pode-se perceber que o efeito combinado da temperatura com o tempo de carbonização apresentou tendência negativa, ou seja, com o aumento dessas duas variáveis diminui-se a microporosidade dos carvões ativados “A”.



**Figura 4.12:** Diagrama de Pareto para microporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

A Tabela 4.11 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para a microporosidade dos carvões ativados “B”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

**Tabela 4.11.** ANOVA para microporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

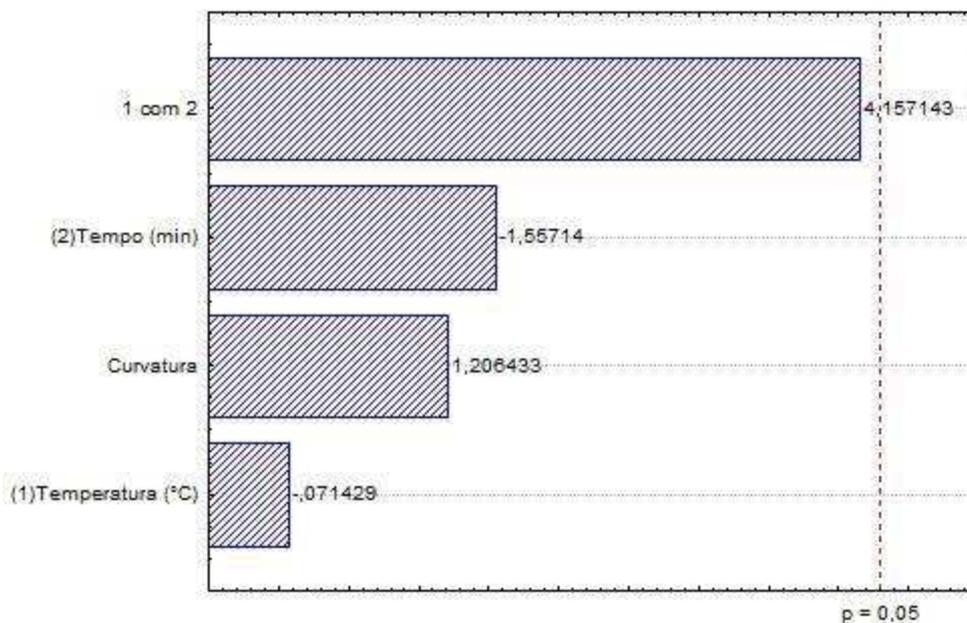
Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{cal/tab}}$
<b>Regressão</b>	50548,8945	4	12637,2236	5,2918	0,275
<b>Resíduo</b>	4776,1726	2	2388,0863		
<b>Total</b>	55325,0671	6			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 74,101       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para a microporosidade dos carvões ativados “B” (Tabela 4.11), a porcentagem da variação explicada pela regressão é de 74,101%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$  é de 0,275, mostrando que o modelo não é estatisticamente significativo e tão pouco preditivo.

Através do diagrama de Pareto apresentado na Figura 4.13, confirma-se que nenhuma das variáveis analisadas apresentou efeito significativo ao nível de 95% de confiança. Também

pode ser visto que, apesar de os efeitos não serem estatisticamente significativos, ocorre tendência de decréscimo da microporosidade dos carvões ativados “B” com o aumento da temperatura e o tempo de carbonização (coeficiente negativo). Pode-se perceber que o efeito combinado da temperatura com o tempo de carbonização apresentou tendência negativa, ou seja, com o aumento dessas duas variáveis diminui a microporosidade dos carvões ativados “B”.



**Figura 4.13:** Diagrama de Pareto para microporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização

#### 4.3.6 Ponto de carga zero (PCZ)

A Tabela 4.12 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para o ponto de carga zero para os carvões ativados “A”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

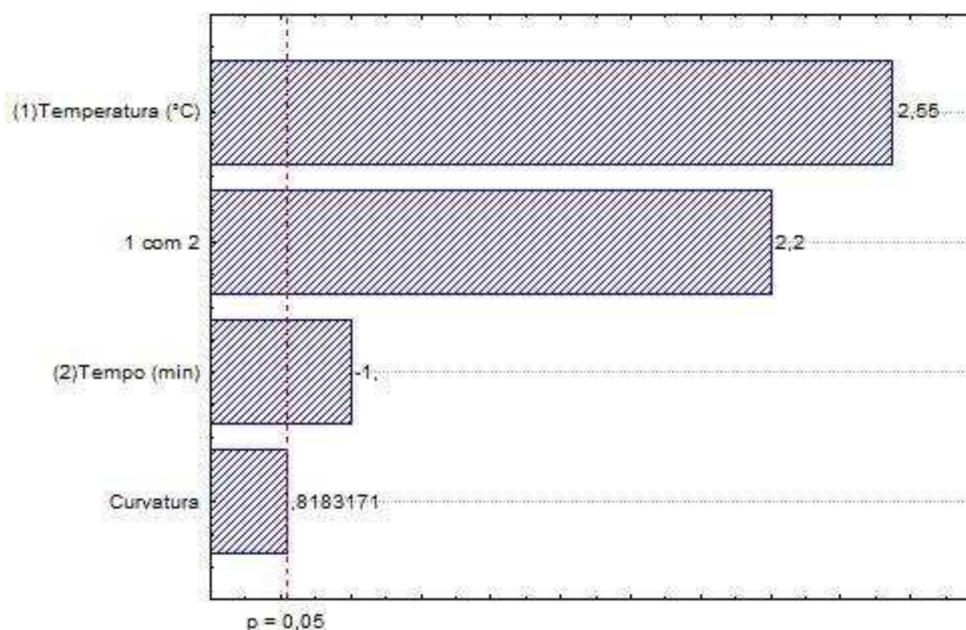
Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para o ponto de carga zero para os carvões ativados “A” (Tabela 4.12), a porcentagem da variação explicada pela regressão é de 98,161%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$  é de 1,387, mostrando que o modelo é estatisticamente significativo, mas não preditivo.

**Tabela 4.12.** ANOVA para o ponto de carga zero dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F <sub>calculado</sub>	F <sub>cal/tab</sub>
<b>Regressão</b>	25184,7722	4	6296,1930	26,6919	1,387
<b>Resíduo</b>	471,7689	2	235,8844		
<b>Total</b>	25656,5410	6			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 98,161       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

Através do diagrama de Pareto apresentado na Figura 4.14, confirma-se que a curvatura foi a única variável com efeito não significativo sobre o ponto de carga zero para os carvões ativados “A” ao nível de 95% de confiança. Também pode ser vista a tendência do aumento do ponto de carga zero com o aumento da temperatura (coeficiente positivo) e de decréscimo com o aumento do tempo (coeficiente negativo). A temperatura de carbonização teve maior efeito sobre a microporosidade quando comparada com o tempo. Pode-se perceber que o efeito combinado da temperatura com o tempo de carbonização apresentou tendência positiva, ou seja, com o aumento dessas duas variáveis aumenta-se a microporosidade dos carvões ativados “A”.



**Figura 4.14:** Diagrama de Pareto para o ponto de carga zero para os carvões ativados “A”.  
Efeito da temperatura e do tempo de carbonização

A Tabela 4.13 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente

para o ponto de carga zero para os carvões ativados “B”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

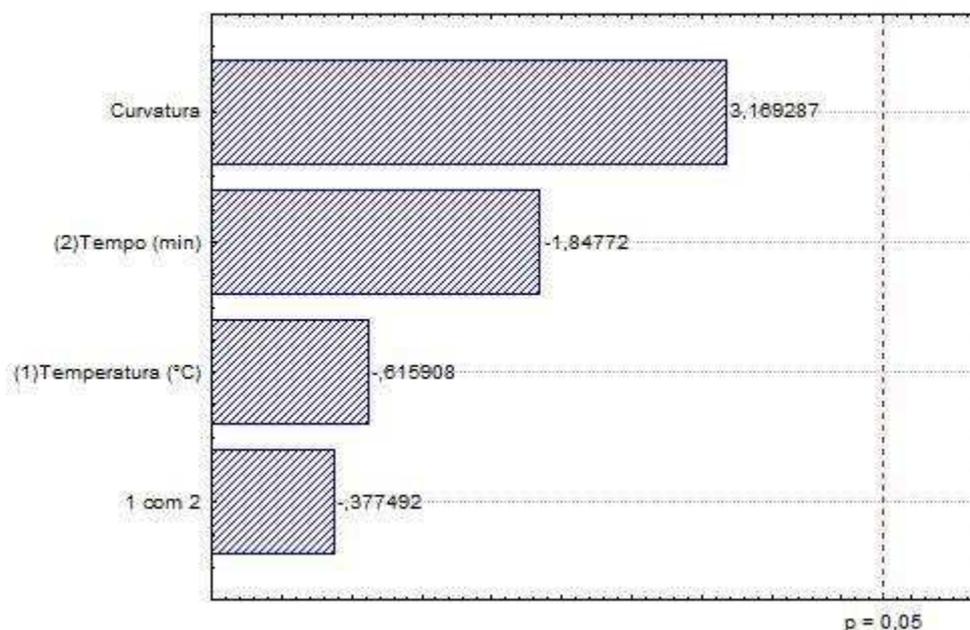
**Tabela 4.13.** ANOVA para o ponto de carga zero dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma de Quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>F<sub>cal/tab</sub></b>
<b>Regressão</b>	0,8854	4	0,2214	3,4951	0,182
<b>Resíduo</b>	0,1267	2	0,0633		
<b>Total</b>	1,0121	6			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 87,485       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para o ponto de carga zero dos carvões ativados “B” (Tabela 4.13), a porcentagem da variação explicada pela regressão é de 87,485%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{calculado}$  e  $F_{tabelado}$  é de 0,182, mostrando que o modelo não é estatisticamente significativo e tão pouco preditivo.

Através do diagrama de Pareto apresentado na Figura 4.15, confirma-se que nenhuma das variáveis de entrada apresentou efeito significativo sobre o ponto de carga zero para os carvões ativados “B” ao nível de 95% de confiança. Também pode ser visto que, apesar de os efeitos não serem estatisticamente significativos de decréscimo com o aumento da temperatura, do tempo e da combinação do tempo com a temperatura de carbonização (coeficientes negativos).



**Figura 4.15.** Diagrama de Pareto para o ponto de carga zero para os carvões ativados “B”.  
Efeito da temperatura e do tempo de carbonização

### 4.3.7 Determinação dos grupos ácidos e básicos pelo método de Boehm

#### 4.3.7.1 Grupos ácidos de Boehm

A Tabela 4.14 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para os grupos ácidos de Boehm para os carvões ativados “A”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

**Tabela 4.14.** ANOVA para os grupos ácidos de Boehm dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

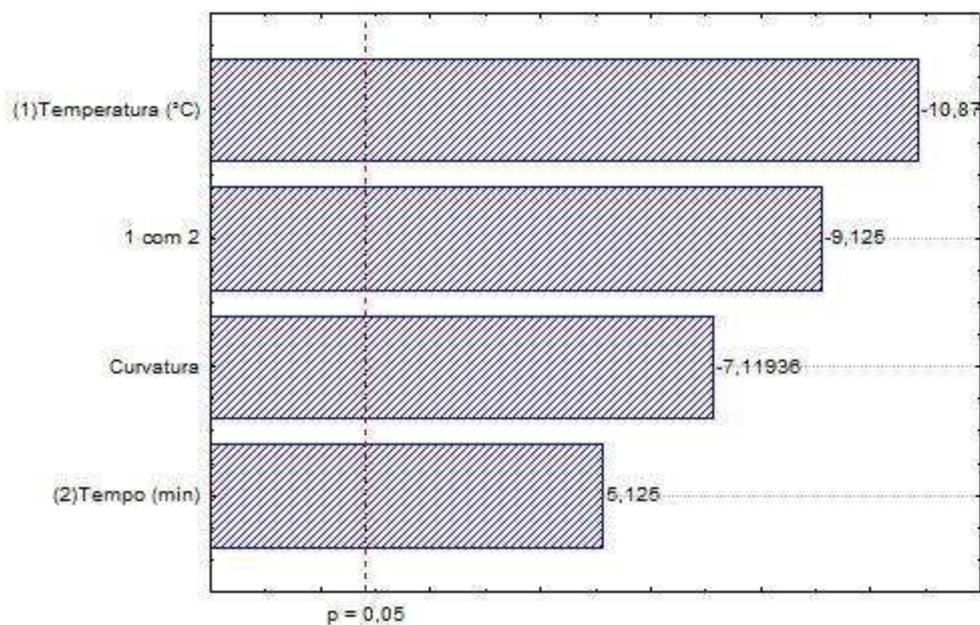
Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{cal/tab}}$
<b>Regressão</b>	0,2506	4	0,0627	69,6205	3,617
<b>Resíduo</b>	0,0018	2	0,0009		
<b>Total</b>	0,2524	6			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 99,287       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para os grupos ácidos de Boehm dos carvões ativados “A” (Tabela 4.14), a porcentagem da variação explicada pela

regressão é de 99,287%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$  é de 3,617, mostrando que o modelo é estatisticamente significativo, mas não preditivo.

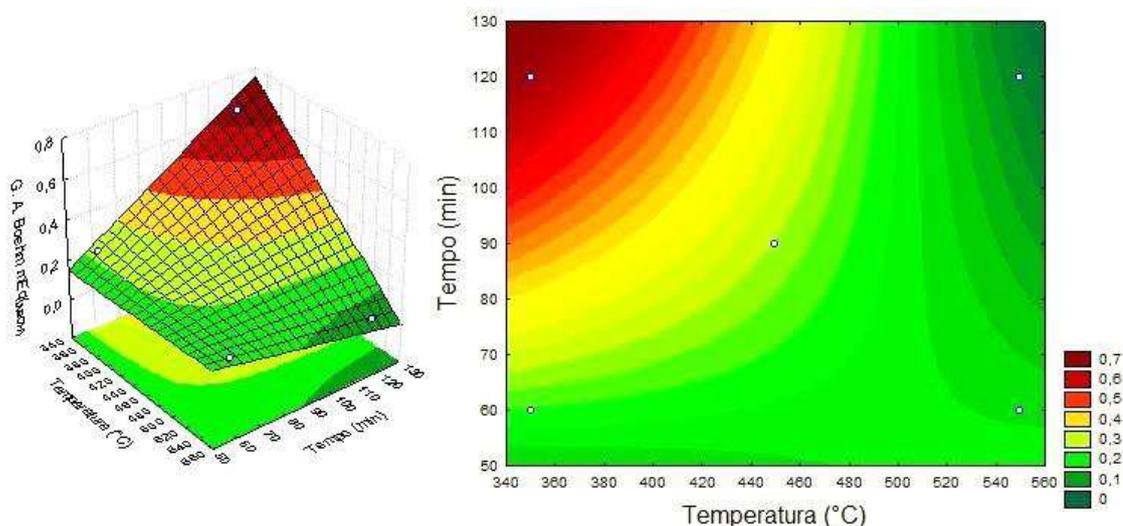
Através do diagrama de Pareto, apresentado na Figura 4.16, confirma-se o efeito de todas as variáveis de entrada sobre os grupos ácidos de Boehm para os carvões ativados “A” ao nível de 95% de confiança. Também pode ser visto que, apesar de os efeitos serem estatisticamente significativos, apresentam a tendência do aumento dos grupos ácidos de Boehm com o aumento do tempo de carbonização (coeficiente positivo) e de decréscimo com o aumento da temperatura (coeficiente negativo). A temperatura de carbonização teve maior efeito sobre a os grupos ácidos de Boehm, quando comparada com o tempo de carbonização. Pode-se perceber que o efeito combinado da temperatura e do tempo apresentou tendência negativa, ou seja, com o aumento dessas duas variáveis diminui-se os grupos ácidos de Boehm.



