UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

GILBERTO MAIA DE BRITO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE BIOMASSAS AGRÍCOLAS APLICADOS NA REMOÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D EM AMOSTRA DE ÁGUA CONTAMINADA

VITÓRIA-ES
2018

GILBERTO MAIA DE BRITO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE BIOMASSAS AGRÍCOLAS APLICADOS NA REMOÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D EM AMOSTRA DE ÁGUA CONTAMINADA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental, na área de concentração Saneamento Ambiental.

Orientadora: Profª. Drª. Edumar Ramos Cabral Coelho.

Coorientador: Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Edumar Ramos Cabral Coelho (UFES)
Prof. Dr. Diogo Costa Buarque (UFES)
Prof. Dr. Ricardo Franci Gonçalves (UFES)
Prof. Dr. Miguel Ângelo Schettino Júnior (UFES)
Prof. Dr. José Capelo Neto (UFC)

VITÓRIA-ES
2018

Aos amores da minha vida, minha esposa Grazielle Brito e meu filhinho Benjamin Brito, dedico esta tese de Doutorado em Engenharia Ambiental.

Agradecimentos

Ao CRIADOR: בראשית ברא אלהים את השמים ואת הארץ.
שמע ישראל הי אלהינו הי אחד.

À minha família (minha esposa Grazielle Brito e meu filho Benjamin Brito) pelo constante apoio, carinho e compreensão ao longo da vida e deste trabalho.

Aos meus pais Gilberto (*in memoriam*) e Marilda, e aos meus irmãos (Ciro, Lélis e Gabriel) pelo apoio e companheirismo.

Ao meu Tio Dete (Waldete de Carvalho Brito) pelo incentivo e ajuda na minha vida e principalmente na minha jornada estudantil. Que o Eterno te abençoe sempre Tio Dete. Muito obrigado por tudo!

À Terezinha, Graziane e Alessandro pelas orações, incentivo e apoio durante minha vida.

À Universidade Federal do Espírito Santo e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA).

À professora Edumar pela orientação, compreensão, apoio e incentivo durante toda execução deste trabalho. Obrigado por tudo Edumar! Grande abraço!

Ao professor Jair Checon (Dep. Física – UFES) pela amizade (desde 2012), pela orientação, ajuda e atenção em todos os momentos deste trabalho. Obrigado pela oportunidade!

Ao professor Miguel (Dep. Física – UFES) pela amizade, apoio, ajuda na execução de experimentos, discussão dos resultados e pelas boas conversas. Abraço!

Ao professor Arlan (IFES – Vila Velha) pelo apoio, atenção e participação neste trabalho com a ferramenta de Modelagem Molecular Computacional.

Aos professores: Ricardo Franci (UFES), Diogo (UFES) e Capelo (UFC) que aceitaram prontamente em participar da banca de defesa deste trabalho.

Aos órgãos financiadores: CNPq, CAPES e FAPES pelo apoio financeiro concedido aos laboratórios parceiros envolvidos em todas as etapas desta pesquisa.

Aos colegas dos Laboratórios LMC, LPT e LabSan que ajudaram com as medidas, as discussões e com as agradáveis conversas.

“Cada pessoa deve trabalhar para seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda humanidade.”

Marie Curie

Prêmio Nobel de Física em 1903 e Prêmio Nobel de Química em 1911.

Publicações (período 2014 - 2018)

Livros

- Gilberto M. Brito. Produção de biodiesel: uma abordagem prática. Conceitos básicos e técnicas de produção em laboratório. Novas Edições Acadêmicas. 2017. ISSBN: 978-620-2-40994-0.

- Gilberto M. Brito. Sistemas Aquosos Bifásicos: conceitos básicos e aplicação na partição de ânions complexos segundo a termodinâmica. Novas Edições Acadêmicas. 2018. ISSBN: XXX-XXX-X-XXX-X.

Pedidos de Depósito de Patente

- Brito, G. M., Chicon, M. B., Freitas, J. C. C., Coelho, E. R. C. Processo de produção de ésteres metílicos e/ou etílicos (biodiesel) a partir de resíduos oleosos de fritura utilizando mistura de catalisadores básicos à base de hidróxido de lítio (LiOH).
  BR 10 2016 008627-2. Revista RPI 2454 de 16 de janeiro de 2018, página 338.

- Brito, G. M., Junior, M. A. S., Freitas, J. C. C., Cremasco, C. W., Alfredo, Emmerich. Aparato para produção de carvão ativado por ativação física com controle de injeção de água e programa de aquecimento a partir de matéria-prima in natura ou resíduos de biomassa provenientes de materiais orgânicos ou lignocelulósicos sólidos.
-

Artigos em periódicos

- Artigo 1 – Applied Water Science

Removal efficiency of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) herbicide micropollutant using Granular Activated Carbon (GAC) and Powdered Activated Carbon (PAC): a comparison applied for water management.

- Artigo 2 – Biomass and Bioenergy

One-step methodology for preparing sustainable activated carbons with high specific surface area by steam physical activation: agricultural bio-waste valorization as feedstock. Será submetido até 30/11/18.

- Artigo 3 – Environmental Technology

Removing herbicide microcontaminant 2,4-D from water using Green Activated Carbons produced from agricultural bio-waste. Será submetido até 20/11/2018.

Resumos publicados em Congressos

- Brito, G.M., Coelho, E.R.C., Freitas, J.C.C., Schetino Jr., M.A. *Produção de carvão ativado a partir do bagaço da cana de açúcar para aplicação na remoção de herbicidas presentes em água contaminada*. VI Congresso Brasileiro de Carbono, 2015.

- Brito, G.M., Cipriano, D.F., Coelho, E.R.C., Schetino Jr., M.A., Freitas, J.C.C., *Síntese e caracterização de biocarvões ativados a partir de resíduos de biomassas agrícolas: bagaço da cana de açúcar, casca do coco e endocarpo do babaçu*. 30º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Natal (RN), 2019.

- Brito, G.M., Roldi, L., Coelho, E.R.C., Schetino Jr., M.A., Freitas, J.C.C., *Biocarvões ativados aplicados na remoção do micropoluente herbicida ácido-2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D) presente em água contaminada*. 30º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Natal (RN), 2019.

Sumário

Lista de Tabelas viii

Lista de Figuras ix

Lista de Abreviaturas x

Resumo xii

Abstract xiii

CAPÍTULO 1 18

INTRODUÇÃO 18

1.1 Objetivos 21

1.2 Materiais Lignocelulósicos 22

1.3 Resíduos de Biomassa Agrícola 27

1.4 Herbicidas 28

1.4.1 Ácido-2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D) 31

1.4.2 N-(fosfonometil)glicina (Glifosato) 34

1.5 Carvão Ativado 36

1.5.1 A Origem 36

1.5.2 Porosidade 37

1.5.3 Ativação física 40

1.6 Tratamento de Água 41

CAPÍTULO 2 45

MÉTODOS EXPERIMENTAIS 45

2.1 Coleta e Preparo das Amostras de Biomassas Agrícolas 45

2.2 Caracterização das Amostras de Biomassas 48

2.2.1 Análise Imediata 48

2.2.2 Análise Morfológica Superficial 49

2.2.3 Análise Estrutural 49

2.3 Síntese dos Carvões Ativados 51

2.4 Caracterização dos Carvões Ativados 56

2.4.1 Análise Textural 56

2.4.2 Análise Estrutural 57

2.5 Adsorção do 2,4-D 59
2.5.1 Modelo da isoterma de Langmuir 60
2.5.2 Modelo da isoterma de Freundlich 61
2.5.3 Modelo de isoterma de Temkin 62
2.5.3 Modelo de Isoterma de Dubinin-Radushkevich 62
2.5.4 Método de Scatchard 62
2.6 Análise do 2,4-D 63
2.7 Cinética de Adsorção 64
2.7.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem 64
2.7.2 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem 65
2.8 Termodinâmica de Adsorção 65
2.8.1 Variação da Energia Livre de Gibbs 65
2.8.2 Modelo de Elovich 66
2.8.3 Modelo de Difusão Intrapartícula de Morris-Weber 66
2.9 Modelagem Molecular Computacional 67
CAPÍTULO 3 69
RESULTADOS E DISCUSSÃO 69
3.1 Caracterização das amostras de biomassas agrícolas 69
3.2 Síntese dos Carvões Ativados 77
3.3 Caracterização dos Carvões Ativados 79
3.3.1 Análise Textural 79
3.3.2 Análise Térmica e Elementar 86
3.3.3 Análise Estrutural 88
3.4 Adsorção do 2,4-D 95
3.4.1 Remoção do 2,4-D 95
3.4.2 Modelo das isotermas de Langmuir e de Freundlich 96
3.4.3 Modelo da isoterma de Temkin 100
3.4.4 Modelo da isoterma de Dubinin-Radushkevich 102
3.4.5 Método de Scatchard 103
3.5 Termodinâmica de Adsorção 105
3.5.1 Variação da Energia Livre de Gibbs 105