**Figura 4.16.** Diagrama de Pareto para grupos ácidos de Boehm para os carvões ativados “A”.  
Efeito da temperatura e do tempo de carbonização

Através da superfície de resposta (Figura 4.17), à medida que o tempo aumenta e a temperatura diminui, observam-se tendências para valores máximos dos grupos ácidos de Boehm dos carvões ativados “A”. Evidentemente existe um limite mínimo e máximo de operação. O que foi discutido não implica em dizer que a combinação de tempo com

temperatura, nos níveis extremos, favorecerá o aumento da mesoporosidade. O que está sendo discutido são apenas tendências observadas.



**Figura 4.17.** Superfícies de resposta e curvas de contorno dos grupos ácidos de Boehm dos carvões ativados “A”, em função da temperatura e do tempo de carbonização

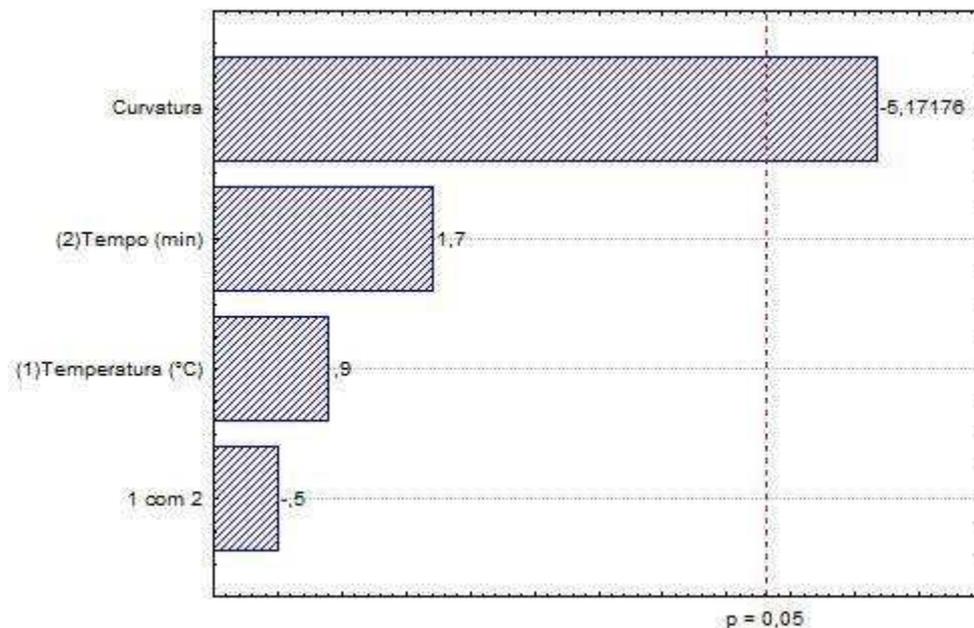
A Tabela 4.15 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para os grupos ácidos de Boehm para os carvões ativados “B”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

**Tabela 4.15.** ANOVA para os grupos ácidos de Boehm dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{cal/tab}}$
Regressão	0,0432	4	0,0108	7,6743	0,399
Resíduo	0,0028	2	0,0014		
<b>Total</b>	<b>0,0460</b>	<b>6</b>			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 93,883       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para os grupos ácidos de Boehm dos carvões ativados “B” (Tabela 4.15), a porcentagem da variação explicada pela regressão é de 93,883%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$  é de 0,399, mostrando que o modelo não é estatisticamente significativo e tão pouco preditivo.



**Figura 4.18.** Diagrama de Pareto para grupos ácidos de Boehm para os carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

Através do diagrama de Pareto, apresentado na Figura 4.18, confirma-se que a curvatura foi a única variável que apresentou efeito significativo sobre os grupos ácidos de Boehm para os carvões ativados “B” ao nível de 95% de confiança. Também pode ser visto que, apesar de os efeitos não serem estatisticamente significativos, apresentam a tendência do aumento dos grupos ácidos de Boehm com o aumento da temperatura, do tempo e da relação da temperatura com o tempo de carbonização (coeficientes positivos).

#### 4.3.7.2 Grupos básicos de Boehm

A Tabela 4.16 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para os grupos básicos de Boehm para os carvões ativados “A”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

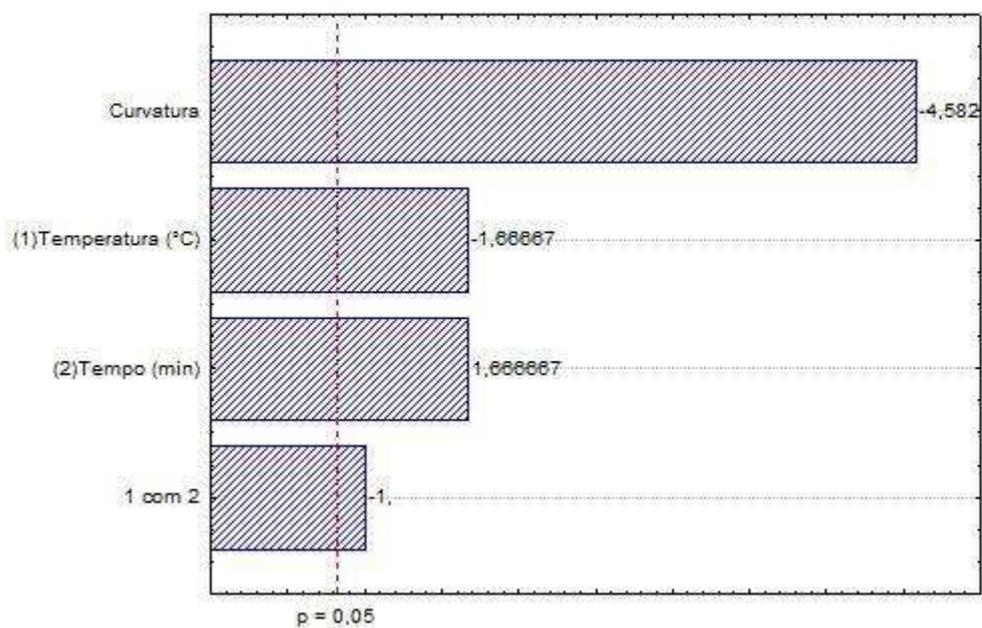
Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para grupos básicos de Boehm dos carvões ativados “A” (Tabela 4.16). A porcentagem da variação explicada pela regressão é de 93,233%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre

$F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$  é de 0,358, mostrando que o modelo não é estatisticamente significativo e tão pouco preditivo.

**Tabela 4.16.** ANOVA para grupos básicos de Boehm dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{cal/tab}}$
Regressão	0,0139	4	0,0035	6,8889	0,358
Resíduo	0,0010	2	0,0005		
<b>Total</b>	<b>0,0150</b>	<b>6</b>			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 93,233       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$



**Figura 4.19.** Diagrama de Pareto para grupos básicos de Boehm para os carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização

Através do diagrama de Pareto, apresentado na Figura 4.19, confirma-se o efeito de todas as variáveis de entrada sobre os grupos básicos de Boehm para os carvões ativados “A” ao nível de 95% de confiança. Também pode ser visto que, apesar de os efeitos serem estatisticamente significativos, apresentam a tendência do aumento dos grupos básicos de Boehm com o aumento do tempo de carbonização (coeficiente positivo) e de decréscimo com o aumento da temperatura (coeficiente negativo). Pode-se perceber que o efeito combinado da

temperatura e do tempo apresentou tendência negativa, ou seja, com o aumento dessas duas variáveis diminuí os grupos básicos de Boehm para os carvões ativados “A”.

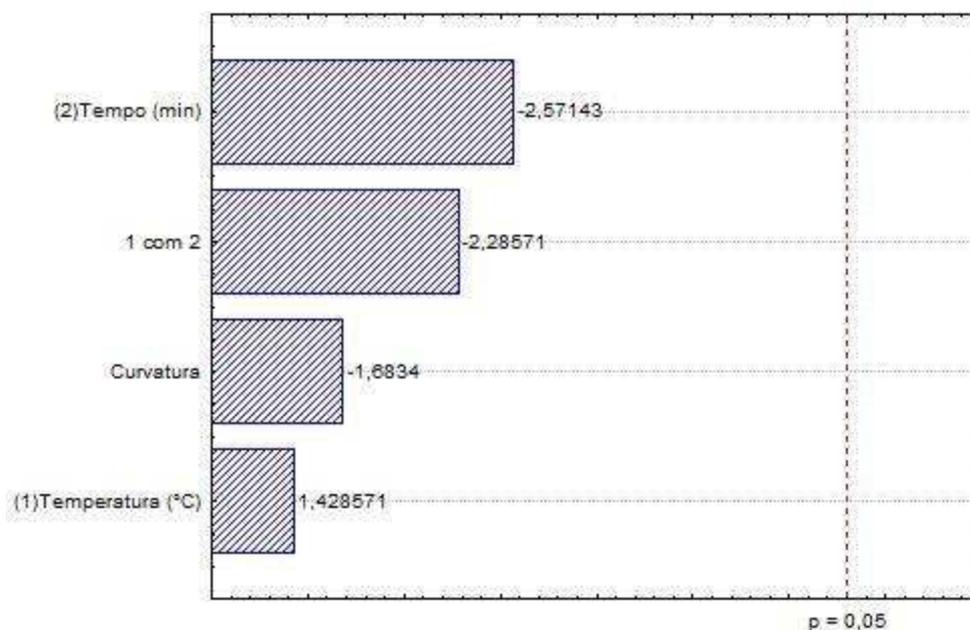
A Tabela 4.17 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais, que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para os grupos básicos de Boehm dos carvões ativados “B”, em função das variáveis independentes, para um nível de confiança de 95%.

**Tabela 4.17.** ANOVA para grupos básicos de Boehm dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma de Quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>F<sub>cal/tab</sub></b>
<b>Regressão</b>	0,0461	4	0,0115	4,1778	0,217
<b>Resíduo</b>	0,0055	2	0,0028		
<b>Total</b>	0,0516	6			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 89,311       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para grupos básicos de Boehm dos carvões ativados “B” (Tabela 4.17). A porcentagem da variação explicada pela regressão é de 89,331%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{calculado}$  e  $F_{tabelado}$  é de 0,217, mostrando que o modelo não é estatisticamente significativo e tão pouco preditivo.



**Figura4.20.** Diagrama de Pareto para grupos básicos de Boehm para os carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

Através do diagrama de Pareto, apresentado na Figura 4.20, confirma-se que nenhuma das variáveis analisadas apresentou efeito significativo sobre os grupos básicos de Boehm para os carvões ativados “B” ao nível de 95% de confiança. Também pode ser visto que, apesar de os efeitos não serem estatisticamente significativos, apresentam a tendência de aumento dos grupos básicos de Boehm com o aumento da temperatura (coeficiente negativo) e de decréscimo com o aumento do tempo (coeficiente positivo). O tempo de carbonização teve maior efeito sobre os grupos básicos de Boehm, quando comparada com a temperatura. Pode-se perceber que o efeito temperatura com o tempo de carbonização apresentou tendência negativa, ou seja, com o aumento dessas duas variáveis diminui os grupos básicos de Boehm para os carvões ativados “B”.

#### 4.3.8 Teor de água

A Tabela 4.18 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais, que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para os teores de água dos carvões ativados “A”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

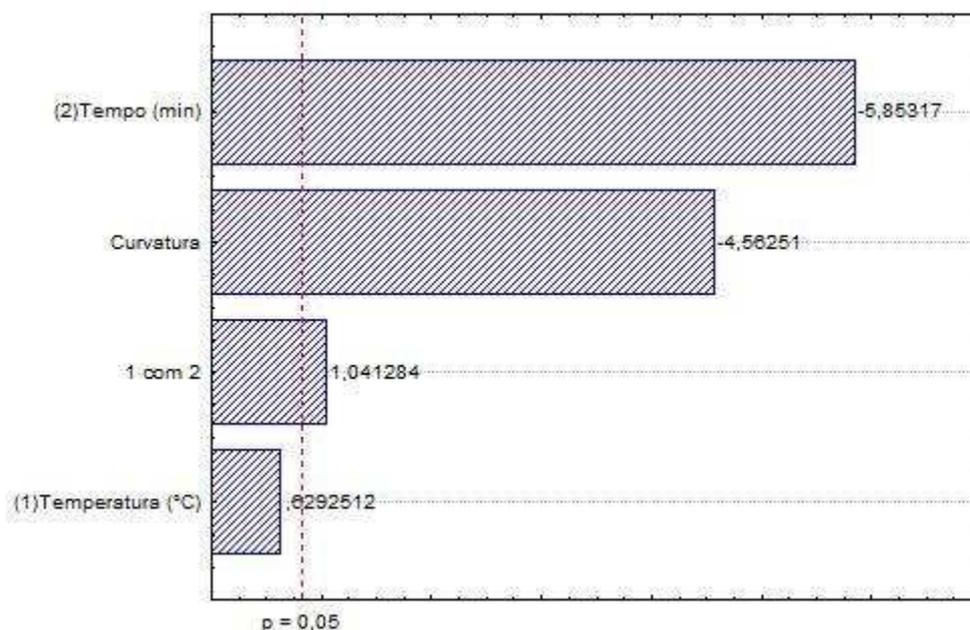
**Tabela 4.18.** ANOVA para os teores de água dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma de Quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>F<sub>cal/tab</sub></b>
<b>Regressão</b>	22,8424	4	5,7106	14,1391	0,735
<b>Resíduo</b>	0,8078	2	0,4039		
<b>Total</b>	23,6502	6			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 96,584       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para os teores de água dos carvões ativados “A” (Tabela 4.18). A porcentagem da variação explicada pela regressão é de 96,584%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{calculado}$  e  $F_{tabelado}$  é de 0,735, mostrando que o modelo não é estatisticamente significativo e tão pouco preditivo.

A Figura 4.21 apresenta o diagrama de Pareto, onde confirma-se que o tempo, a curvatura e a associação de tempo com temperatura foram as variáveis significativas sobre teor de água dos carvões ativados “A”, ao nível de 95% de confiança. Também pode ser visto que, apesar do efeito da temperatura não ser estatisticamente significativos, apresenta tendência do aumento do teor de água dos carvões ativados “A” com o aumento da temperatura (coeficiente positivo) e de decréscimo com o aumento do tempo (coeficiente negativo). O tempo de carbonização teve maior efeito sobre os grupos ácidos de Boehm. Pode-se perceber que o efeito combinado da temperatura e do tempo apresentou tendência positiva, ou seja, com o aumento dessas duas variáveis ocorre aumento do teor de água dos carvões.



**Figura 4.21.** Diagrama de Pareto para os teores de água dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização

A Tabela 4.19 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais, que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para os teores de água dos carvões ativados “B”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

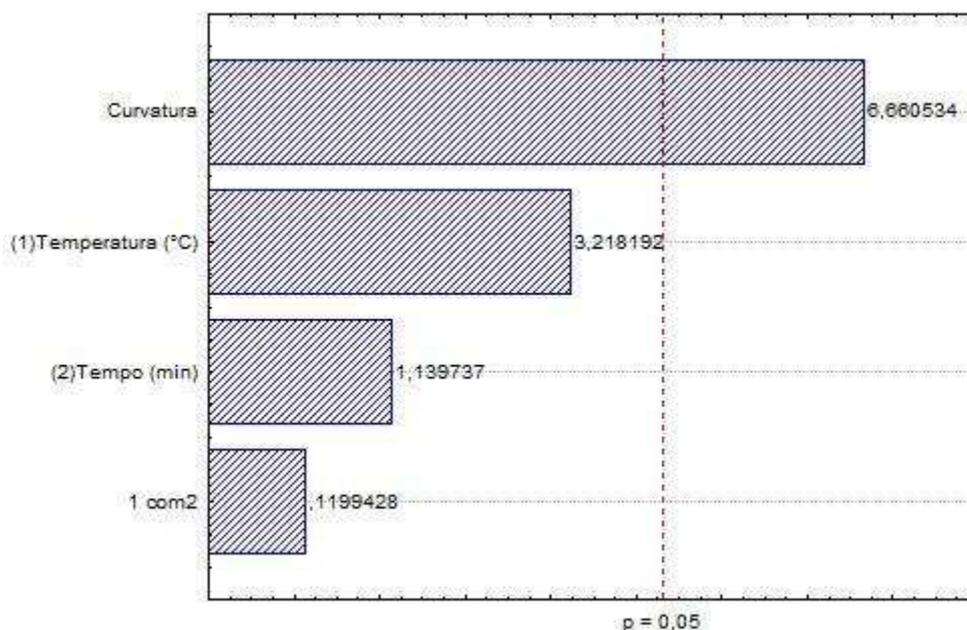
Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para os teores de água dos carvões ativados “B” (Tabela 4.19). A porcentagem da variação explicada pela regressão é de 96,554%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$  é de 0,728, mostrando que o modelo não é estatisticamente significativo e tão pouco preditivo.

**Tabela 4.19.** ANOVA para os teores de água dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{cal/tab}}$
Regressão	7,9092	4	1,9773	14,0082	0,728
Resíduo	0,2823	2	0,1412		
<b>Total</b>	<b>8,1915</b>	<b>6</b>			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 96,554       $F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

Através do diagrama de Pareto, apresentado na Figura 4.22, confirma-se que a curvatura foi a única variável que apresentou efeito significativo sobre os teores de água do carvão ativado “B”, ao nível de 95% de confiança. Também pode ser visto que, apesar de os efeitos não serem estatisticamente significativos, apresentam a tendência do aumento dos teores de água com o aumento da temperatura, do tempo e da relação da temperatura com o tempo de carbonização (coeficientes positivos).



**Figura 4.22.** Diagrama de Pareto para os teores de cinzas dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização

#### 4.3.9 Cinzas

A Tabela 4.20 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais, que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para os teores de água dos carvões ativados “A”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

**Tabela 4.20.** ANOVA para os teores de cinzas dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{cal/tab}}$
-------------------	-------------------	--------------------	----------------	------------------------	----------------------

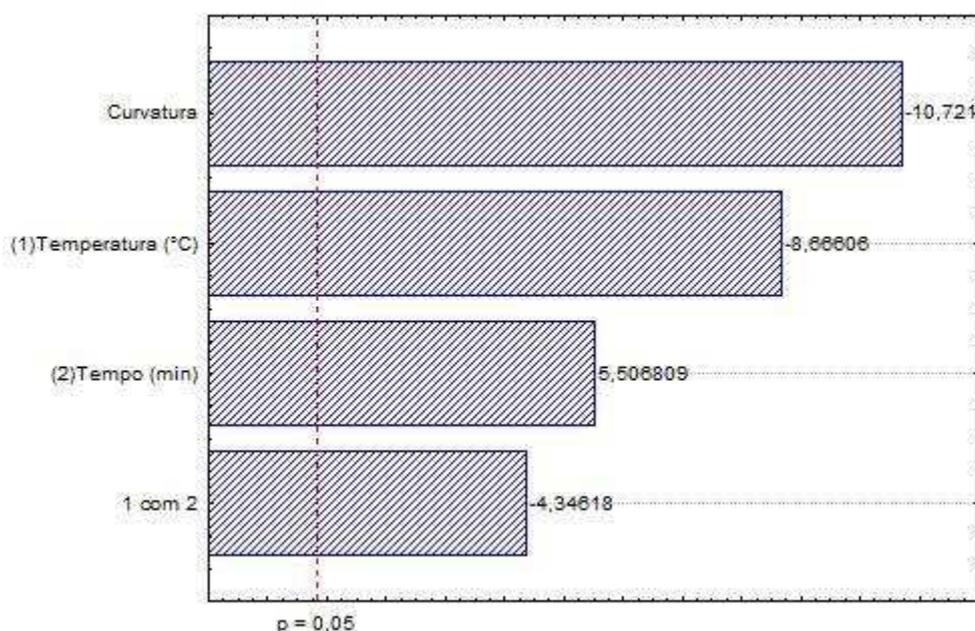
<b>Regressão</b>	20,6013	4	5,1503	59,8182	3,108
<b>Resíduo</b>	0,1722	2	0,0861		
<b>Total</b>	20,7735	6			

---

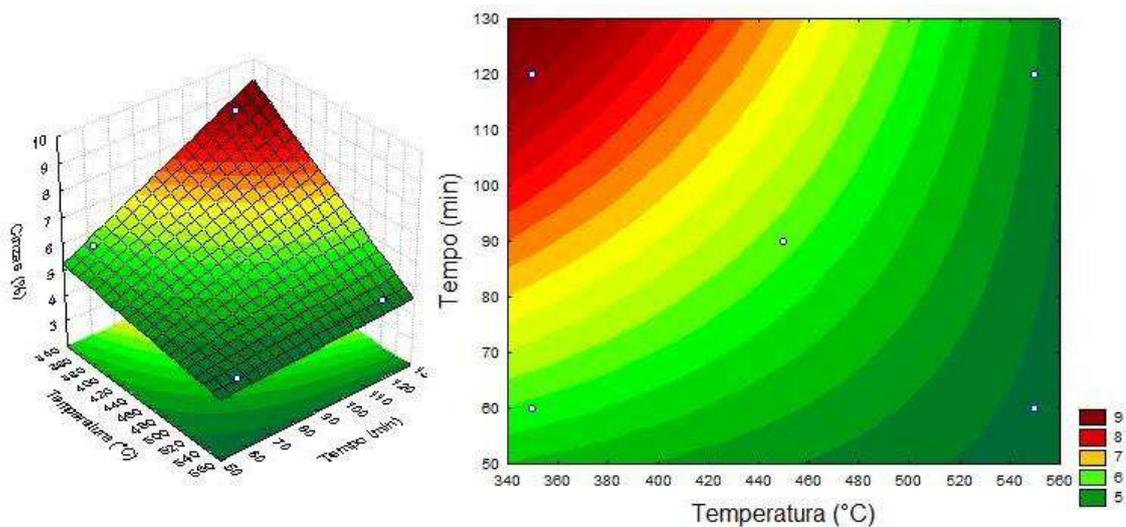
% variação explicada ( $R^2$ ) = 99,171       $F_{4;2;0,05} = 19,247$

Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para os teores de água dos carvões ativados “A” (Tabela 4.20). A porcentagem da variação explicada pela regressão é de 96,171%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{calculado}$  e  $F_{tabelado}$  é de 3,108, mostrando que o modelo é estatisticamente significativo, mas não preditivo.

Através do diagrama de Pareto, apresentado na Figura 4.23, confirma-se o efeito de todas as variáveis de entrada sobre os teores de cinzas dos carvões ativados “A” ao nível de 95% de confiança. Também pode ser visto que, apesar de os efeitos serem estatisticamente significativos, apresentam tendência de aumento do teor de cinzas com o aumento do tempo de carbonização (coeficiente positivo) e de decréscimo com o aumento da temperatura (coeficiente negativo). Pode-se perceber que o efeito combinado da temperatura e do tempo apresentou tendência negativa, ou seja, com o aumento dessas duas variáveis diminui os teores de cinzas dos carvões ativados “A”.



**Figura 4.23.** ANOVA para os teores de cinzas dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização



**Figura 4.24.** Superfícies de resposta e curvas de contorno para os teores de cinzas dos carvões ativados “A”, em função da temperatura e do tempo de carbonização

Através da superfície de resposta (Figura 4.24), à medida que o tempo aumenta e a temperatura diminui, observam-se tendências para valores máximos dos teores de cinzas dos carvões ativados “A”. Evidentemente, existe um limite mínimo e máximo de operação, o que não implica em dizer que a combinação de tempo com temperatura, nos níveis extremos, favorecerá o aumento da mesoporosidade. O que está sendo discutido são apenas tendências observadas.

A Tabela 4.21 apresenta a análise de variância (ANOVA) obtida a partir da regressão dos valores experimentais, que foi utilizada na avaliação das médias obtidas experimentalmente para o teor de cinzas dos carvões ativados “B”, em função das variáveis independentes para um nível de confiança de 95%.

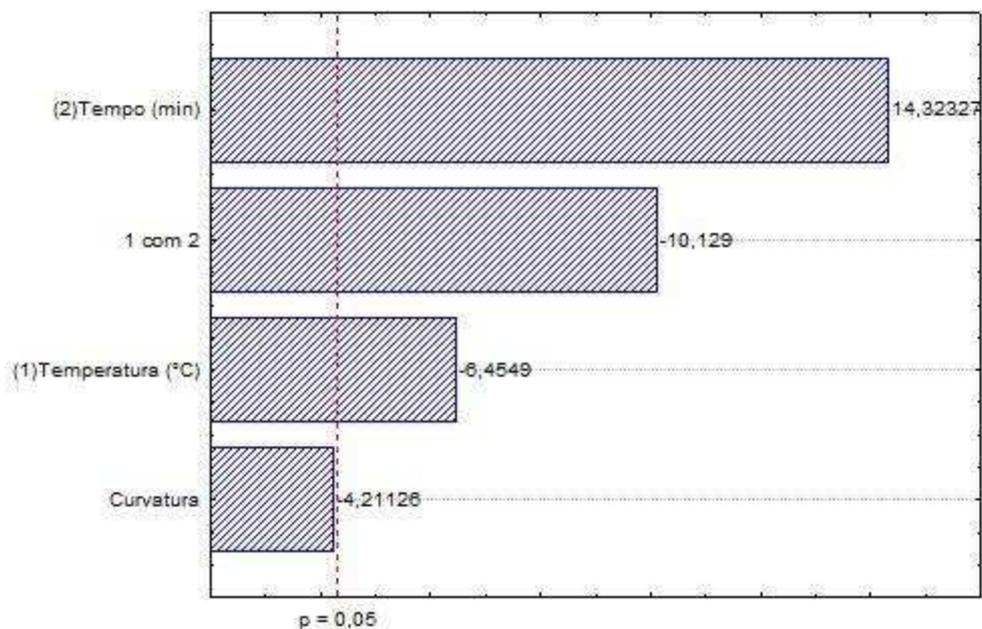
**Tabela 4.21.** ANOVA para os teores de cinzas dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F <sub>calculado</sub>	F <sub>cal/tab</sub>
Regressão	23,1866	4	5,7966	91,7880	4,769
Resíduo	0,1263	2	0,0632		
<b>Total</b>	<b>23,3129</b>	<b>6</b>			

% variação explicada ( $R^2$ ) = 99,458

$F_{4; 2; 0,05} = 19,247$

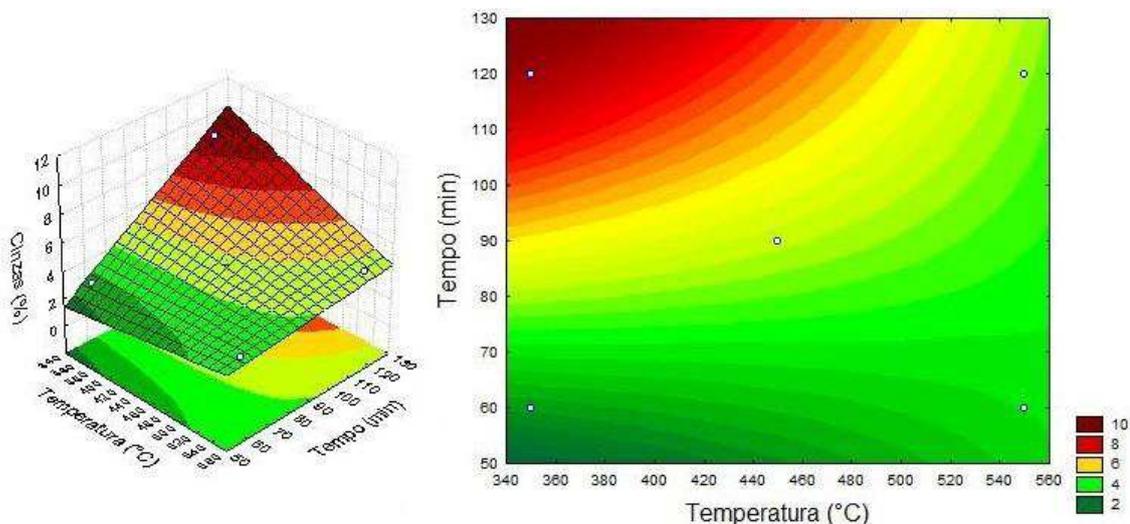
Analisando os resultados da análise de variância (ANOVA) para os teores de cinzas dos carvões ativados “B” (Tabela 4.21). A porcentagem da variação explicada pela regressão é de 96,458%. Através do teste F para regressão, o valor encontrado da razão entre  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$  é de 4,769, mostrando que o modelo é estatisticamente significativo e preditivo.



**Figura 4.25.** Diagrama de Pareto para cinzas dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

Através da superfície de resposta (Figura 4.26), à medida que o tempo aumenta e a temperatura diminui, observam-se tendências para valores máximos dos teores de cinzas dos carvões ativados “B”. Evidentemente, existe um limite mínimo e máximo de operação, o que foi discutido, não implica em dizer que a combinação de tempo com temperatura, nos níveis extremos, favorecerá o aumento da mesoporosidade. O que está sendo discutido são apenas tendências observadas.

Os resultados obtidos possibilitaram a determinação dos coeficientes de regressão que estão apresentados Apêndice A, bem como, dos valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e valores preditos *versus* resíduos (Apêndice B).



**Figura 4.26.** Superfícies de resposta e curvas de contorno para os teores de cinzas dos carvões ativados “B”, em função da temperatura e do tempo de carbonização

#### 4.4 Modelagem cinética

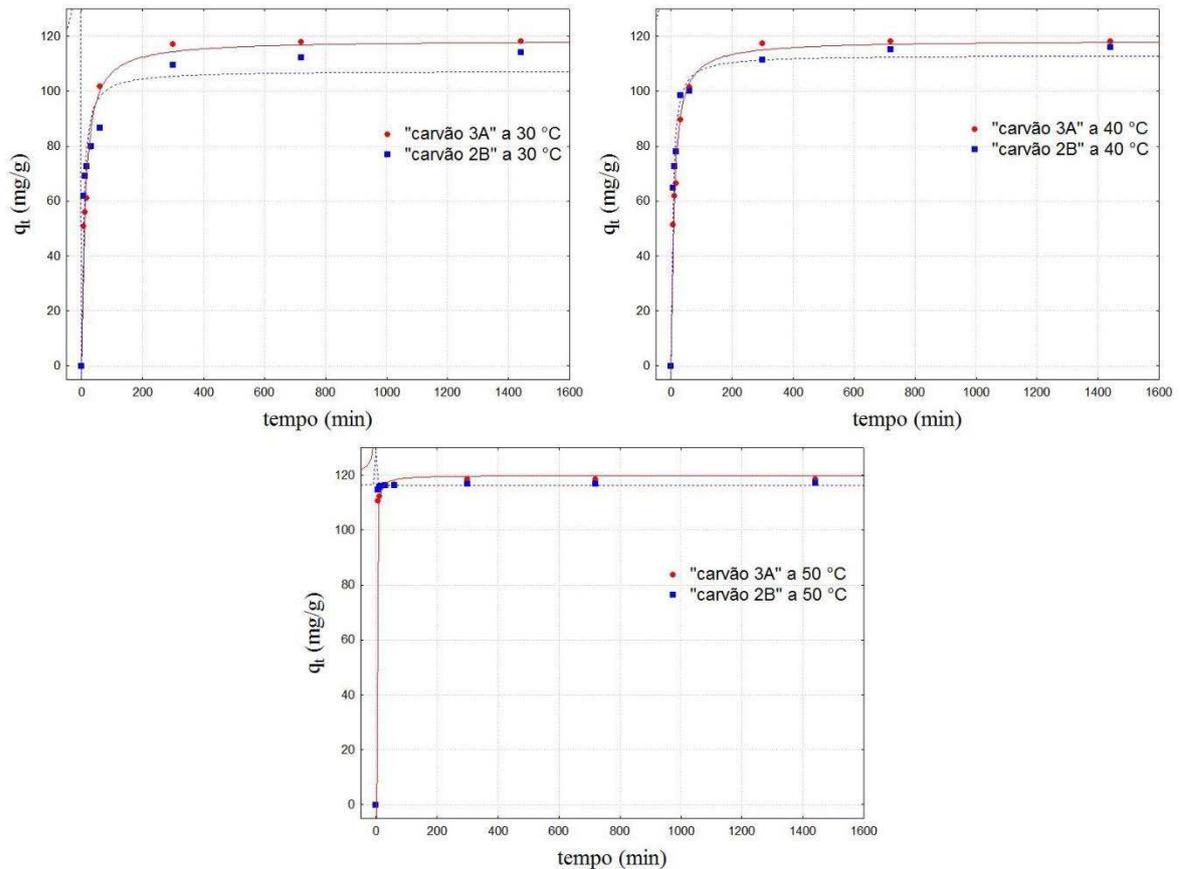
Para avaliar a cinética de adsorção de azul de metileno nos carvões ativados, os modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Avrami e Elovich foram ajustados aos dados experimentais e os parâmetros cinéticos estão listados na Tabela 4.22.