3.6 Cinética de Adsorção 106
3.7 Modelagem Molecular Computacional 112
CAPÍTULO 4 **118**
Conclusões 118
Recomendações 119
Referências Bibliográficas 120
Apêndice 132

Lista de Tabelas

Tabela 1. Ingredientes Ativos mais vendidos no Brasil em 2014. 27

Tabela 2. Rendimento de produção dos CAs. 76

Tabela 3. Resultado da ASE das amostras analisadas. 77

Tabela 4. Teor de oxigênio nas amostras de CA e de Carbonizadas. 85

Tabela 5. Eficiência de remoção do 2,4-D e a porosidade de cada CA. 94

Tabela 6. Parâmetros de adsorção do 2,4-D dos modelos de Langmuir e Freundlich. 97

Tabela 7. Parâmetros de adsorção do 2,4-D de acordo com o modelo de Temkin. 100

Tabela 8. Parâmetros de adsorção do 2,4-D de acordo com o modelo de Dubinin-Radushkevich. 101

Tabela 9. Constantes cinéticas k_1 e k_2 da adsorção do 2,4-D. 107

Tabela 10. Valores dos parâmetros de Elovich da adsorção do 2,4-D. 109

Tabela 11.Valores do parâmetro de Morris-Weber da adsorção do 2,4-D. 110

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema ilustrativo da estrutura típica de uma biomassa lignocelulósica. 21
Figura 2. (A) plantação típica de cana de açúcar e (B) biomassa da cana de açúcar. 21
Figura 3. Estrutura anatômica do coco da baía. 23
Figura 4. Estrutura anatômica do babaçu. 24
Figura 5. Venda de Glifosato no Brasil nos últimos anos. 26
Figura 6. Consumo de agrotóxicos no Brasil. 29
Figura 7. Estrutura química do herbicida 2,4-D. 30
Figura 8. Equilíbrio de dissociação do herbicida 2,4-D. 30
Figura 9. Equação da reação química de degradação do 2,4-D em 2,4-DCP. 31
Figura 10. Estrutura química do Glifosato. 32
Figura 11. Reação de degradação do Glifosato em AMPA. 32
Figura 12. Representação esquemática de um carvão ativado contendo macro, meso e microporos. 36
Figura 13. Esquema didático da classificação do tamanho dos poros de um CA. 36
Figura 14. Esquema didático dos modelos clássicos de adsorção. 38
Figura 15. Esquema de um processo convencional de tratamento de água. 40
Figura 16. Ações do tratamento convencional de água para abastecimento. 41
Figura 17. (A) Local de coleta das amostras de BC e (B) Local de estocagem dos BC gerados pela usina LASA. 44
Figura 18. Amostra da CC contendo endosperma sólido. 44
Figura 19. Amostra do endocarpo do babaçu: (A) cortado em pedaços e (B) triturado. 45
Figura 20. Esquema ilustrativo do forno tubular para produção de carvão ativado. (A) vista lateral e (B) vista superior. 50
Figura 21. Tubo de quartzo contendo amostra do precursor (biomassa). 50

Figura 22. Esboço do forno tubular horizontal. 51
Figura 23. Controle da taxa de aquecimento para produção dos CAs. 52
Figura 24. Termograma das amostras de biomassa em atmosfera de argônio. 67
Figura 25. Espectros de RMN 13C CP/MAS das amostras de BC, CC e EB. 69
Figura 26. Estruturas químicas: da celulose (A) e da lignina (B). 69
Figura 27. Difratogramas das amostras de BC, CC e EB. 70
Figura 28. Imagens de MEV da amostra de BC. 71
Figura 29. Imagens de MEV da amostra de CC. 72
Figura 30. Imagens de MEV da amostra de EB. 74
Figura 31. Espectro de infravermelho das amostras de BC, CC e EB. 77
Figura 32. Distribuição de poros dos CAs preparados. 79
Figura 33. Imagens de MEV da amostra de CA_BC. 79
Figura 34. Imagens de MEV da amostra de CA_CC. 81
Figura 35. Imagens de MEV da amostra de CA_EB. 82
Figura 36. Termograma das amostras de CA produzidos. 85
Figura 37. Difratogramas das amostras de CAs. 87
Figura 38. Estrutura típica monomérica de celulose (A) e uma unidade de lignina (B). 88
Figura 39. Espectros de RMN 13C das amostras: biomassa BC, carbonizada e ativada. 89
Figura 40. Espectros de RMN 13C das amostras: biomassa, carbonizada e ativada para CC. 89
Figura 41. Espectros de RMN 13C das amostras: biomassa, carbonizada e ativada para EB. 90
Figura 42. Espectros de 13C RMN das amostras de CAs comerciais. 91
Figura 43. Espectro de FT-IR das amostras de CA. 92
Figura 44. Quantidade de 2,4-D removida da fase aquosa com os CAs preparados. 94
Figura 45. Isotermas de Langmuir para a adsorção do 2,4-D nos CAs. 95
Figura 46. Isotermas de Freundlich para a adsorção do 2,4-D nos CAs. 95
Figura 47. Modelo linearizado da isoterma de Langmuir para os CAs. 96
Figura 48. Modelo linearizado da isoterma de Freundlich para os CAs. 96

Figura 49. Isoterma de Temkin. 99
Figura 50. Isoterma linearizada de Dubinin-Radushkevich. 101
Figura 51. Gráfico de Scatchard: heterogeneidade dos sítios de adsorção. 103
Figura 52. Variação de ΔG^o do processo de adsorção do 2,4-D em função de Ce. 104
Figura 53. Efeito do tempo de contato no processo de adsorção do 2,4-D. 105
Figura 54. Cinética de pseudo-primeira ordem para adsorção do 2,4-D. 106
Figura 55. Cinética de pseudo-segunda ordem para adsorção do 2,4-D. 106
Figura 56. Modelo de Elovich aplicado na adsorção do 2,4-D. 108
Figura 57. Modelo de difusão intrapartícula de Morris-Weber na adsorção do 2,4-D. 110
Figura 58. Simulação computacional de interação 2,4-D–Epóxi CA. 111
Figura 59. Simulações computacionais de interação Glifosato–Epóxi CA. 113

Lista de Abreviaturas

ETA – Estação de Tratamento de Água

CA – Carvão Ativado

2,4-D – ácido 2,4-diclorofenóxiacético

2,4-DCP – ácido 2,4-diclorofenol

EPA – Environmental Protection Agency

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

NREL – National Renewable Energy Laboratory

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

IDS – Indicadores de Desenvolvimento Sustentável

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

BET – Brunauer, Emmett, Teller

nm – nanômetro (10^{-9} m)

μg – micrograma (10^{-6} g)