De acordo com a Tabela 4.22, os modelos de Pseudo-primeira ordem e Avrami não descrevem os dados experimentais, apresentando menor  $R^2$  (0,531-1). Os modelos de Pseudo-segunda ordem e Elovich foram bem adaptados aos dados experimentais. O modelo de Elovich ordem apresentou insatisfatórios valores de  $R^2$  (0,553-0,993), apesar de que a taxa de adsorção inicial foi proporcional ao aumento da temperatura (HAMEED et al., 2008; MARTINS et al., 2015). Portanto, o modelo de Pseudo-segunda ordem foi definido como sendo o melhor modelo para descrever os dados cinéticos da adsorção de azul de metileno nos carvões ativados, apresentando os maiores valores de  $R^2$  (0,988) e valores de  $q_c$  próximos aos determinados experimentalmente. Isto sugere que o sistema seguiu o modelo de Pseudo-segunda-ordem, indicando que quimissorção pode ser o passo limitante da velocidade. O ajuste desse modelo aos dados experimentais é mostrado na Figura 4.27.

**Tabela 4.22.** Parâmetros dos modelos cinéticos para o processo de adsorção do corante azul de metileno.

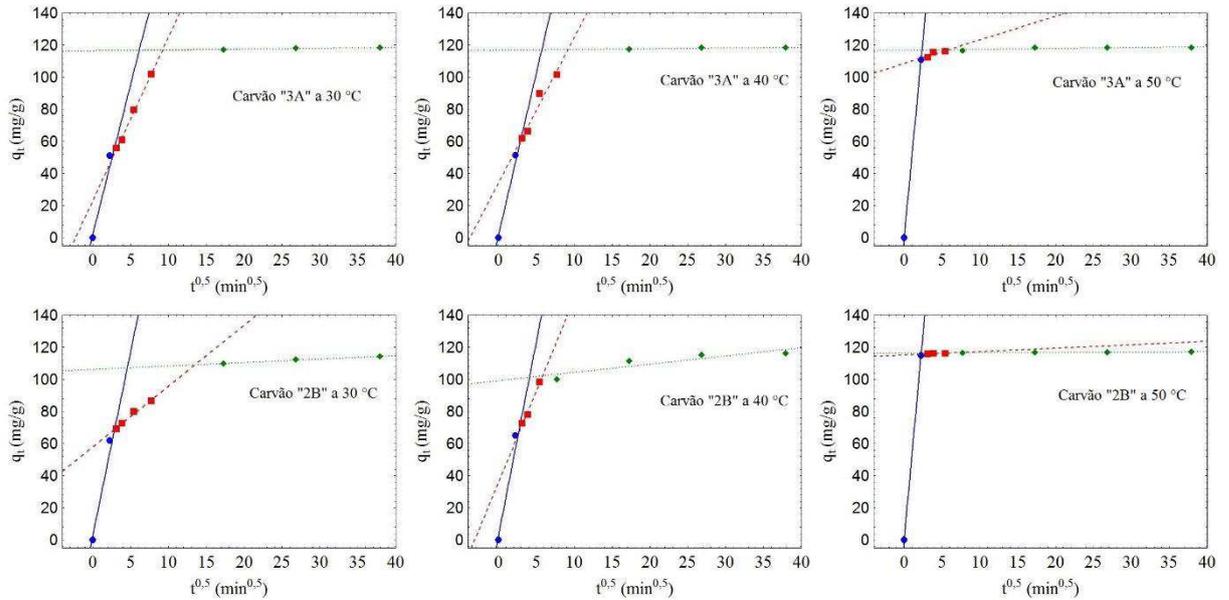
Modelo	Carvão	T (°C)	Parâmetros				
			$q_e$	$k_1$	$h_0$	$q_{exp}$	$R^2$
Pseudo-primeira ordem	3A	30	87,774	12,091	1,06E+03	118,174	0,531
		40	90,543	9,678	8,76E+02	118,239	0,578
		50	115,799	70,936	8,21E+03	118,424	0,995
	2B	30	93,580	8,022	7,51E+02	114,048	0,670
		40	94,580	14,047	1,33E+03	116,113	0,736
		50	116,199	130,724	1,52E+04	117,000	1,000
Pseudo-segunda ordem	3A	30	118,671	1,51E+05	2,13E+09	-	0,988
		40	118,574	1,83E+05	2,57E+09	-	0,988
		50	119,952	2,10E+06	3,02E+10	-	0,988
	2B	30	107,512	2,16E+05	2,50E+09	-	0,988
		40	113,233	2,91E+05	3,72E+09	-	0,988
		50	116,345	6,71E+07	9,08E+11	-	0,988
Avrami	3A	30	87,774	8,942	22,500	-	0,531
		40	90,520	3,129	18,169	-	0,578
		50	115,799	47,839	112,910	-	0,995
	2B	30	88,282	2,818	19,012	-	0,692
		40	94,580	25,932	25,932	-	0,736
		50	116,199	33,098	33,098	-	1,000
Elovich	3A	30		0,074	135,022	-	0,958
		40		0,080	254,288	-	0,959
		50		0,072	493,053	-	0,553
	2B	30		0,101	1062,725	-	0,993
		40		0,071	129,315	-	0,895
		50		0,115	57277,307	-	0,815

Como pode ser visto na Figura 4.27, ocorreu uma adsorção rápida nos primeiros minutos para as três temperaturas, atingindo o equilíbrio após os 150 min para as temperaturas de 30 e 40 °C e 90 min para a temperatura de 50 °C, o que indica uma interação favorável entre adsorvente e adsorvato, e que o aumento da temperatura acelera o processo de adsorção.



**Figura 4.27.** Ajuste do modelo cinético de Pseudo-segunda ordem para o processo de adsorção do corante azul de metileno.

Com o objetivo de investigar como ocorre a difusão das moléculas de azul de metileno nos carvões ativados produzidos, foi aplicado o modelo de difusão intraparticular, proposto por Weber e Morris (1962), o mesmo pressupõe que o mecanismo de adsorção ocorre através da difusão de moléculas de adsorbato nos poros do material adsorvente. As parcelas obtidas para  $q_t$  em relação a  $t^{0,5}$  são mostradas na Figurar 4.28 e os valores de  $k$ ,  $C$  e  $R^2$  estão listados na Tabela 4.23. O declive da linha reta corresponde à constante de difusão intraparticular -  $k$ , e o valor de intercepção -  $C$ , nos dá uma indicação sobre a espessura da camada limite. Se todos os pontos de dados consistem num segmento linear que passa pela origem, isto significa que o passo de limitação de velocidade do processo de adsorção é apenas devido à difusão intraparticular. Caso contrário, há um envolvimento de algum outro mecanismo, juntamente com a difusão intraparticular (TAN et al., 2009; MARTINS et al., 2015).



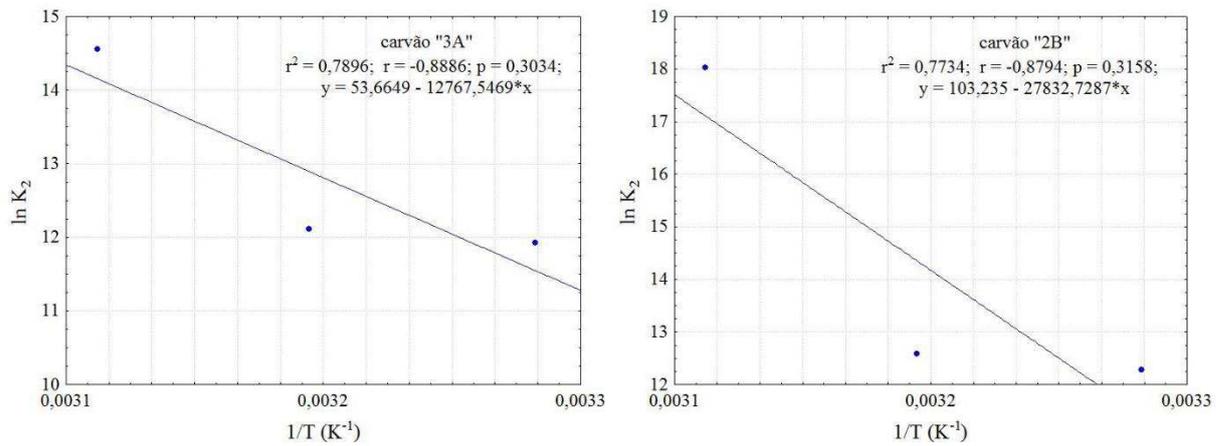
**Figura 4.28.** Lotes de difusão intraparticular para adsorção para os carvões ativados “3A” e “2B” em diferentes temperaturas.

Como pode ser visto na Figura 4.28, todas as parcelas estão distribuídas em três segmentos lineares, apresentando três estágios diferentes. A primeira etapa é atribuída à difusão de azul de metileno para a superfície externa dos carvões ativados, ou a difusão de camada limite de moléculas de adsorvente. O elevado  $k$ , valor da primeira fase, demonstra que a taxa de adsorção é alta e está em conformidade com  $h_0$ , valores apresentados na Tabela 4.22, que fornecem informação relacionada com a taxa de adsorção quando o tempo tende a zero (PEZOTI JUNIOR et al., 2014b). O segundo estágio descreve a adsorção gradual, onde a difusão intraparticular é o passo limitante da taxa. A terceira etapa é atribuída ao equilíbrio, onde a difusão intraparticular começa a diminuir devido à concentração extremamente baixa de azul de metileno remanescente em solução, resultando em menores valores de  $K$  para ambos os estádios. Além disso, o segundo e o terceiro estágios passam longe da origem, indicando que o passo limitador de velocidade do processo de adsorção não é governado apenas pela difusão intraparticular (TAN et al., 2009).

**Tabela 4.23.** Parâmetros de difusão intraparticular para adsorção de azul de metileno sobre carvões ativados.

Carvão	Parâmetros	Temperatura (°C)		
		30	40	50
<b>3A</b>	C <sub>1</sub>	2,099	1,406	0,000
	C <sub>2</sub>	22,887	33,965	108,526
	C <sub>3</sub>	116,377	116,748	116,642
	k <sub>1</sub>	18,624	20,170	49,464
	k <sub>2</sub>	10,192	9,049	1,474
	k <sub>3</sub>	0,050	0,044	0,058
	R <sup>2</sup> <sub>1</sub>	0,958	0,983	1,000
	R <sup>2</sup> <sub>2</sub>	0,997	0,951	0,720
	R <sup>2</sup> <sub>3</sub>	0,864	0,743	0,588
	<b>2B</b>	C <sub>1</sub>	2,400	2,488
C <sub>2</sub>		57,865	35,487	115,062
C <sub>3</sub>		106,148	99,149	116,265
k <sub>1</sub>		22,925	24,094	51,345
k <sub>2</sub>		3,797	11,398	0,213
k <sub>3</sub>		0,214	0,513	0,021
R <sup>2</sup> <sub>1</sub>		0,963	0,964	1,000
R <sup>2</sup> <sub>2</sub>		0,985	0,988	0,806
R <sup>2</sup> <sub>3</sub>		0,966	0,803	0,915

Usando a Equação de Arrhenius (3.9) e as constantes de velocidade de Pseudo-segunda ordem em cada temperatura, foi possível obter a energia de ativação (E<sub>a</sub>), que estima o tipo de adsorção. As Figuras 5.29 mostram os gráficos de Arrhenius para adsorção de azul de metileno nos carvões ativados 3A e 2B, respectivamente.



**Figura 4.29.** Gráfico de Arrhenius de  $\ln K_2$  versus  $1/T$  para determinação da energia de ativação.

O valor de  $E_a$  foi encontrado através do gráfico  $\ln k_2$  versus  $1/T$ , como mostra as Figuras 5.29. O coeficiente angular da reta forneceu o valor de  $-E_a/R$  e o coeficiente linear o valor  $\ln A$ . O valor da energia de ativação encontrado para o carvão ativado 3A foi de 106,20 kJ/mol, mostrando que a adsorção do azul de metileno nos carvões ativados possui uma barreira potencial correspondente a quimissorção. O valor da energia de ativação encontrado para a adsorção de azul de metileno utilizando o carvão ativado 2B foi de 231,51 kJ/mol, indicou uma interação do tipo física entre moléculas do azul de metileno e sítios ativos do carvão ativado.

## 5 CONCLUSÕES

Baseado nas técnicas utilizadas para a caracterização tanto da matéria prima quanto do adsorvente produzido, pode-se concluir que:

- O pendão de sisal apresentou características satisfatórias, quando comparado com outras biomassas (literatura), sendo assim, pode ser considerada uma boa alternativa para produção de carvão ativado.
- Com relação à fluorescência de raios-X, o produto final apresentou os mesmos componentes da matéria prima, caracterizando assim uma conservação do material após os tratamentos. Além disso, os carvões “B” apresentaram outros componentes, os quais podem ser explicados pela conservação do agente ativante NaOH em sua estrutura.
- Com os resultados obtidos pela caracterização dos carvões ativados “A” e “B”, foi possível observar que a melhor adsorção de azul de metileno apresentou-se nos adsorventes “B” com adsorção de até 99,94%.
- A determinação das propriedades eletroquímicas dos adsorventes, por meio do ponto de carga zero (PCZ), mostrou que ambos os experimentos apresentaram superfície carregada positivamente.
- Com relação aos grupos funcionais presentes, ambos os carvões apresentaram grupos fenólicos em suas superfícies pelo método de Bohem, sendo essa presença confirmada pela espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), além disso, não foram encontrados grupos carboxílicos e lactônicos nos carvões ativados produzidos (“A” e “B”).
- Com os resultados obtidos pela caracterização dos carvões ativados “A” e “B” foi possível observar que ambos estão dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente para tratamento de água em prol do abastecimento público.
- Por meio de todas as técnicas e análises realizadas, pode-se concluir que os resultados apresentados neste trabalho se mostraram favoráveis a metodologia utilizada para produção dos carvões ativados “B” (produzido a partir da carbonização da biomassa pré-tratada com o NaOH como agente ativador), a qual apresentou melhores resultados

de adsorção que a metodologia para o carvão “A” (produzido a partir da carbonização direta do pendão de sisal e em seguida ativada com NaOH).

- Logo, considerando os resultados apresentados, pode-se concluir que o carvão ativado produzido a partir do pendão do sisal, apresentou qualidades favoráveis a sua utilização como meio adsorvente, do que o carvão obtido pela metodologia de ativação.
- Os resultados de regressão mostraram que as cinéticas de adsorção foram precisamente representadas pelo modelo de Pseudo-segunda ordem. A energia de ativação do processo de adsorção foi calculada e apresentou valores de 106,20 kJ/mol para o carvão ativado 3A, que apresentou uma adsorção máxima de 118,424 mg/g e 231,51 kJ/mol, enquanto que o carvão ativado 2B apresentou uma adsorção máxima 117,000, indicando uma interação do tipo química entre moléculas do azul de metileno e sítios ativos do carvão ativado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **EB-2133**: Carvão ativado pulverizado. Especificação. Rio de Janeiro, 1991b.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **MB-3410**: Carvão ativado pulverizado – determinação do número de iodo. Rio de Janeiro, 1991a.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **MB-3414**: Carvão ativado pulverizado – determinação da umidade. Rio de Janeiro, 1991c.

ALEKHINA, M.; ERSHOVA, O.; EBERT, A.; HEIKKINEN, S.; SIXTA, H. Softwood kraft lignin for value-added applications: Fractionation and structural characterization. **Industrial Crops and Products**, v.66, p.220–228, 2015.

ALMEIDA, C.A.P.; DEBACHER, N.A.; DOWNS, A.J.; COTTET, L.; MELLO, C.A.D.; Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite Clay. **Journal and Colloid and Interfaces Science, Brasil**. v.332, n. 1, p.46-53, 2009.

ALOTHMANA, Z. A.; HABILA, M. A.; ALI, R.; GHAFAR, A. A.; HASSOUNA, M. S. E. Valorization of two waste streams into activated carbon and studying its adsorption kinetics, equilibrium isotherms and thermodynamics for methylene blue removal. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 7, n. 6, p. 1148–1158, 2014.

ALVARENGA JÚNIOR, E. R. **Cultivo e aproveitamento do sisal Cultivo e aproveitamento do sisa (*Agave sisalana*)**. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, 2012. 3p.

ARAMPATZIDOU, A. C.; DELIYANNI, E. A. Comparison of activation media and pyrolysis temperature for activated carbons development by pyrolysis of potato peels for effective adsorption of endocrine disruptor bisphenol-A. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.466, p.101–112, 2016.

ATKINS, P. W. **Physical chemistry**. 5 ed. New York: Oxford University Press, 1994. 1031p.

BAHRI, M. A.; CALVO, L.; GILARRANZ, M. A.; RODRIGUES, J. J. Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. **Chemical Engineering Journal**, v.203, p.348-356, 2012.

BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BEDIN, K.C.; MARTINS, A.C.; CAZETTA, A.L.; PEZOTI, O.; ALMEIDA, V.C. KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for methylene blue removal, **Chemical Engineering Journal**. v.286, p.476–484, 2016.

BEKER, U.; GANBOLD, B.; DERTLI, H.; GÜLBAYIR, D. D. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. Elsevier; **Energy Conversion and Management**. n.51, p. 235-240, 2010.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v.32, n.5, p.759-769, 1994.

CARNEIRO, A. C. O.; DOS SANTOS, R. C.; CASTRO, R. V. O.; CASTRO, A. F. N. M; PIMENTA, A. S.; PINTO, E. M.; ALVES, I. C. N. Estudo da decomposição térmica da madeira de oito espécies da região do Seridó, Rio Grande do Norte. **Revista Árvore**, v. 37, n. 6, p. 1153-1163, 2013.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, 1986.

CAZETTA, A. L.; VARGAS, A. M. M.; NOGAMI, E. M.; KUNITA, M. H.; GUILHERME, M. R.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; MORAES, J. C.G.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**. v. 174, n. 1, p. 117–125. 2011.

CRUZ JÚNIOR, O. F. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica**. 44p. UTFPR, Curitiba-PR, 2010. Dissertação de Mestrado.

CUBAS, K. G.; JÚNIOR, G.J. S.; PAGIORO, T. A.; ASSIS, L. M. Avaliação do desempenho de carvões ativos usados na remoção de compostos orgânicos de águas naturais, provenientes de cianobactérias e suas toxinas. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n.14, 2009.

DIAS, P. DOS SANTOS. **Caracterização dos carvões ativados obtidos a partir da casca do cupuaçu e do caroço do pequi e avaliação do processo de adsorção de azul de metileno em meio aquoso**. 110 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, Campus de Itapetininga, Itapetininga, São Paulo, Brasil, 2013.

DOS SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; TRUGILHO, P. F.; MENDES L. M.; CARVALHO, A. M. M. L. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. *Cerne*, v. 18, n. 1, p. 143-151, 2012.

ESSANDOH, M.; KUNWAR, B.; PITTMAN JR., C.U.; MOHAN, D.; MLSNA, T. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar, **Chemical Engineering Journal**. v.265, p.219–227, 2015.

FAYAZI, M.; TAHER, M. A.; AFZALI, D.; MOSTAFAVI, A. Enhanced Fenton-like degradation of methylene blue by magnetically activated carbon/hydrogen peroxide with hydroxylamine as Fenton enhancer. **Journal of Molecular Liquids**. v.216, p.781–787, 2016.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 57, n. 25, p. 385 – 471, 1906.

GIRALDO, L.; LADINO, Y.; PIRAJÁNC, J.C M.; RODRÍGUEZ, M. P. Synthesis and characterization of activated carbon fibers from Kevlar. **Eclética Química**, v.32, n.4, p.55-62, 2007.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda, v. 4, p. 311-315, 1988.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v.29, n.6, p.1226-1232, 2006.

GUIMARÃES, I. S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO<sub>3</sub> e uma investigação sobre o método de Boehm**. 63p. UFPB: João Pessoa - PB. 2008. Dissertação de Mestrado.

GUPTA, V. K.; PATHANIA D.; SHARMA, S.. Adsorptive remediation of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by microwave assisted H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v.177, p.325–334, 2013.

HAMEED, B.H.; TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. Resultados da pesquisa. **Chemical Engineering Journal**, v.144, p. 235–244, 2008.

HUANG, P. H.; CHENG, H. H.; LIN, S. H. Adsorption of carbon dioxide onto activated carbon prepared from coconut shells. **Journal of Chemistry**, 2015.

HUNTER, R. J. **Introduction to modern colloid science**. New York: Oxford University Press, 1993.338p.

IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas**. Brasília: Brasil, 2012. 134p. Relatório Técnico.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O. WILLIAMS, E. P. A. **Wood and cellulose**. Industrial utilization, biotechnology, structure and properties. Chichester. E. Horwood, 1987. 1130p.

LADEIRA, S. A.; ANDRADE, M. V. V.; DELATORRE, A. B.; PEREZ, V. H.; MARTINS, M. L. L. Utilização de resíduos agroindustriais para a produção de proteases pelo termofílico *Bacillus* sp em fermentação submersa: otimização do meio de cultura usando a técnica de planejamento experimental. **Quimica Nova**, v.33, n.2, p.324-328, 2010.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**.v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR (1918), I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LEÃO, A. L.; CHERIAN, B. M.; SOUZA, S. F.; THOMAS, S. Resíduos agroindustriais Caracterização e utilização **Revista Citricultura Atual**, v. 1, n. 80, p. 1-5, 2011.

LILLO-RODENAS M. A.; LOZANO-CASTELLO, D.; CAZORIA-AMOROS, D.; LINARES-SOLANO D. A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. **Carbon**, v.39, n.5, p.741–749, 2001a.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, v. 41, p.267-275, 2003.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite II. Activation by NaOH. **Carbon**, v.39, p.751-759, 2001b.

LU, X., JIANG, J., SUN, K., & XIE, X. Preparation and characterization of Sisal Fiber-based activated carbon by chemical activation with Zinc Chloride. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 35, n. 1, p. 103-110, 2014.

MACHADO, L. M. O. **Estudo da regeneração com NaOH em carvão ativado saturado utilizado no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo**. 130p. UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2012 Dissertação de Mestrado.

MAPA - Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Estatísticas 2015**. <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/estatisticas> acessado em dezembro de 2015.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C; SILVA, ODILON R. R. F. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, n.1, p.40-46, 2009.

MARTINS, A. C.; PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; YAMAZAKI, D. A.S.; BANDOCH, G. F.G.; ASEFAC, T.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDAA, V. C. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**. v. 260, p. 291–299, 2015.

MEDEIROS, L. L.; JAGUARIBE, E. F.; BARRETO, M. da C. S.; ARAÚJO, L. P. de. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.22, n.1, p.41-47, 2005.

MENEZES, J. D. S.; DRUZIAN, J. I.; PADILHA, F. F., SOUZA, R. R. Produção biotecnológica de goma xantana em alguns resíduos agroindustriais, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.8, n.8, p.1761-1776, 2012.

MIMURA, A. M. S.; SALES, J. R. C.; PINHEIRO, P. C. Atividades experimentais simples envolvendo adsorção sobre carvão. **Química Nova na Escola**, v.32, n.1, p.53-56, 2010.

MOLETTA, N. R. **Caracterização e aplicação de carvão ativado produzido a partir de biomassa amilácea**. 62p. UTFPR, Curitiba-PR, 2011. Trabalho de Conclusão de Curso.

MUCCIACITO, J. C. **Conceitos e aplicações do carvão ativado**. 2006. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?id=254>>. Acesso em: 08 nov. 2015.

NOBRE, J. R. C.; CASTRO, J. P.; MOTTA, J. P.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; BORGES, W. M. S.; MOULIN., J. C. Produção de carvão ativado de resíduo madeireiro da região Amazônica. *Scientia Forestalis*. v. 43, n. 108, p. 895-906, 2015.

NUNES, R. de M.; GUARDA, E. A.; SERRA, J. C. V.; MARTINS, Á. A. Resíduos agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil. **Revista Liberato**, v.14, n.22, p.113-228, 2013.

OLIVEIRA, I. F.; DIAS, A. B. Territórios de identidade: principais dilemas do processo de gestão – o caso do território do sisal. **Desenvolvimento Regional em Debate**, v.5, n.2, p.127-147, 2015.

PATHANIA, D.; SHARMA, S.; SINGH, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. **Arabian Journal of Chemistry**, v.1, p.1-7, 2013;

PELIZER, H. L; PONTIERI H. M; MORAES O. I. Utilização de resíduos agroindustriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do impacto ambiental. **Journal of Technology Management & Innovation**, v.2, p.118-125, 2007.

PERRIN, A.; CELZARD, A.; ALBINIAK, A.; KACZMARCZYK, J.; MARECHE, J. F.; FURDIN, G. NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability. **Carbon**, v.42, p.2855–2866, 2004.

PEZOTI JUNIOR, O.; CAZETTA, A. L.; GOMES, R. C.; BARIZÃO, É. O.; SOUZA, I. P.; MARTINS, A. C.; ASEFA, T.; ALMEIDA, V. C. Synthesis of ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 105, p. 166–176, 2014a.

PEZOTI JUNIOR. O.; CAZETTA, A. L.; SOUZA, I. P.; BEDIN, K. C.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl<sub>2</sub>-activated

carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 4401–4407, 2014b.

PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; SANTOS JR, O. O.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**. v.288, p.778–788, 2016.

PIRANI, J. R.; LOPES, R. C. *Asparagaceae* in **Lista de Espécies da Flora do Brasil**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB127086>>. Acesso em: 04 Agosto de 2015.

QUAST, E.; MEZZOMO, L.; QUAST, L. B.; SCHMIDT, F. L. Rheological evaluation of *Prunus mume* pulp. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 16, n. 4, p. 285-291, 2013.

ROCHA, A. P. T.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, V. S.; DA SILVA, F. L. H. Cinética de produção de levedura seca em leite de jorro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, n.1, p.81–86, 2008.

ROCHA, O. R. SÁ.; NASCIMENTO, G.E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V.L., DUARTE, M. M. M. BEZERRA. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v.35, n.7, p.1369-1374, 2012.

ROCHA, O. R. SÁ.; NASCIMENTO, G.E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V.L., DUARTE, M. M. M. BEZERRA. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v.35, n.7, p.1369-1374, 2012.

RODRÍGUEZ, N. H.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; BLANCO-VARELA, M. T. Activated carbon as an alternative fuel. Effect of carbon ash on cement clinkerization. **Journal of Cleaner Production**, v.xxx, p.1-9, 2016.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S.T.; LEITÃO, R. C. Valorização de resíduos da agroindústria. In: II Simpósio

internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais – SIGERA, 2. 2011, II SIGERA, **Anais...** Foz do Iguaçu: Embrapa.

SAKA, C. BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 95, p. 21–24, 2012.

SALAZAR, V. L. P.; LEÃO, A. L. Biodegradação das fibras de coco e de sisal aplicadas na indústria automotiva. **Revista Energia na Agricultura**, v. 21, n. 2, p. 99-133, 2006.

SANTOS, M. L.; LIMA, O. J.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Revista Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 507-511, 2011.

SATHISHKUMAR, T. P., NAVEEN, J., NAVANEETHAKRISHNAN, P., SATHEESHKUMAR, S., & RAJINI, N. Characterization of sisal/cotton fibre woven mat reinforced polymer hybrid composites. **Journal of Industrial Textiles**, v. 00, n. 00, p. 1–24, 2016.

SATYANARAYANA, K. G.; SUKUMARAN, K.; MUKHERJEE, P. S.; PAVITHRAN, C.; PILLAI, S. G. K. Natural fibre-polymer composites. **Cement and concrete composites**, v.12, n.2, p.117-136, 1990.

SILVA, I. M. C. B. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos: Hidróxido Sódio. **Revista Virtual de Química**, v.4, n.1, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**, 5<sup>a</sup> ed., Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1994.

SIPS, R. On the structure of the catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**. v. 18, n. 8, p. 1024-1026, 1950.

SISAL, **Informe técnico**, Centro de Planejamento da Bahia: Salvador, 1980.

SUINAGA, F. A.; DA SILVA, O. R. R. F. COUTINHO, W. M. **Cultivo do sisal**. **Campina Grande**, PB: EMBRAPA Algodão, 2006. Disponível em:

<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Sisal/CultivodoSisal/index.html>.

Acesso em: 16 de fevereiro de 2016.

SUN, L.; WAN, S.; LUO, W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. **Bioresource Technology**, v.140, p.406-413, 2013.

TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L.; HAMEED, B.H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 473–482, 2009.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Acid – insoluble lignin in wood and pulp. TAPPI test methods T 222 om-88. Atlanta: Tappi Press, v.1, 1999.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 264 om-88: **Preparation of wood for chemical analysis**. Atlanta: Tappi Technology Park, v.1, 1992.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 204 cm-97: **Solvent extractives of wood and pulp**. Atlanta: Tappi Technology Park, v.2, 2007.

TORRELLAS, S.A.; LOVERA, R.G.; ESCALONA, N.; SEPÚLVEDA, C.; SOTELO, J.L.; GARCÍA, J. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v.279, p.788–798, 2015.

TSENG, RU-LING. Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon. **Journal of colloid and interface science**, v.303, n.2, p.494-502, 2006.

WEBER, W. J. **Physicochemical processes for water quality control**. New York: John Wiley & Sons, 1972.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Advances in water pollution research: removal of biologically resistant pollutant from waste water by adsorption. **International Conference on Water Pollution Symposium**. Pergamon, Oxford, v. 2, p. 231–266, 1962.

WERLANG, E. B.; SCHNEIDER, R. C. S.; RODRIGUEZ, A. L.; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, v.3, n.1, p.156-167, 2013.

WONG, K. T.; CHIN EU, N.; IBRAHIM, S.; KIM, H.; YOON, Y.; JANG, M. Recyclable magnetite-loaded palm shell-waste based activated carbono for the effective removal of methylene blue from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v.115, p.337-342, 2016.

## APÊNDICE – A

**Tabela A.1** Coeficientes de regressão para rendimento dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização.

	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. - 95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média*	-377,306	352,589	-1,070	0,397	-1894,376	1139,764
Curvatura	-27,306	36,947	-0,739	0,537	-186,275	131,664
(1) Temperatura*	1,010	0,765	1,320	0,318	-2,281	4,301
(2) Tempo*	8,945	3,717	2,407	0,138	-7,046	24,936
1 com 2*	-0,019	0,008	-2,300	0,148	-0,053	0,016

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.2** Coeficientes de regressão para rendimento dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização.

	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. - -95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média*	177,708	39,769	4,468	0,047	6,595	348,820
Curvatura*	-51,536	4,167	-12,367	0,006	-69,466	-33,605
(1) Temperatura*	-0,396	0,086	-4,595	0,044	-0,768	-0,025
(2) Tempo	-1,009	0,419	-2,408	0,138	-2,813	0,794
1 com 2*	0,005	0,001	5,227	0,035	0,001	0,009

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.3** Coeficientes de regressão para mesoporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização.