μg L^{-1} – micrograma por litro

TG – Termogravimetria

DRX – Difração de Raios-X

ASE – Área Superficial Específica

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

CHNSO – Carbono-Hidrogênio-Nitrogênio-Enxofre-Oxigênio

TTT – Temperatura de Tratamento Térmico

LMC – Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos

LABSAN – Laboratório de Saneamento

LPT – Laboratório de Plasma Térmico

LabPetro – Laboratório de Análises de Óleos Pesados

MAS – Magic Angle Spinning - Rotação segundo o Ângulo Mágico

Resumo

Neste trabalho foi sintetizado e caracterizado materiais carbonosos porosos e aplicados na remoção do herbicida 2,4-D presente em amostra de água contaminada por meio da adsorção. Os carvões ativados (CAs) foram preparados utilizando três tipos diferentes de precursores de origem renovável e bastante comuns no Brasil: o bagaço da cana de açúcar, a casca do coco e o endocarpo do babaçu. O processo de produção dos carvões ativados foi conduzido por meio da carbonização e ativação física (com vapor de água) simultâneos dentro de um forno horizontal com rampa de aquecimento de 5,0 ºC min^{-1} até 800,0 ºC, com injeção de água em 200,0 ºC e com tempo de residência de 1 hora em 800,0 ºC. Também foram produzidos materiais carbonizados com os mesmos tipos de precursores e nas mesmas condições, porém sem ativação física para fins de comparação. Os CAs e as amostras carbonizadas foram caracterizados pelas técnicas: área superficial específica, termogravimetria, difração de raios-x, infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, ressonância magnética nuclear e análise elementar do teor de oxigênio. As amostras dos CAs produzidos foram comparados com amostras comerciais produzidas pelas empresas Bahia Carbon (CA_BhC) e Merck (CA_MK), além de outros trabalhos reportados na literatura, em termos de área superficial específica utilizando o modelo proposto por Brunauer-Emmett-Teller por adsorção de gás N_2 a 77 K. Os valores de área superficial específica encontrados para as amostras de carvões do bagaço da cana, da casca do coco e do babaçu foram iguais a 547, 991 e 1068 m^2 g^{-1}, respectivamente. O processo cinético de adsorção do 2,4-D em solução aquosa nos CAs foi estudado segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich e comparados entre si. Já o estudo da interação intermolecular Herbicida–Carvão Ativado, considerando dois tipos de herbicidas, o (N-(fosfonometil)glicina) (glifosato) e o 2,4-D, foi realizada à luz da Modelagem Molecular Computacional pelo método semi empírico e os parâmetros termodinâmicos foram obtidos e avaliados.

Palavras-Chave: Resíduos de Biomassa Agrícola, Carvão Ativado, Herbicida 2,4-D, Isotermas de Adsorção, Interação Intermolecular, Modelagem Molecular Computacional.

Abstract

In this work, porous and applied carbonaceous materials were synthesized and characterized in the removal of the 2,4-D herbicide present in contaminated water samples by adsorption. Activated carbons (ACs) were prepared using three different types of precursors of renewable origin and very common in Brazil: sugarcane bagasse, coconut shell and endocarp of babassu coconut. The activated charcoal production process was conducted by simultaneous carbonization and physical (steam) activation in a horizontal furnace with a heating ramp of 5.0 ° C min^{-1} to 800.0 °C, with a water injection of 200.0 ºC and with residence time of 1 hour at 800.0 ºC. Carbonized materials with the same types of precursors were also produced under the same conditions, but without physical activation for comparison purposes. The ACs and carbonized samples were characterized by the following techniques: specific surface area, thermogravimetry, X-ray diffraction, infrared, scanning electron microscopy, nuclear magnetic resonance and elemental analysis of oxygen content. The samples of the ACs produced were compared with commercial samples produced by the companies Bahia Carbon and Merck®, in addition to other studies reported in the literature, in terms of specific surface area using the model proposed by Brunauer-Emmett-Teller by adsorption of N_2 gas at 77 K. The specific surface area values found for the carbon samples from sugarcane bagasse, coconut husk and endocarp of babassu coconut were equal to 547, 991 and 1068 m^2 g^{-1}, respectively. The kinetic adsorption process of 2,4-D in aqueous solutions in the ACs was studied according to the Langmuir, Freundlich and other models and compared to each other. In the study of the intermolecular interaction Herbicide-Activated Charcoal, considering two types of herbicides, the (N- (phosphonomethyl) glycine (glyphosate) and 2,4-D, was carried out in the light of Computational Molecular Modeling by the semi empirical method and the thermodynamic parameters were obtained and evaluated.

Keywords: *Agricultural Biomass Residues, Activated Carbon, 2,4-D Herbicide, Adsorption Isotherms, Intermolecular Interaction, Computational Molecular Modeling.*

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Resíduos de biomassa agrícola têm sido amplamente utilizados como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos como biocombustível, compósitos, nanotubos de carbono, carvões ativados, etc; além dos benefícios sócio-econômicos na criação de processos sustentáveis e geração de emprego e renda [1,2]. De acordo com a Agência Internacional de Energia, a energia de biomassa representa cerca de 14% do total de energia primária mundial e que pode ser utilizada como fonte alternativa aos combustíveis de origem fóssil [3].

Resíduos de biomassa, como o bagaço da cana de açúcar, casca do coco, casca de arroz, palha do café, babaçu, sabugo de milho entre outros, são materiais lignocelulósicos (formados principalmente por celulose, hemicelulose e lignina) mais abundantes no mundo [4,5]. O Brasil, por sua vez, é o maior produtor e exportador mundial de açúcar e etanol [6] gerando dessa maneira uma quantidade de biomassa próxima de 253 milhões de toneladas entre os anos de 2014/2015 [7].

Sendo assim, levando em conta que o processo produtivo agrícola brasileiro está crescendo cada vez mais, é razoável considerar o fato de que a dependência dos agrotóxicos e a dos fertilizantes químicos também seguem a mesma tendência de crescimento. Haja vista que, de acordo com a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), o Brasil em 2008 ultrapassou os Estados Unidos e hoje é o maior produtor e consumidor mundial de agrotóxicos [8].

Somente em 2010, o mercado brasileiro de agrotóxicos movimentou cerca de US$7,3 bilhões de dólares e representou cerca de 20% do mercado mundial. No mesmo ano os herbicidas, por sua vez, representaram 45% do total de agrotóxicos comercializados no Brasil. Já os fungicidas e os inseticidas representaram 14% e 12%, respectivamente. Em 2015, de acordo com o IDS (Indicadores de Desenvolvimento Sustentável) e com o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), somente o estado do Espírito Santo apresentou a 7ª maior concentração de agrotóxicos por área plantada do país [8].

Entretanto, principalmente no Brasil, o uso indiscriminado de agrotóxicos em desacordo com os procedimentos mínimos de segurança para o transporte, manuseio,

aplicação e descarte tem causado a contaminação do meio ambiente em nível alarmante. A utilização dos herbicidas, em especial o Glifosato e o 2,4-D, contaminam solos e corpos hídricos pelo fato de produzirem grande volume de efluente líquido; afinal, esses compostos são previamente diluídos em água antes da aplicação nas áreas agrícolas. Geralmente os herbicidas são diluídos dentro de grandes reservatórios em virtude das extensas áreas dependendo do tipo de cultura e do tipo de praga que se deseja exterminar. O fato desses herbicidas serem diluídos aumenta ainda mais o volume de resíduo produzido. Além disso, o manuseio incorreto e o descarte inadequado desses materiais nas próprias áreas agrícolas tem sido a principal causa das contaminações registradas.

Os herbicidas 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenóxiacético) e seu metabólito 2,4-DCP (2,4-diclorofenol) e o Glifosato, por exemplo, são amplamente utilizados para o controle de pragas e de ervas daninhas de culturas típicas como a cana de açúcar, a soja, o milho, o algodão, o feijão, o café, cacau, mamão, etc. [8]

A problemática ambiental relacionada com o uso de herbicidas recai sobre o processo de tratamento de água brasileiro. Esse processo convencional que utiliza a coagulação, floculação, sedimentação e filtração da água bruta, geralmente ocorre nas Estações de Tratamento de Água (ETA). Entretanto, mesmo a água bruta recebendo esse tipo de tratamento nas ETA, não é possível remover completamente esses herbicidas no nível em que a legislação brasileira exige. Cabe ressaltar que uma ETA possui condições limitadas para remover tais herbicidas; mas que normalmente as ETA têm utilizado cada vez mais os Carvões Ativados em Pó (CAP) ou os Granular (CAG) para remover microcontaminates como herbicidas, hormônios, etc. e também para corrigir a turbidez, sabor, cor, entre outros.

Nesse contexto brasileiro de elevada produção de resíduos de biomassa agrícola atrelada com o elevado consumo de herbicidas; ambos com consequências danosas para o ecossistema surgem os “Carvões Ativados Verdes” ou “Biocarvões” (“Verde” no sentido de ser um material de origem renovável ou sustentável), o alvo deste trabalho. Dessa forma, os resíduos de biomassas lignocelulósicas mencionados anteriormente, podem ser aproveitados como matéria-prima (precursores) para produção de materiais carbonosos porosos (mais popularmente conhecidos como carvões ativados) capazes de remover microcontaminates presentes em água, no caso os herbicidas 2,4-D e Glifosato [9-12]. O aproveitamento dos resíduos de

biomassa da cana de açúcar, da casca do coco e do endocarpo do babaçu como precursores para a síntese de CA foi estratégica neste trabalho. Tais biomassas são ricas em celulose, hemicelulose e lignina e passíveis de serem transformadas em carvão ativado.

Os Carvões Ativados (CA) são materiais formados basicamente por átomos de carbono e que possuem poros desordenados além de alguns heteroátomos como oxigênio e hidrogênio [10,13]. Neste trabalho a metodologia adotada para produção de carvão ativado foi a ativação física com vapor água a 800 ºC por 1 hora para todas as amostras de biomassa. Esse tipo de ativação também foi estratégico, levando em conta a sustentabilidade do processo que não utiliza reagentes químicos (procedimento típico para ativação química), a carbonização e a ativação ocorrem em apenas uma única etapa e não utiliza água destilada para lavar os carvões ativados após serem preparados. Para conhecer melhor a textura e a estrutura química desses CAs produzidos, foram utilizadas técnicas de caracterização tais como: Área Superficial Específica (ASE), análise elementar do Teor de Oxigênio, análise Termogravimétrica (TG), Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C (RMN), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As mesmas técnicas citadas acima, também foram utilizadas para caracterizar os precursores (biomassas), exceto ASE e análise elementar do Teor de Oxigênio.

Existem diversos trabalhos na literatura que trazem a utilização de carvões ativados para remoção de diversos tipos de materiais incluindo herbicidas. Sendo assim, os CAs produzidos neste trabalho foram aplicados na remoção do herbicidas 2,4-D, por meio do processo de adsorção, presente em água contaminada. Para tal, os estudos da cinética e da termodinâmica de adsorção do 2,4-D nos CAs foram realizados. A Modelagem Molecular Computacional (MMC) também foi utilizada para simular o mecanismo de interação entre as moléculas herbicidas (2,4-D e Glifosato) e os grupos funcionais (sítios ativos) presentes na superfície dos CAs. Apesar de ser uma ferramenta teórica a MMC é capaz de fornecer informações importantes a respeito da adsorção desses herbicidas nos CAs em termos de energia, variação da entalpia de adsorção.

Neste primeiro capítulo serão apresentados o objetivo deste trabalho e uma breve abordagem sobre os conceitos básicos relacionados com materiais lignocelulósicos, resíduos de biomassa, herbicida, tratamento de água e carvão ativado.

No segundo capítulo serão descritos os métodos experimentais realizados para a síntese e caracterização dos CAs. Esses métodos envolvem: (a) a coleta, o preparo e a caracterização dos resíduos de biomassas agrícolas (bagaço da cana de açúcar, casca do coco da baía e endocarpo do babaçu), (b) a síntese dos carvões ativados (por meio de ativação física com vapor de água) utilizando esses resíduos de biomassa como precursores, (c) a caracterização desses carvões ativados pelas técnicas de Termogravimetria (TG), Difração de Raios-X (DRX), Área Superficial Específica (ASE), Análise Elementar, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS), Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{13}C) e Infravermelho (FT-IR). Também será descrito neste capítulo a metodologia de remoção do herbicida ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D) em amostra de água contaminada por meio do processo de adsorção nos carvões ativados preparados. Também serão descritos o estudo termodinâmico de interação 2,4-D/CA e a cinética de adsorção. Além disso, será apresentada a Modelagem Molecular Computacional utilizada neste trabalho para estudar o mecanismo de adsorção e a energia envolvida na interação 2,4-D/CA.

No terceiro capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos. E por fim, no quarto e último capítulo, será descrito a conclusão deste trabalho com algumas perspectivas importantes para trabalhos e/ou projetos futuros relacionados com a síntese e aplicação de carvões ativados.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi produzir amostras de carvões ativados a partir de resíduos sólidos de biomassa agrícola para remover o herbicida ácido-2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D) presente em amostra de água contaminada por meio do processo de adsorção.

Os objetivos específicos deste trabalho foram os seguintes:

- Desenvolver uma metodologia sustentável de produção de carvão ativado utilizando como precursores os resíduos sólidos de biomassas agrícolas como o bagaço da cana de açúcar, a casca de coco e o endocarpo do babaçu.
- Caracterizar estruturalmente os carvões ativados produzidos pelas técnicas: Área Superficial Específica (ASE), Termogravimetria (TG), Difração de Raios-X (DRX),

Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C (RMN-MAS), Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), Análise do Teor de Oxigênio e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com EDS.

- Investigar e comparar entre si os tipos de estrutura dos CAs produzidos e das amostras carbonizadas por: ASE, RMN, DRX e FTIR.

- Investigar a termodinâmica e a cinética envolvidos no processo de adsorção entre a superfície do carvão ativado e o herbicida 2,4-D por meio das isotermas de adsorção utilizando os modelos clássicos como: Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

- Utilizar a modelagem molecular computacional como ferramenta para investigar, do ponto de vista molecular e termodinâmico, a interação intermolecular que ocorre entre as moléculas herbicidas, Glifosato e 2,4-D, e o sítio ativo superficial dos carvões ativados produzidos.

1.2 Materiais Lignocelulósicos

Aspectos básicos

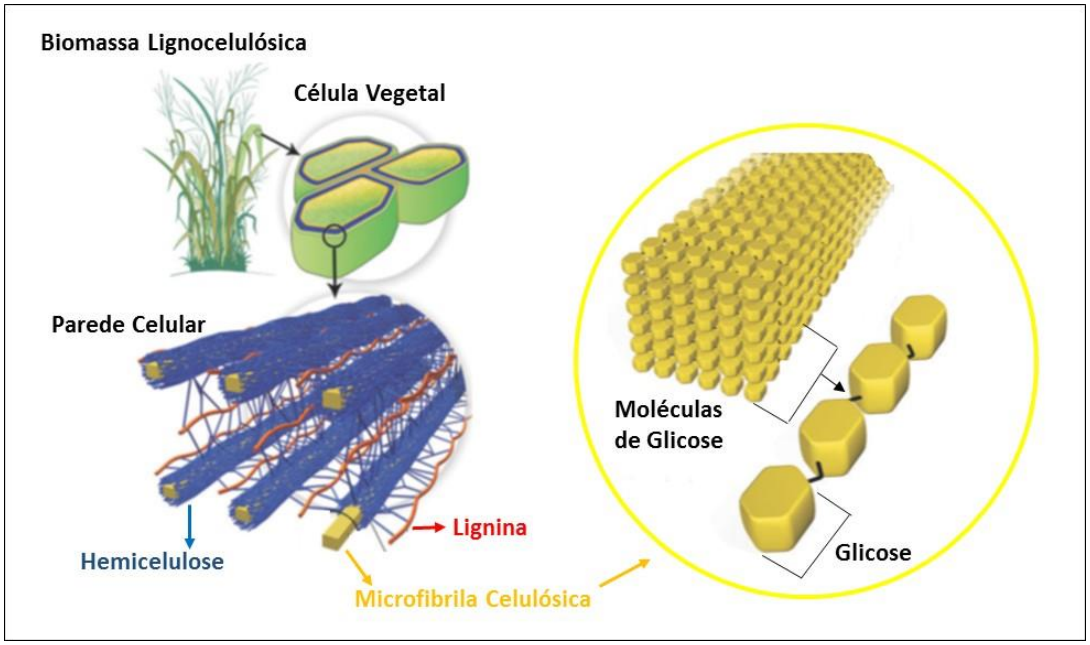
Biomassa engloba todo material biológico vivo ou organismos recentemente vivos produzidos direta ou indiretamente por meio da fotossíntese, na maioria das vezes plantas ou materiais derivados de plantas [14-16].