	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. - -95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média*	119,946	0,214	560,837	0,000	119,026	120,866
Curvatura*	0,240	0,022	10,722	0,009	0,144	0,337
(1) Temperatura*	-0,001	0,000	-1,383	0,301	-0,003	0,001
(2) Tempo*	-0,012	0,002	-5,437	0,032	-0,022	-0,003
1 com 2*	0,000	0,000	4,346	0,049	0,000	0,000

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.4** Coeficientes de regressão para mesoporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. -95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média*	121,408	0,183	662,832	0,000	120,620	122,196
Curvatura	0,081	0,019	4,211	0,052	-0,002	0,163
(1) Temperatura*	-0,003	0,000	-7,568	0,017	-0,005	-0,001
(2) Tempo*	-0,025	0,002	-12,995	0,006	-0,033	-0,017
1 com 2*	0,000	0,000	10,129	0,010	0,000	0,000

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.5** Coeficientes de regressão para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. - 95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média*	98,325	0,544	180,663	0,000	95,983	100,667
Curvatura*	-0,295	0,057	-5,176	0,035	-0,541	-0,050
(1) Temperatura*	0,002	0,001	1,287	0,327	-0,004	0,007
(2) Tempo*	0,023	0,006	3,933	0,059	-0,002	0,047
1 com 2*	0,000	0,000	-3,289	0,081	0,000	0,000

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.6** Coeficientes de regressão para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. -95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média	101,666	0,816	124,567	0,000	98,155	105,178
Curvatura	0,176	0,086	2,054	0,176	-0,192	0,544
(1) Temperatura	-0,002	0,002	-1,399	0,297	-0,010	0,005
(2) Tempo	-0,029	0,009	-3,354	0,079	-0,066	0,008
1 com 2	0,000	0,000	2,214	0,157	0,000	0,000

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.7** Coeficientes de regressão para microporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. -95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média*	-226,062	111,944	-2,019	0,181	-707,717	255,592
Curvatura	-4,538	11,730	-0,387	0,736	-55,009	45,934
(1) Temperatura*	0,894	0,243	3,680	0,067	-0,151	1,938
(2) Tempo*	7,895	1,180	6,690	0,022	2,817	12,972
1 com 2*	-0,017	0,003	-6,500	0,023	-0,028	-0,006

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.8** Coeficientes de regressão para microporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. -95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média*	1765,311	356,184	4,956	0,038	232,774	3297,847
Curvatura	45,028	37,324	1,206	0,351	-115,562	205,619
(1) Temperatura	-3,065	0,773	-3,966	0,058	-6,389	0,260
(2) Tempo*	-16,505	3,755	-4,396	0,048	-32,659	-0,350
1 com 2	0,034	0,008	4,157	0,053	-0,001	0,069

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.9** Coeficientes de regressão para o ponto de carga zero para os carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. -95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média*	13,595	2,915	4,663	0,043	1,051	26,139
Curvatura*	0,250	0,306	0,818	0,499	-1,064	1,564
(1) Temperatura*	-0,008	0,006	-1,281	0,329	-0,035	0,019
(2) Tempo*	-0,073	0,031	-2,365	0,142	-0,205	0,060
1 com 2*	0,000	0,000	2,200	0,159	0,000	0,000

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.10** Coeficientes de regressão para o ponto de carga zero dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t(2)	p	Lim. Conf.	
					-95%	+95%
Média*	8,863	1,834	4,832	0,040	0,970	16,755
Curvatura	0,609	0,192	3,169	0,087	-0,218	1,436
(1) Temperatura	0,001	0,004	0,163	0,885	-0,016	0,018
(2) Tempo	-0,001	0,019	-0,032	0,977	-0,084	0,083
1 com 2	0,000	0,000	-0,377	0,742	0,000	0,000

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.11** Coeficientes de regressão para grupos ácidos de Boehm dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t(2)	p	Lim. Conf.	
					-95%	+95%
Média*	-1,072	0,219	-4,901	0,039	-2,013	-0,131
Curvatura*	-0,163	0,023	-7,119	0,019	-0,262	-0,065
(1) Temperatura*	0,002	0,000	5,218	0,035	0,000	0,005
(2) Tempo*	0,023	0,002	10,019	0,010	0,013	0,033
1 com 2*	0,000	0,000	-9,125	0,012	0,000	0,000

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.12** Coeficientes de regressão para grupos ácidos de Boehm dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t(2)	p	Lim. Conf.	
					-95%	+95%
Média	-0,040	0,273	-0,148	0,896	-1,217	1,136
Curvatura*	-0,148	0,029	-5,172	0,035	-0,271	-0,025
(1) Temperatura	0,000	0,001	0,759	0,527	-0,002	0,003
(2) Tempo	0,002	0,003	0,857	0,482	-0,010	0,015
1 com 2	0,000	0,000	-0,500	0,667	0,000	0,000

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.13** Coeficientes de regressão para grupos básicos de Boehm dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. -95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média	0,068	0,164	0,412	0,721	-0,638	0,773
Curvatura*	-0,079	0,017	-4,583	0,044	-0,153	-0,005
(1) Temperatura	0,000	0,000	0,422	0,714	-0,001	0,002
(2) Tempo*	0,002	0,002	1,338	0,313	-0,005	0,010
1 com 2*	0,000	0,000	-1,000	0,423	0,000	0,000

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.14** Coeficientes de regressão para grupos básicos de Boehm dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. -95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média	-0,491	0,383	-1,284	0,328	-2,138	1,155
Curvatura	-0,068	0,040	-1,683	0,234	-0,240	0,105
(1) Temperatura	0,002	0,001	2,620	0,120	-0,001	0,006
(2) Tempo	0,007	0,004	1,673	0,236	-0,011	0,024
1 com 2	0,000	0,000	-2,286	0,150	0,000	0,000

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.15** Coeficientes de regressão para teores de água dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. -95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média*	13,780	4,632	2,975	0,097	-6,150	33,710
Curvatura*	-2,215	0,485	-4,563	0,045	-4,303	-0,126
(1) Temperatura	-0,008	0,010	-0,789	0,513	-0,051	0,035
(2) Tempo*	-0,112	0,049	-2,286	0,150	-0,322	0,098
1 com 2*	0,000	0,000	1,041	0,407	0,000	0,001

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.16** Coeficientes de regressão para teores de água dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. -95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média	1,636	2,738	0,597	0,611	-10,146	13,418
Curvatura*	1,911	0,287	6,661	0,022	0,677	3,146
(1) Temperatura	0,005	0,006	0,904	0,461	-0,020	0,031
(2) Tempo	0,004	0,029	0,130	0,908	-0,120	0,128
1 com 2	0,000	0,000	0,120	0,915	0,000	0,000

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.17** Coeficientes de regressão para teores de cinzas dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. -95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média	0,538	2,139	0,252	0,825	-8,664	9,741
Curvatura*	-2,403	0,224	-10,722	0,009	-3,367	-1,439
(1) Temperatura*	0,006	0,005	1,383	0,301	-0,014	0,026
(2) Tempo*	0,123	0,023	5,437	0,032	0,026	0,220
1 com 2*	0,000	0,000	-4,346	0,049	0,000	0,000

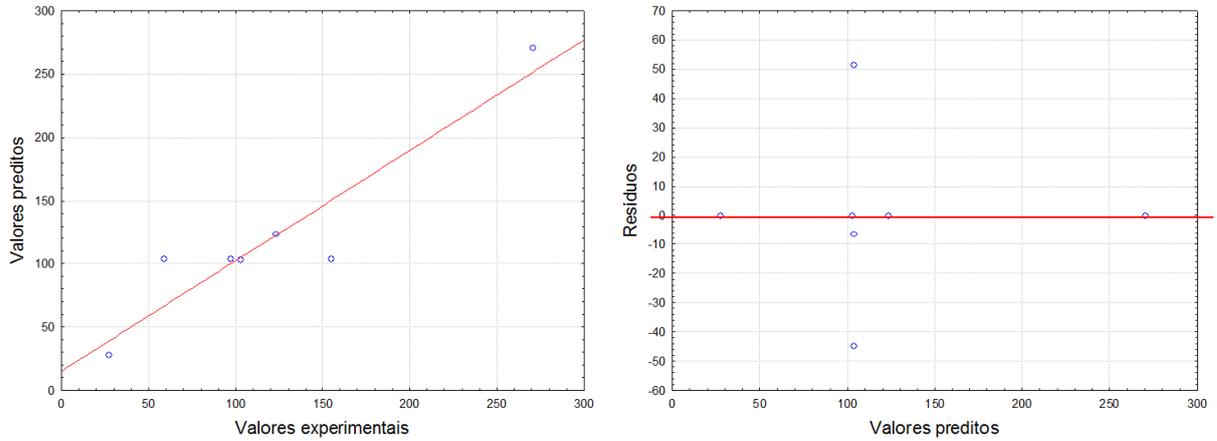
\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

**Tabela A.18** Coeficientes de regressão para teores de cinzas dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

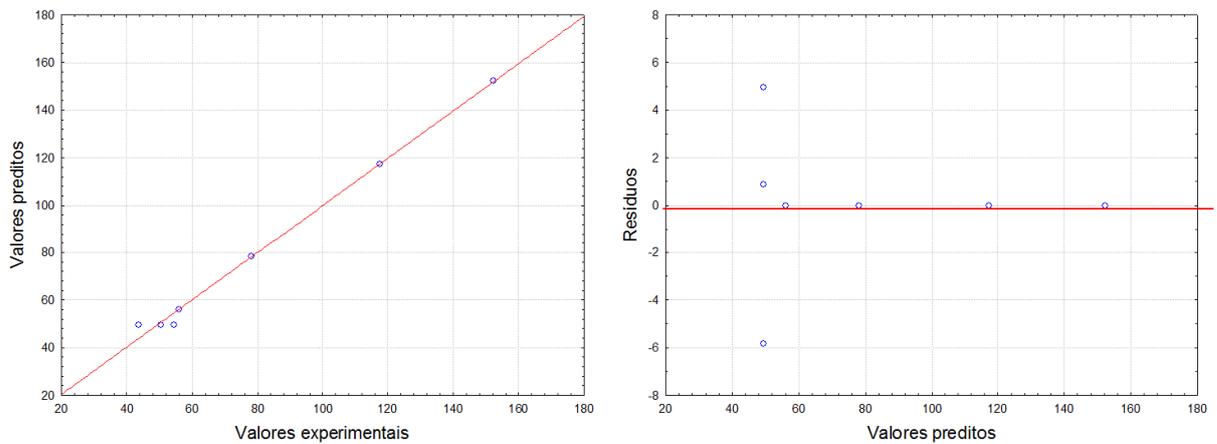
	<b>Coeficientes de Regressão</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t(2)</b>	<b>p</b>	<b>Lim. Conf. -95%</b>	<b>Lim. Conf. +95%</b>
Média*	-14,082	1,832	-7,688	0,017	-21,963	-6,201
Curvatura	-0,808	0,192	-4,211	0,052	-1,634	0,018
(1) Temperatura*	0,030	0,004	7,568	0,017	0,013	0,047
(2) Tempo*	0,251	0,019	12,995	0,006	0,168	0,334
1 com 2*	0,000	0,000	-10,129	0,010	-0,001	0,000

\*Variável que apresenta efeito significativo sobre a variável resposta.

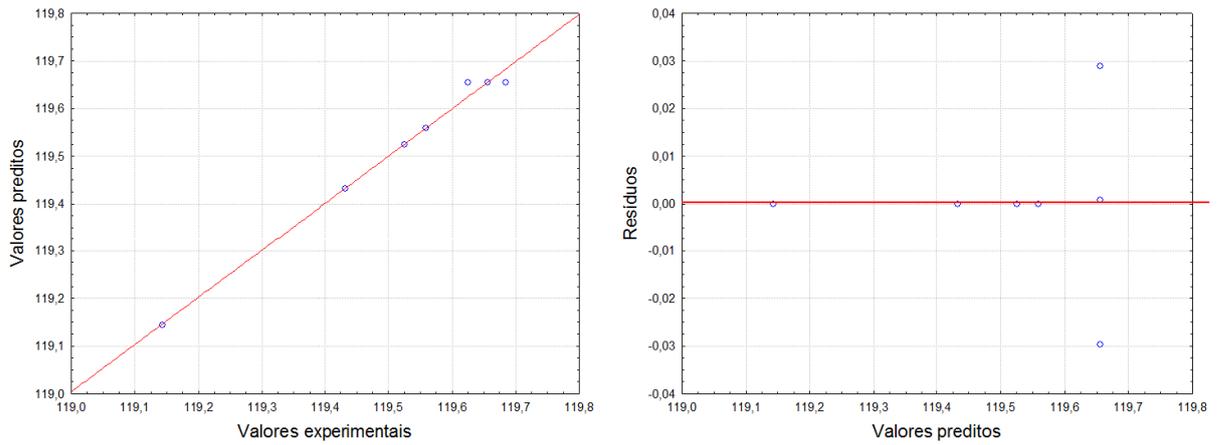
## APÊNDICE – B



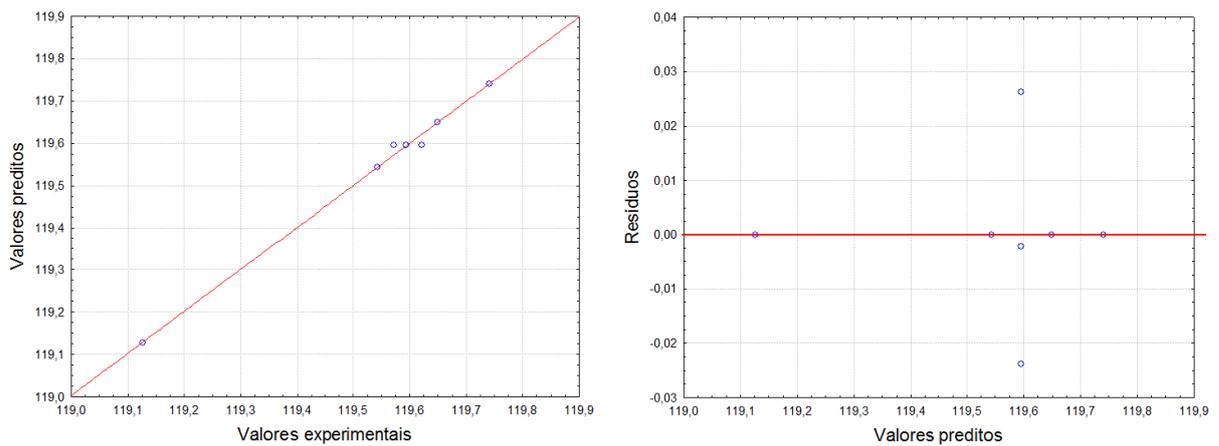
**Figura B.1** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores previstos *versus* resíduos para rendimento dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização.



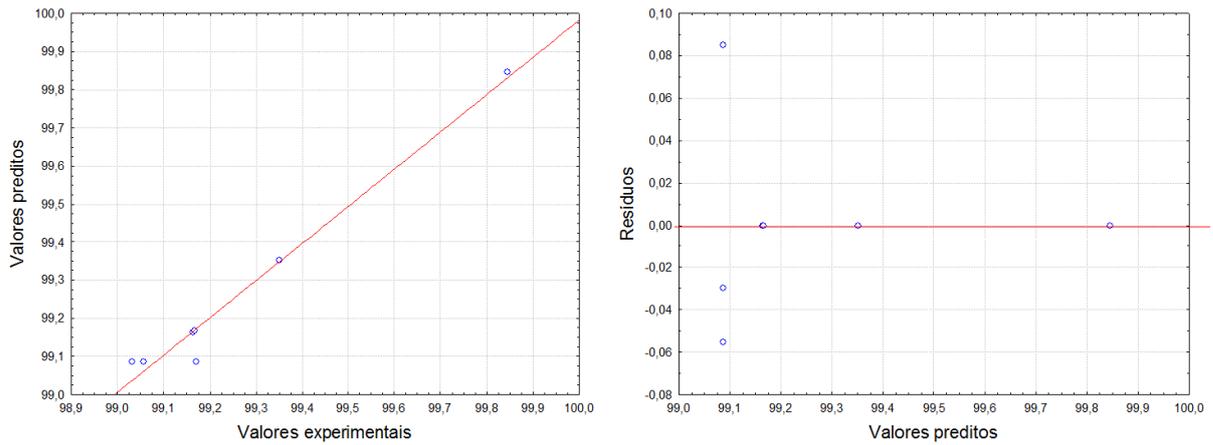
**Figura B.2** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores previstos *versus* resíduos para rendimento dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização.