Entretanto, o termo biomassa também pode ser definido como substâncias orgânicas compostas de carbono, hidrogênio e oxigênio de seres vivos ou que recentemente já estiveram vivos no mundo e que possuem energia solar armazenada em suas ligações moleculares. Exemplos de biomassa incluem plantas, tais como árvores algas, milho, grama, fruta, trigo, palha de centeio e resíduos de vegetais, de plantas, de centros urbanos e de materiais agroindustriais [17].

Resíduos de biomassa (ou resíduos lignocelulósicos) são produzidos em grandes quantidades no Brasil e no mundo. Sendo assim, o interesse no aproveitamento desses tipos específicos de resíduos tem crescido bastante e diversas metodologias têm sido aperfeiçoadas para tal. A utilização desses materiais para a produção de biocombustível, nanofibras, materiais carbonosos porosos, etc. tem sido o alvo de inúmeros trabalhos já reportados na literatura [18-20].

Dessa forma, em virtude da composição química do bagaço da cana, é comum aparecer o termo "*biomassa lignocelulósica*". A Figura 1 apresenta um esquema ilustrativo dos materiais lingnocelulósicos presentes na cana de açúcar, por exemplo [21].

Figura 1. Esquema ilustrativo da estrutura típica de uma biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Kondo, T. 1997.

O bagaço da cana de açúcar

A cana de açúcar é uma planta nativa das regiões tropicais e pertencente à espécie das gramíneas perenes altas do gênero *Saccharum officinarum*, por isso o nome "sacarose" (um tipo de açúcar comumente extraído dessa planta) (Figura 2).

Figura 2. (A) plantação típica de cana de açúcar e (B) biomassa da cana de açúcar.

A cultura da cana de açúcar foi introduzida ainda durante o período colonial no Brasil em meados do início do século XVI. Aquele período foi marcado pelas instalações dos engenhos de açúcar como uma espécie de "*primeira indústria implantada numa colônia portuguesa*"; que pouco tempo depois cresceu vertiginosamente e veio a substituir de vez a indústria de extração do pau-brasil [22].

O etanol e o açúcar (sacarose) são produtos processados da cana de açúcar. A produção industrial (extração) desses itens consiste na moagem dos colmos da cana que, consequentemente, gera o resíduo sólido agrícola conhecido, tecnicamente, pelo nome de "*biomassa*" (ou também conhecido popularmente como "*bagaço*") que é formada pelos fragmentos grosseiros da parede celular. Já o caldo da cana, por sua vez, dará origem ao etanol (por meio de processos fermentativos) e à sacarose (processo de cristalização).

Em termos de estrutura química, o bagaço da cana de açúcar é formado basicamente por celulose, hemicelulose, lignina, cinzas (compostos inorgânicos) e extrativos (compostos orgânicos com baixa massa molar) [23,24]. O teor em massa (%) desses compostos pode variar dependendo do tipo de cana de açúcar em questão. Entretanto, em termos gerais para o bagaço da cana de açúcar, a literatura apresenta valores típicos de 40-50% de celulose, 30-35% de hemicelulose e 15-25% de lignina [25].

Atualmente o Brasil é o maior produtor e exportador de cana de açúcar do mundo de acordo com os últimos relatórios do Ministério do Meio Ambiente [6] e da União da Indústria da Cana de Açúcar [7]. Nesse sentido, nos últimos anos o Brasil tem expandido grandemente a área cultivada com a cana de açúcar. Em meados dos anos 2015/2016 a área utilizada para o cultivo somente da cana de açúcar chegou a atingir 8,6 milhões de hectares. Ou seja, quase 3 vezes o tamanho da Bélgica [8].
Entretanto, em virtude dessa elevada produção de cana de açúcar no Brasil, a geração de resíduo de biomassa, no caso o bagaço, é inevitável causando contaminação ao meio ambiente. Sendo assim, o aproveitamento desse resíduo para geração de energias elétrica e térmica para diversos processos industriais tem sido amplamente realizado nos últimos anos [26].

Recentemente, a produção de bioetanol, por exemplo, também conhecido como etanol de 2ª geração, é uma das maneiras de gerar energia (biocombustível) a partir do reaproveitamento desse resíduo de biomassa. Outro exemplo estratégico e que a

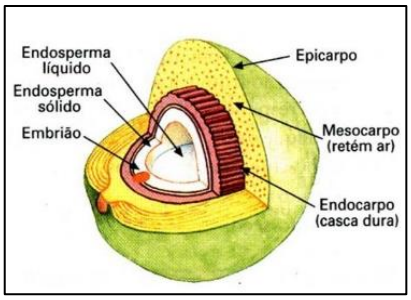
cada dia vem ganhando mais destaque, é a utilização desse resíduo como matéria-prima para a produção de carvão ativado; um material poroso capaz de remover materiais contaminantes presentes em diversos sistemas.

A casca do coco

O coqueiro, *Cocos nucifera*, é uma planta que pertence à família *Arecaceae* (palmeiras) [27] e foi introduzida no Brasil por volta de 1553 pelos portugueses no estado da Bahia (daí o nome popularmente conhecido como “coco da baía”) [28].

Em termos botânicos, o coco é um fruto classificado como “drupa fibrosa” formado por um “caroço” interno bastante resistente (endocarpo lenhoso) revestido por uma camada de fibras (mesocarpo) e esta, por uma casca externa (epicarpo). Por sua vez, o endocarpo lenhoso possui internamente os endospermas sólido (a massa branca) e líquido (a água do coco). A Figura 3 mostra a estrutura morfológica típica do coco da baía.

Figura 3. Estrutura anatômica do coco da baía.



No Brasil, o coco da baía é bastante cultivado em praticamente todos os estados e possui significativo valor econômico por ser utilizado como fonte de alimento. Dessa forma, é possível dizer que a casca do coco da baía (resíduo de biomassa agrícola) está presente em praticamente todo país.

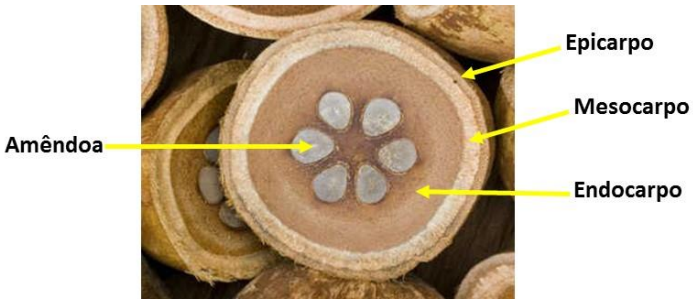
O endocarpo do babaçu

O babaçu é uma planta do tipo palmeira (*Arecaceae*) de grande porte nativa do Brasil. O babaçu se concentra preferencialmente nas regiões do Nordeste (maior produtor), Norte e Centro-Oeste do Brasil; mas também pode ser encontrado na Bolívia e no México. O estado do Maranhão é o maior produtor brasileiro de babaçu e possui a maior concentração de indústrias de beneficiamento [29]. O fruto do babaçu, também chamada de castanha, é a matéria-prima principal de onde se extrai o óleo do babaçu.

O fruto do babaçu representa cerca de 30% da produção brasileira de extrativos vegetais. Normalmente o óleo representa 7% da massa total do fruto [30].

A Figura 4 apresenta um corte transversal do coco babaçu. Nesta imagem é possível identificar as principais camadas de material lignocelulósico que formam o babaçu: o epicarpo (camada mais externa e fina), o mesocarpo (camada intermediária rica em amido), o endocarpo (camada mais espessa e mais interna) e as amêndoas (localizadas no interior do endocarpo).

Figura 4. Estrutura anatômica do babaçu.



Fonte: Adaptado de: Emmerich, F. G. 1987. [31]

Em termos estruturais o epicarpo corresponde a somente 13% de toda estrutura do babaçu. Enquanto que o mesocarpo, o endocarpo e as amêndoas, correspondem a 20%, 60% e 7% respectivamente. Pela própria imagem é possível verificar que o endocarpo é a camada predominante na estrutura do babaçu [32,33]. Essa estrutura é bastante rígida pelo fato de possuir elevada quantidade de lignina e alguma quantidade silício [34].

Diferentemente das demais biomassas apresentadas anteriormente, o babaçu, em termos sociais, econômicos, industriais e políticos constitui-se de uma espécie de produção de pequeno porte mercantil em que a produção familiar é predominante [35].

O babaçu, principalmente o meso e o endocarpo, são grandes fontes potenciais para geração de energia térmica. Isso se deve ao fato de o babaçu (epicarpo, mesocarpo e endocarpo) possuir, relativamente, elevado poder calorífico [29].

Além da geração direta de energia, o babaçu também é bastante utilizado na culinária, na produção de biocombustível (biodiesel), fertilizantes orgânicos, álcool metílico, cola amilácea para madeira, ração animal e, é claro, carvão ativado [32,36-39].

1.3 RESÍDUO DE BIOMASSA AGRÍCOLA

De acordo com a norma brasileira da ANBT NBR 10.004/2004 [40], resíduos sólidos são definidos da seguinte forma:

> "*Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição.*"

A mesma norma também classifica os resíduos sólidos da seguinte maneira:

1. Resíduo Classe I – Perigosos
2. Resíduo Classe II – Não Perigosos

   - Classe II A – Resíduos Não Inertes
   - Classe II B – Resíduos Inertes

É importante ressaltar que a classificação de resíduos sólidos de acordo com esta Norma envolve alguns fatores, tais como:

(a) identificação do processo ou atividade que deu origem aos resíduos sólidos,

(b) os constituintes e as características dos resíduos sólidos,

(c) comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias que causam impactos, previamente conhecidos, à saúde humana e ao meio ambiente.

Baseado nesta classificação, os Resíduos Inertes (Classe IIB) são definidos da seguinte forma:

> "*Quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10.007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10.006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto,*

cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G."

Portanto, as amostras dos resíduos de biomassa agrícola utilizadas neste estudo, o bagaço da cana de açúcar, a casca de coco e o endocarpo do babaçu, podem ser classificados como resíduos Classe IIB, pois são resíduos não perigosos e, ao mesmo tempo, inertes.

O anexo H (informativo) desta norma, por exemplo, traz a "Codificação" de alguns resíduos sólidos classificados como Não Perigosos. Por sua vez, o bagaço da cana de açúcar é classificado pelo Código de Identificação: "A024".

Na área de estudo dos materiais carbonosos porosos, os resíduos sólidos de biomassas agrícolas são materiais denominados, tecnicamente, por *precursores* (ou de modo simplificado, "matéria-prima"). Do ponto de vista ambiental, tais precursores são considerados como "*precursores verdes*" pelo fato de serem de origem renovável e, consequentemente, por tornar o processo de produção de carvão ativado, apresentado neste trabalho, sustentável.

Neste estudo foram utilizados resíduos de biomassa agrícola provenientes do bagaço da cana de açúcar, da casca do coco da baía e do endocarpo do babaçu.

Entretanto, tais resíduos de biomassa agrícola guardam grande similaridade entre si

A utilização desses tipos de resíduos é estratégica. Pois esses materiais, mesmo na condição de resíduo e prontos para serem descartados, são ricos em moléculas de celulose, hemicelulose e lignina. Ou seja, tais moléculas possuem grande quantidade de átomos de carbono em sua estrutura e que são essenciais para a produção de carvão ativado.

1.4 HERBICIDAS

Do Latim: *Herba* = planta e *Caedare* = matar; os herbicidas são definidos como Agentes de Controle Biológico (ACB) ou simplesmente Defensivos Agrícolas (comumente conhecido como "*agrotóxicos*" ou "*agroquímicos*") são compostos utilizados para proteger determinadas plantas de interesse contra pragas, doenças e até mesmo outras plantas. Ou seja, são substâncias químicas capazes de selecionar populações de plantas [41,42]. Os herbicidas (tipo de pesticida) são um tipo de defensivo agrícola e que estão amplamente presentes no meio ambiente, incluindo o

solo, a água e alimentos de um modo geral como resultado da aplicação de produtos fitossanitários na agricultura contemporânea [8].

De acordo com a FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations* – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura) o Brasil é o país que possui a maior área agricultável do mundo com 400 milhões de hectares disponíveis, mas que utiliza apenas 50 milhões. Ao contrário dos Estados Unidos, que possuem 250 milhões de hectares e utilizam 150 milhões [43]. Junto a isso, o Brasil por ser um país tropical conta com intensa presença de pragas e patógenos na agricultura; fatos que impulsionaram o Brasil a ser atualmente o maior produtor e consumidor de defensivos agrícolas do mundo [8,44,45].

Atualmente no Brasil, dois herbicidas se destacam como sendo os mais comercializados nos últimos anos, em 1º lugar está o glifosato e seus sais e em 2º lugar está o ácido-2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D). De acordo com os dados atualizados de 2016 do IBAMA, foram vendidos 194.877,84 toneladas de ingrediente ativo de glifosato e seus sais e 36.513,55 toneladas de 2,4-D somente no ano de 2014 [46]. A Tabela 1 mostra o ranking dos dez Ingredientes Ativos mais vendidos no Brasil em 2014.

Tabela 1. Ingredientes Ativos mais vendidos no Brasil em 2014.

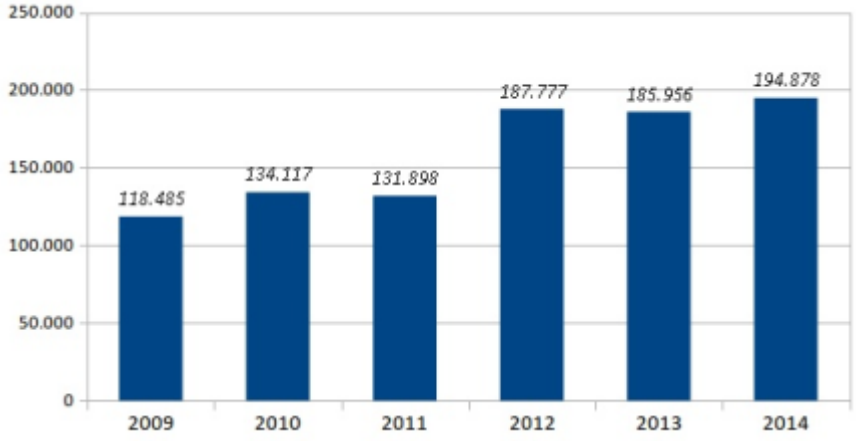
Ingrediente Ativo (IA)	Quantidade de IA (tonelada)	Ranking
Glifosato e seus sais	194.877.84	1º
2,4-D	36.513,55	2º
Acefato	26.190,52	3º
Óleo Mineral	25.632,86	4º
Clorpirifós	16.452,77	5º
Óleo Vegetal	16.126,71	6º
Atrazina	13.911,37	7º
Mancozebe	12.273,86	8º
Metomil	9.801,11	9º
Diurom	8.579,52	10º

Fonte: IBAMA. Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme Art. 41 do Decreto nº 4.074/2002. Dados atualizados em 06/04/2016.

Em termos comparativos, somente o volume de glifosato e seus sais vendidos no Brasil corresponde a mais da metade do volume total de IA comercializados.

Com relação ao Glifosato, especificamente, as vendas no Brasil aumentaram, cerca de, 64% nos últimos seis anos de acordo com a Figura 5. É possível observar que entre os anos 2009 e 2014 as vendas de Glifosato aumentaram de 118.485 toneladas para 194.878 toneladas.