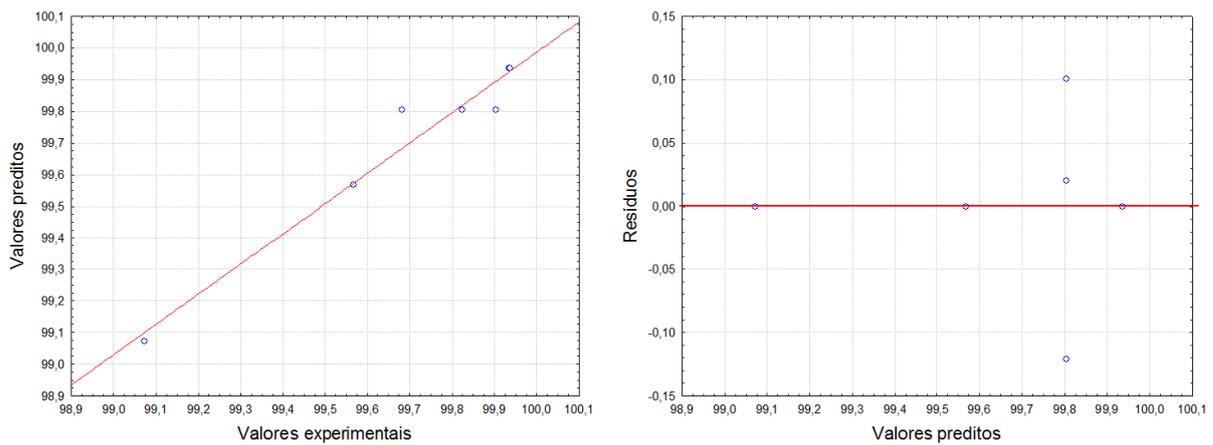
**Figura B.3** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para mesoporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e tempo de carbonização.



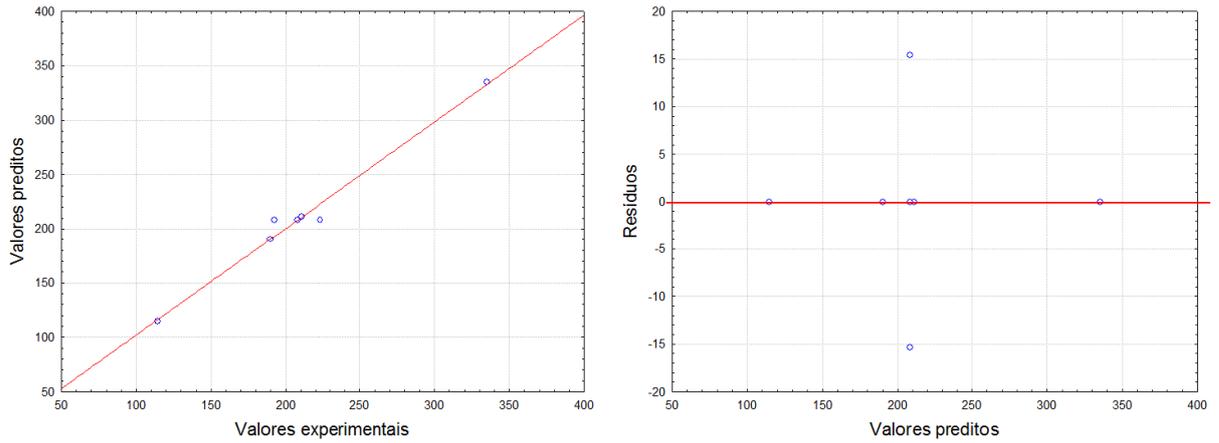
**Figura B.4** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para mesoporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.



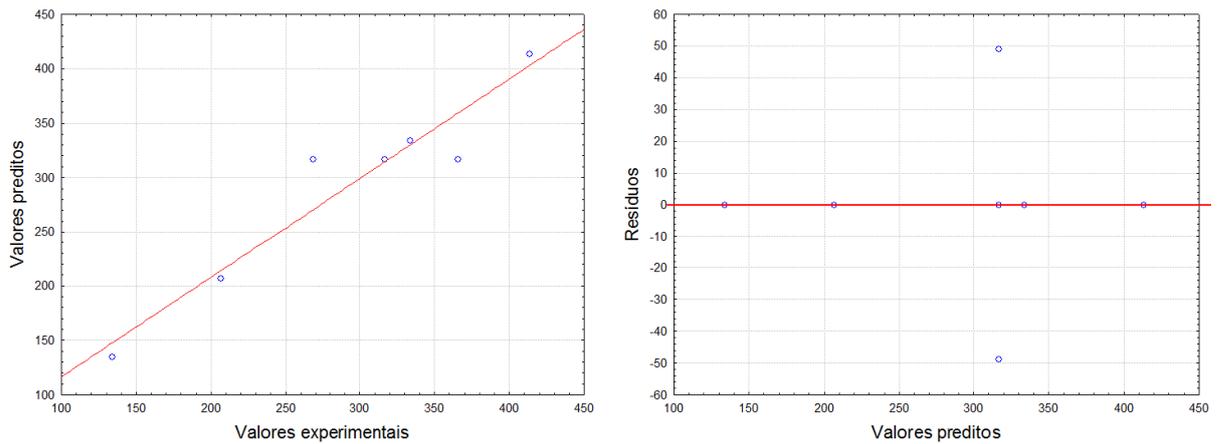
**Figura B.5** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “A”.  
Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.



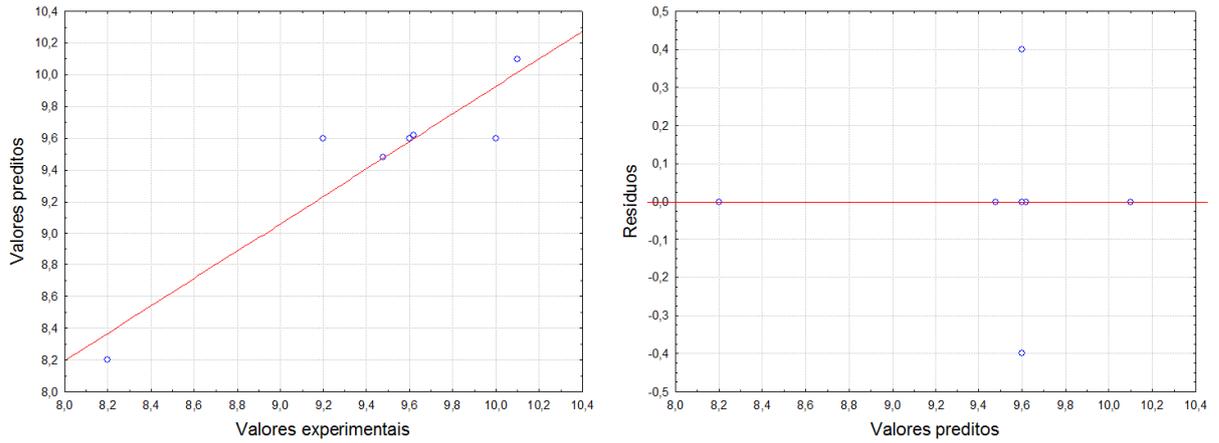
**Figura B.6** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para o percentual de azul de metileno adsorvido pelos carvões ativados “B”.  
Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.



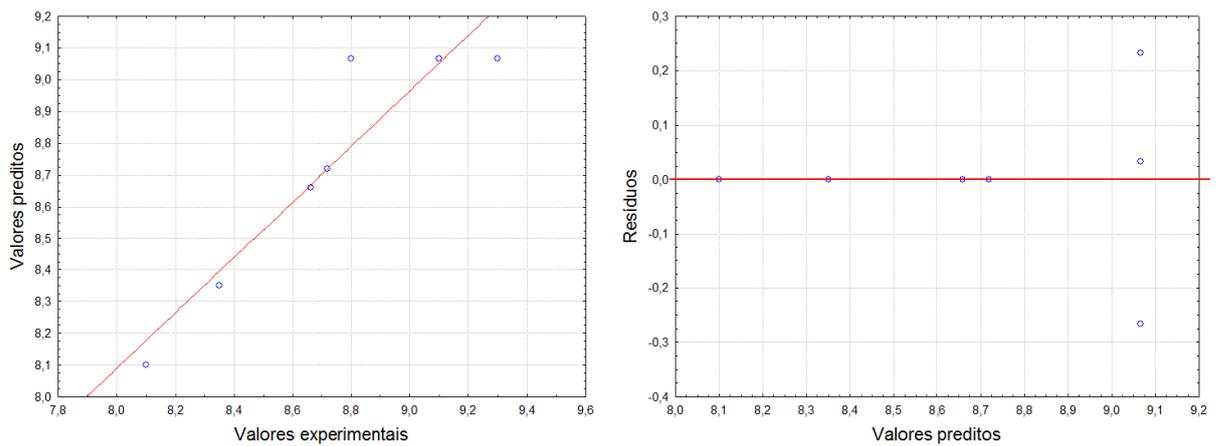
**Figura B.7** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para microporosidade dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.



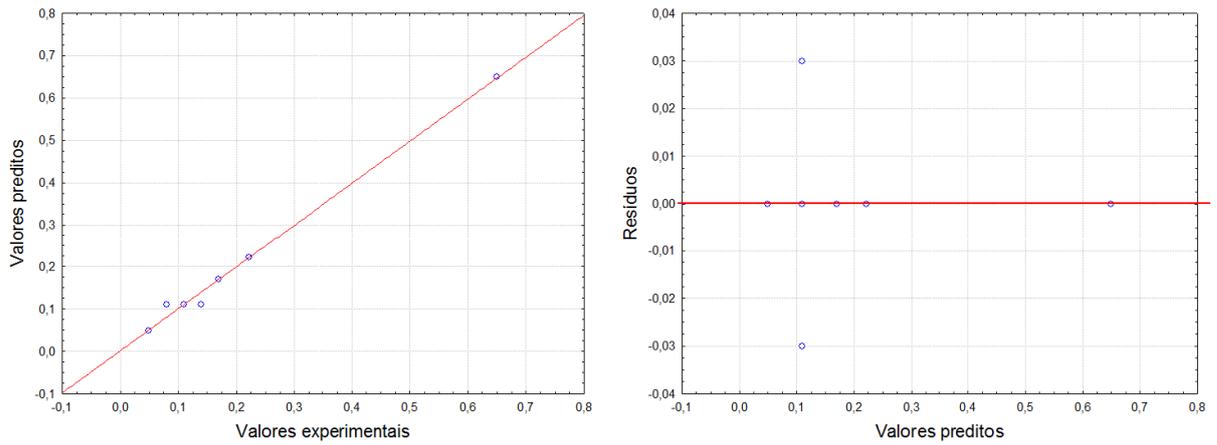
**Figura B.8** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para microporosidade dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.



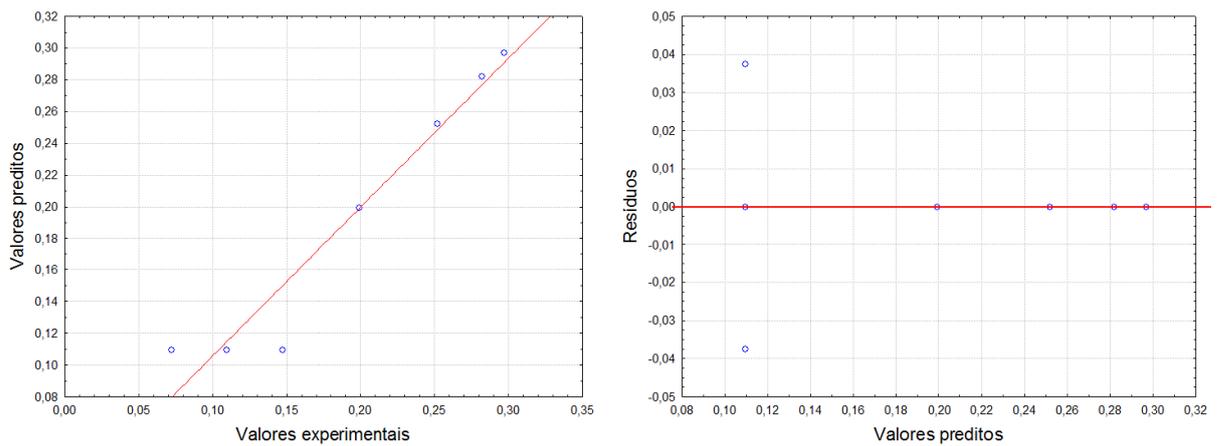
**Figura B.9** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para o ponto de carga zero para os carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.



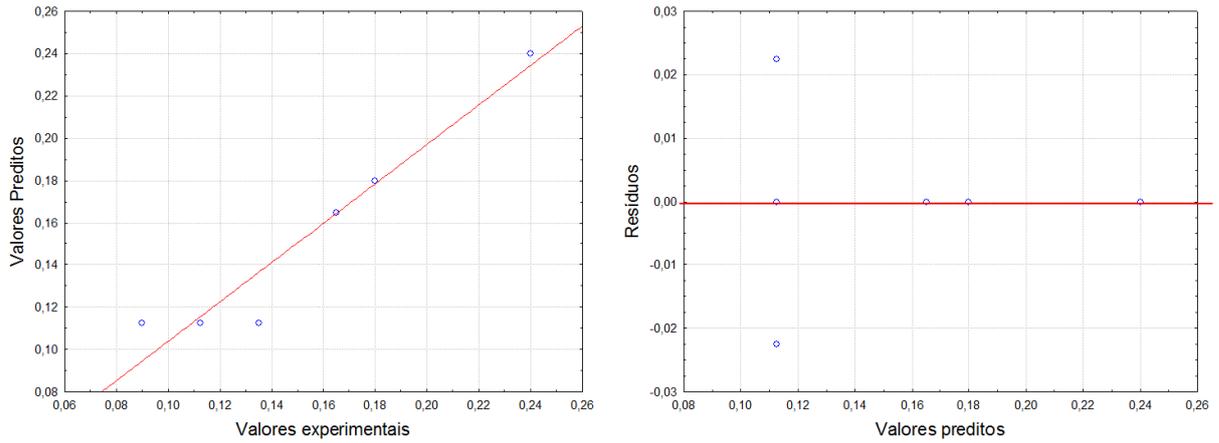
**Figura B.10** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para o ponto de carga zero para os carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.



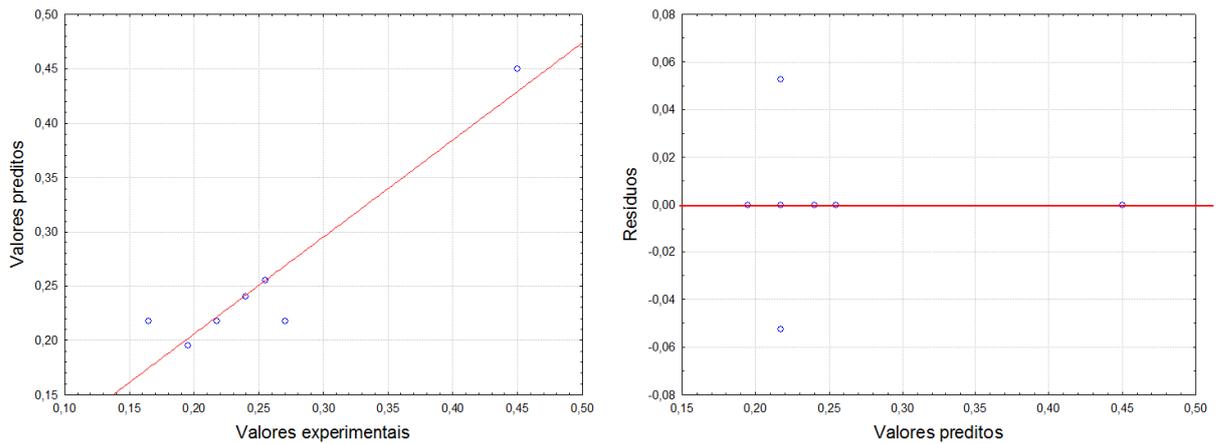
**Figura B.11** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.