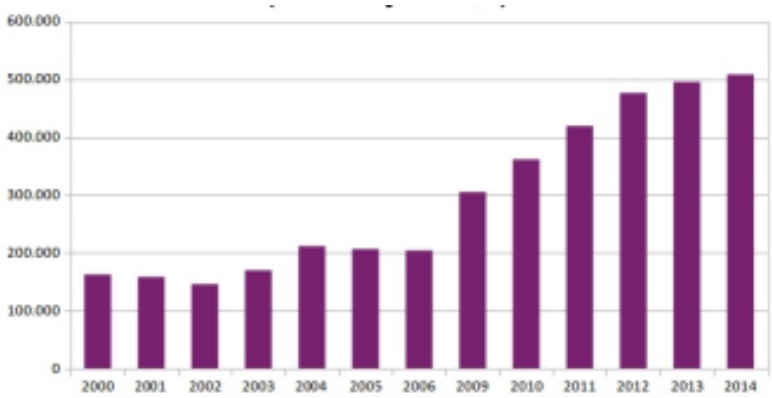
Figura 5. Venda de Glifosato no Brasil nos últimos anos.



Fonte: IBAMA. Vendas de IA por Unidade Federativa (UF), 2017.

Somente o Brasil consome cerca de 20% de todo defensivo agrícola (agrotóxico) comercializado mundialmente. E ao que tudo indica, esse consumo tende a aumentar nos próximos anos [47]. Esse aumento pode ser explicado pelo avanço das culturas e crescimento da produção agropecuária destinadas para transformação dos produtos agrícolas em "*commodities*" (bens de consumo) e também em agroenergia. Ou seja, noutras palavras para haver a produção dessa grande quantidade de commodities, será necessário o uso de agrotóxicos em elevada escala. A Figura 6 mostra o crescimento do consumo de agrotóxicos no Brasil nos últimos anos de 2000 a 2014. Pode-se observar que no ano 2000 o consumo de agrotóxicos no Brasil foi de 170.000 toneladas. Enquanto que no ano de 2014 o consumo foi superior a 500.000 toneladas. Ou seja, apenas em 14 anos o consumo de agrotóxicos no Brasil aumentou, aproximadamente, 194% [8].

Figura 6. Consumo de agrotóxicos no Brasil.



Fonte: IBAMA – Consolidação de dados fornecidos pelas empresas de produtos técnicos, agrotóxicos e afins. Art. 41, decreto nº 4.074/2002.

1.4.1 Ácido-2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D)

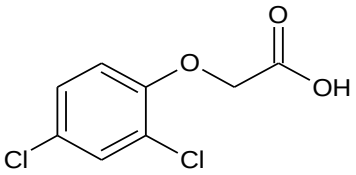
A utilização de herbicidas para controle de pragas e ervas daninhas de diversos tipos de cultivares são amplamente aplicadas no Brasil e no mundo. A classe dos herbicidas que mais se destaca é a dos ácidos fenóxiacéticos. Um grande exemplo dessa classe de herbicidas é o ácido-2,4-diclorofenóxiacético, também conhecido como 2,4-D. Esse herbicida é o mais utilizado por ser de baixo custo e de boa seletividade, apesar de se tratar de um poluente de baixíssima biodegradabilidade [48,49]. O 2,4-D foi o primeiro herbicida orgânico sintetizado pela indústria química em 1941, porém somente a partir de 1944 foi introduzido no mercado [50-52].

Tal herbicida foi bastante utilizado durante a guerra do Vietnã associado com outra substância, o 2,4,5-T (2,4,5-triclorofenol) que foi banido do mercado há mais de 25 anos, para formar o chamado "*Agente Laranja*". Essa substância foi empregada pelos americanos com o objetivo de desfolhar algumas regiões da selva do Vietnã, como Laos e Camboja para expor os guerrilheiros vietnamitas [53].

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o 2,4-D geralmente é aplicado contra plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana de açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, sorgo e trigo [54]. O 2,4-D é um herbicida seletivo e sistêmico, ou seja, quando absorvido pela planta o esse herbicida se acumula nos pontos crescentes das raízes e promove uma espécie de "crescimento desordenado" das células da raiz para dificultar o transporte de seivas para a planta e causar a morte da planta.

A molécula de 2,4-D possui um grupo carboxila (derivado de um ácido carboxílico) ligado a um grupo fenóx (anel aromático ligado diretamente ao oxigênio) contendo dois átomos de cloro ligados nas posições 2 e 4 do anel. A Figura 7 apresenta a arquitetura molecular do 2,4-D.

Figura 7. Estrutura química do herbicida 2,4-D.

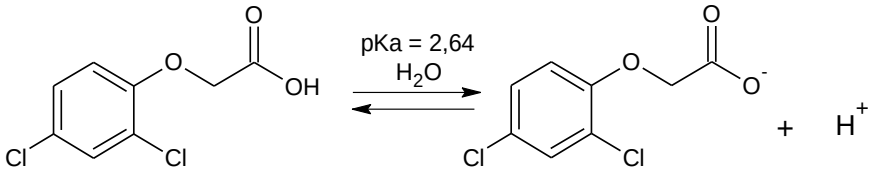


Fonte: Arquivo pessoal do autor

O 2,4-D, nas condições ambientais, é um sólido branco cristalino e solúvel em água. A solubilidade desse material é de 311 mg L^{-1} em pH 1 a 25 ºC [55]. Esse valor de solubilidade relativamente baixo pode ser explicado por causa da formação da espécie química não-dissociada.

O 2,4-D é um ácido orgânico forte com valor de pK_a igual a 2,64. A Figura 8 apresenta a equação química da reação de dissociação do 2,4-D à temperatura ambiente. Nessa reação de dissociação observa-se que valores de pK_a abaixo de 2,64 o 2,4-D encontra-se totalmente protonado. Já para valores de pK_a maiores do que 2,64, o 2,4-D se encontra totalmente desprotonado liberando o hidrogênio ionizável (H^+) pertencente ao grupo carboxila (–COOH) [55].

Figura 8. Equilíbrio de dissociação do herbicida 2,4-D.



Fonte: Amarante, J., *et al*. Talanta, v. 60, p. 115-121, 2003 [54].

Cabe destacar que, devido à solubilidade do 2,4-D em água, diversos trabalhos têm sido realizados com objetivo de remover esse herbicida presente nos diversos corpos hídricos. Atualmente a utilização de carvões ativados para remoção desse e de outros tipos de herbicidas (considerados microcontaminates) têm recebido cada vez mais atenção pelo fato de serem bons adsorventes capazes de remover com eficiência esses tipos de contaminante; o que nem sempre é possível numa Estação de

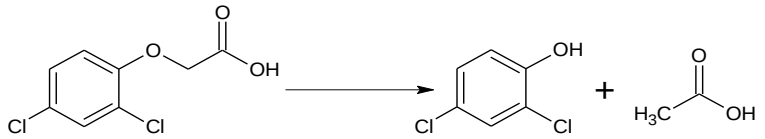
Tratamento de Água (ETA) convencional. Dessa forma, herbicidas como o 2,4-D podem ser removidos de águas contaminadas por meio de processos de purificação como o da adsorção, por exemplo, utilizando carvões ativados [56-62].
Em termos toxicológicos o 2,4-D é considerado carcinogênico e pode provocar danos ao fígado, ao coração e ao sistema nervoso central [63] e até mesmo lesões renais e infertilidade em seres humanos [64].

A exposição de trabalhadores a este tipo de produto (aplicação nas lavouras) pode ocorrer dentre outros sintomas, irritações ocular e dérmica severas; além de debilidade, fadiga e inflamação dos nervos periféricos (efeito neurotóxico). Existem ainda relatos de pessoas contaminadas com 2,4-D que tiveram forte diarreia, perda temporária da visão, irritação severa da mucosa respiratória, confusão mental, entorpecimento e hemorragias.

Entretanto, o 2,4-D presente no meio ambiente pode sofrer degradação por meio de reações químicas metabólicas e se transformar no metabólito 2,4-diclorofenol, conhecido como 2,4-DCP. Esse metabólito pode ser utilizado na agricultura como inseticida e também na síntese orgânica do próprio 2,4-D [54,65,66].