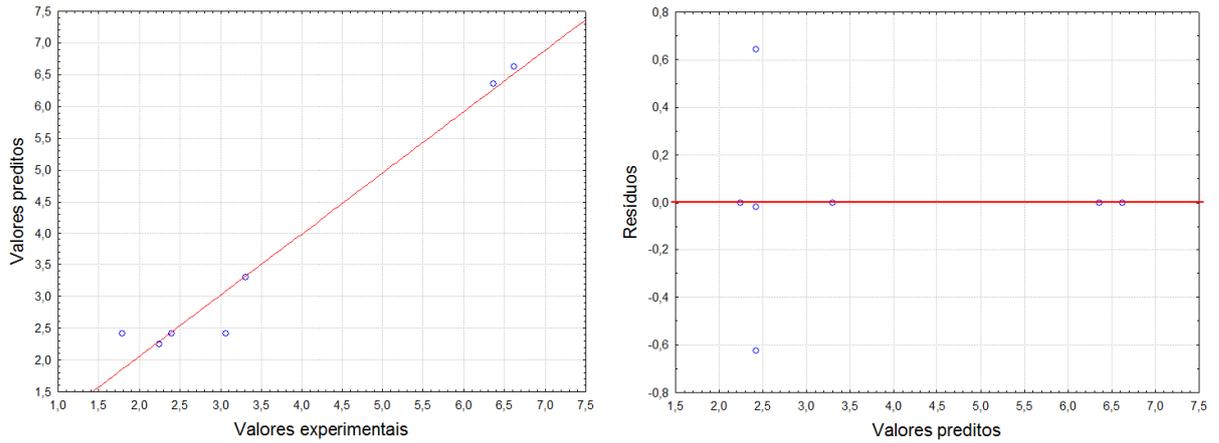
**Figura B.12** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para grupos ácidos de Boehm para os carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.



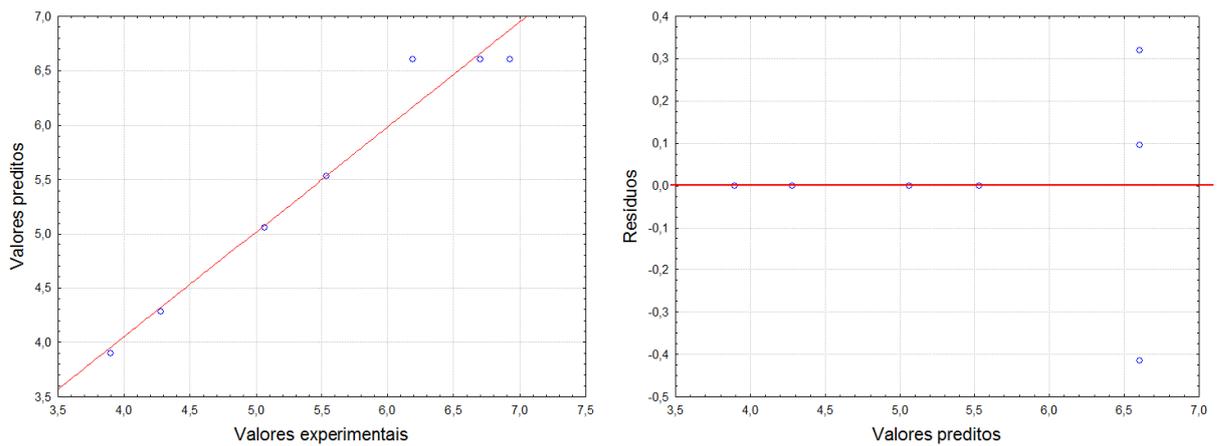
**Figura B.13** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para grupos básicos de Boehm para os carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.



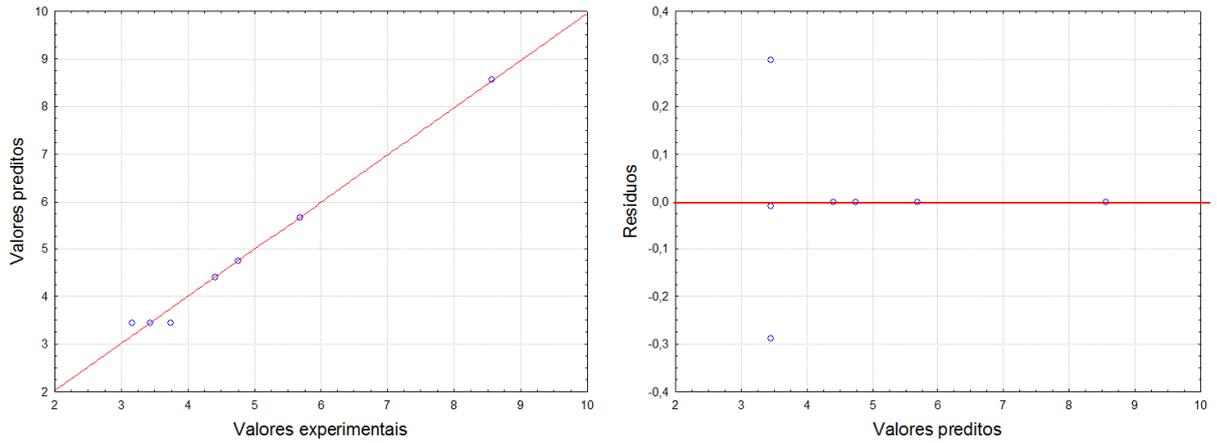
**Figura B.14** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para grupos básicos de Boehm para os carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.



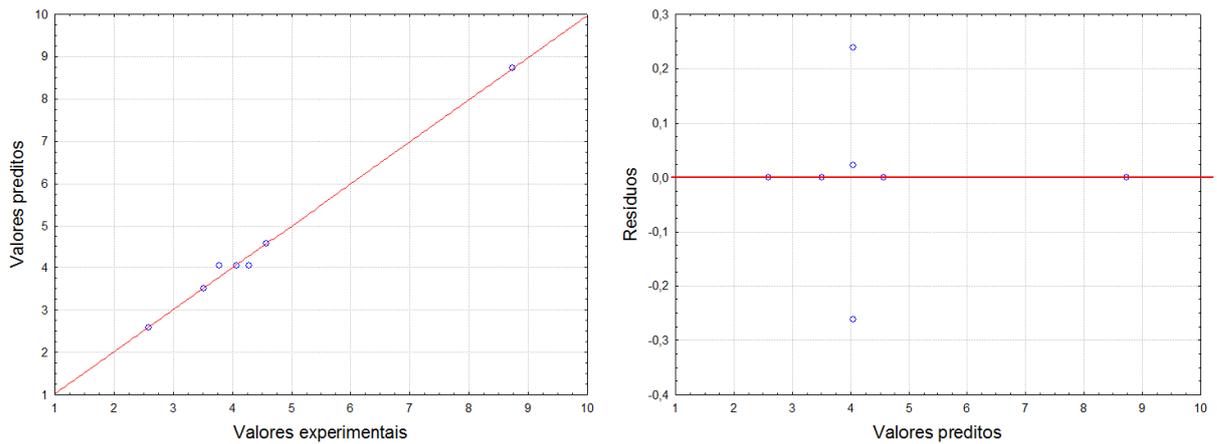
**Figura B.15** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para teor de água dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.



**Figura B.16** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para teor de água dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.



**Figura B.17** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para cinzas dos carvões ativados “A”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.



**Figura B.18** Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo e Valores preditos *versus* resíduos para cinzas dos carvões ativados “B”. Efeito da temperatura e do tempo de carbonização.

## APÊNDICE – C

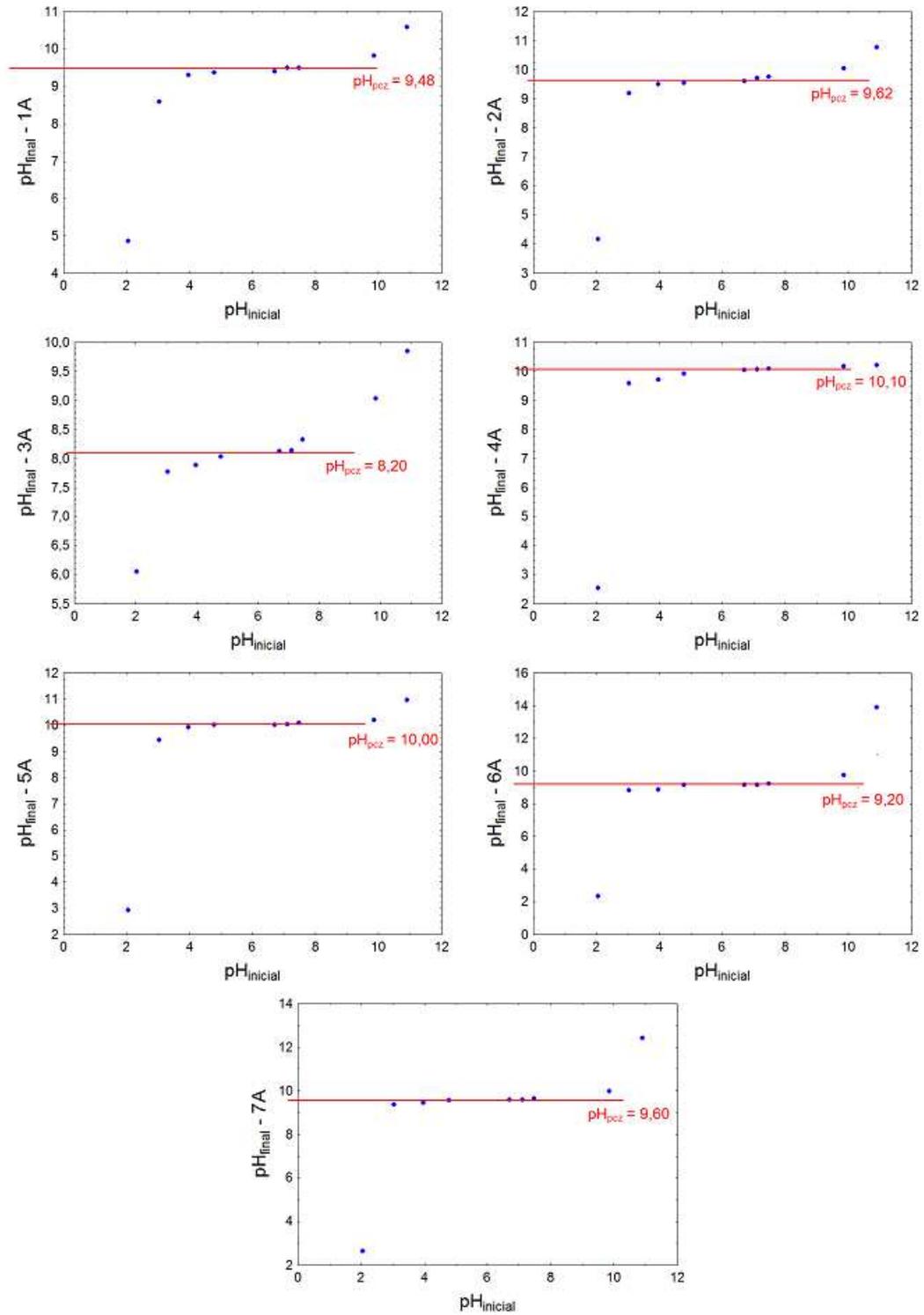


Figura C.1 Pontos de carga zero obtidos para os carvões ativados “A”.

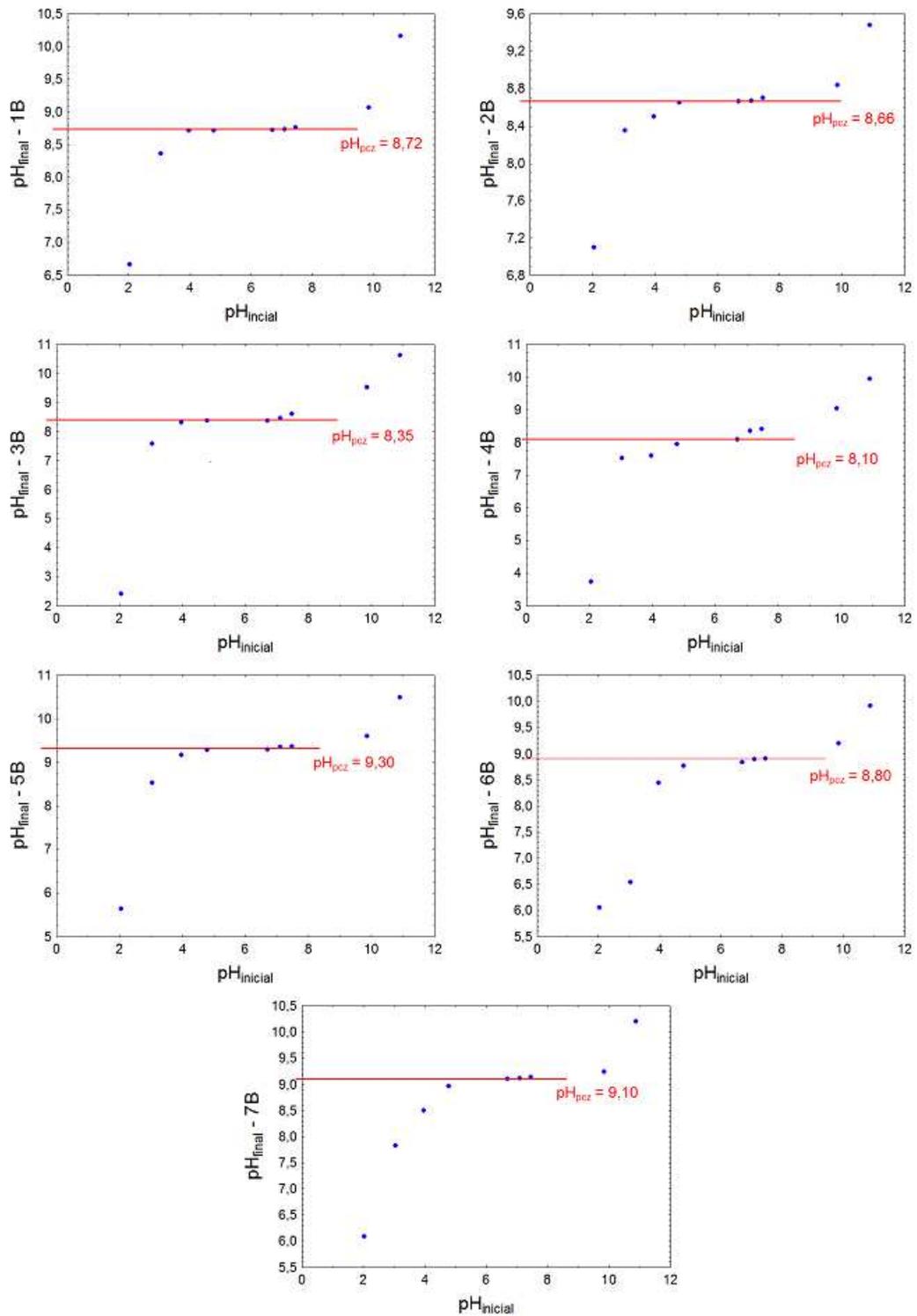


Figura C.2 Pontos de carga zero obtidos para os carvões ativados “B”.