Figura 9 apresenta a equação química da reação de degradação do 2,4-D no 2,4-DCP.

Figura 9. Equação da reação química de degradação do 2,4-D em 2,4-DCP.



Fonte: Amarante, J., *et al*. Talanta, v. 60, p. 115-121, 2003 [54].

Em termos de mecanismo de ação, o herbicida 2,4-D pode se comportar de maneira bastante peculiar. Sendo assim, ele é classificado como “Herbicida Auxínico” ou “Mimetizador de Auxina”, pois induzem mudanças drásticas no metabolismo e na bioquímica das plantas sensíveis a este herbicida. O metabolismo dos ácidos nucléicos e da parede celular da planta são severamente afetados; pois o 2,4-D interfere diretamente na atuação da enzima RNA-polimerase. Esse herbicida também promove intensa proliferação celular nos tecidos vegetais e uma espécie de “afrouxamento” da parede celular, causando epinastia de folhas e caules, interrupção do floema (dutos vegetais responsáveis pelo transporte e distribuição da seiva

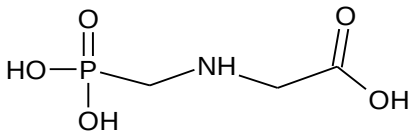
elaborada), A perda da rigidez da parede celular está associada com o incremento na síntese da enzima celulase. Após a aplicação do 2,4-D em plantas sensíveis, observa-se o rápido aumento da enzima celulase, em especial a carboximetilcelulase (CMC), em maior concentração nas raízes dessas plantas; causando epinastia das folhas, retorcimento do caule, espessamento das gemas terminais e comprometimento de todo sistema radicular, ou seja, ocorre a morte da planta em poucos dias [67].

1.4.2 N-(fosfonometil)glicina (Glifosato)

O herbicida N-(fosfonometil)glicina, mais popularmente conhecido como Glifosato, é um composto classificado como organofosforado, em especial um fosfonato. Esse herbicida é o mais utilizado em todo mundo e pode ser utilizado sozinho ou na forma do seu princípio ativo, o Roundup® [68].

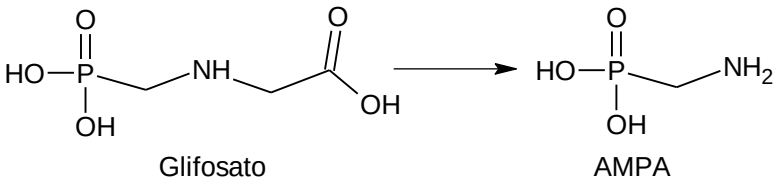
A Figura 10 apresenta a arquitetura molecular do glifosato e a Figura 11 apresenta a equação química da reação de degradação do glifosato no seu metabólito, o AMPA. A molécula do Glifosato possui grupos como a carboxila (–COOH), hidroxila (–OH) e Amina (–NH_2) ligada diretamente ao átomo de fósforo.

Figura 10. Estrutura química do Glifosato.



Fonte: Arquivo pessoal do autor

Figura 11. Reação de degradação do Glifosato em AMPA.



Fonte: Arquivo pessoal do autor

O Glifosato tem sido amplamente utilizado nos últimos 40 anos com a premissa de que seus efeitos eram mínimos. Entretanto, em 2015, a Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization* – WHO) reclassificou o Glifosato e seu derivado metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), como prováveis compostos

carcinogênicos para os humanos e considerados persistentes até mesmo no mar [44,69,70].

Além disso, diversas pesquisas científicas têm apontado para o Glifosato o principal causador de diversos outros tipos de problemas relacionados com a saúde humana. Por exemplo, o Glifosato apresenta efeito desregulador endócrino em células hepáticas humanas [71]. O Roundup®, em concentrações bastante baixas da ordem de ppm (parte por milhão) pode provocar necrose de células de testículos de ratos e interferência hormonal nesses mamíferos [72]. A presença de Glifosato no organismo humano, mesmo em concentrações bastante baixas da ordem de ppt (parte por trilhão) pode induzir à proliferação de células humanas de câncer de mama [73]. Coelhos brancos machos foram tratados com solução de Glifosato e apresentaram baixo peso corporal e infertilidade [74].

Um estudo de longa duração foi realizado com ratos ao longo de todo seu período de vida. E ao final de diversos experimentos foi concluído que os animais tratados com água contendo Roundup® na concentração de 0,1 ppb (parte por bilhão), tais animais apresentaram cerca de 70 diferenças significativas estatisticamente com relação aos parâmetros hematológicos, clínicos, químicos urinários, peso dos órgãos, peso corporal, modificação do hábito alimentar desses animais, risco de desenvolvimento de câncer de mama nas fêmeas e danos gastrointestinais incluindo os rins, pâncreas e fígado [75].

Dessa forma, de acordo com a Lei 7.802 de 11 de julho de 1989 ("*Lei dos Agrotóxicos*") e levando em conta as pesquisas citas neste trabalho, o ingrediente ativo do Glifosato ainda está em processo de avaliação pela ANVISA desde 2008.
Diferentemente do Brasil é claro, até o ano de 2022 a França pretende banir o uso do agrotóxico Glifosato em função das fortes e comprovadas evidências carcinogênicas; além de diversos outros tipos de malefícios à saúde humana já conhecidos e comprovados [8].

Cabe destacar a disparidade que existe entre o Brasil e a União Européia (UE) com relação ao Limite Máximo de Resíduo (LMR) de Glifosato. No Brasil o LMR do Glifosato no café é 10 vezes maior do que aquele permitido na EU, respectivamente iguais a 1 mg/kg e 0,1 mg/kg). Para a cultura da cana de açúcar, o LMR de Glifosato no Brasil é 20 vezes maior do que na UE, ou seja, respectivamente iguais a 1 mg/kg

e 0,05 mg/kg. O caso da soja é o mais extremo, ou seja, o LMR do Glifosato para essa cultura é 200 vezes maior no Brasil do que na UE (0,05 mg/kg *versus* 10 mg/kg) [8].

Essa disparidade entre Brasil e União Européia, com relação ao uso de agrotóxicos, se torna ainda mais discrepante quando se trata da presença desses agrotóxicos (herbicidas) na água para consumo humano. O herbicida 2,4-D (2º herbicida mais vendido no Brasil), por exemplo, seu LMR na água potável é 300 vezes maior do o LMR na água potável da UE.

E o caso mais discrepante é atribuído ao Glifosato, ou seja, o LMR desse herbicida na água portável do Brasil é 5.000 vezes maior do que na água potável da EU [8].

Existe ainda, além do Glifosato, outros agrotóxicos como a Atrazina (7º agrotóxico mais vendido no Brasil), por exemplo, que foi banida da EU [8].

Em termos gerais de mecanismo de ação, o glifosato atua para reduzir o crescimento das plantas sensíveis a ele por meio da redução severa dos níveis de aminoácidos aromáticos (fenilalanina, tirosina e triptofano); que por sua vez são precursores da maioria dos compostos aromáticos das plantas. O Glifosato também atua para reduzir a síntese das fitoalexinas; o que acaba causando aumento da concentração de nitrato, etileno, ácido cinâmico e outros compostos considerados tóxicos para essas plantas; então elas morrem [67].

Portanto, cabe ressaltar que todos os herbicidas, de um modo geral, possuem certo grau de toxicidade para o homem e também para outras plantas e animais. Muito embora a tendência que se observa atualmente é a de que os novos herbicidas sintéticos lançados no mercado possuem menor grau de toxicidade, ainda sim é necessário maiores estudos com relação aos efeitos de intoxicação. No estado brasileiro do Paraná, por exemplo, o uso do 2,4-D tem sido restringido por diversos municípios por causa da deriva desse produto para áreas vizinhas causando diversos problemas em áreas de cultivos de olerícolas, frutíferas, algodão e mandioca [76].

1.5 Carvão Ativado

1.5.1 A origem

Materiais carbonosos são materiais formados, principalmente, pelo elemento químico carbono [10,13,77]. De acordo com o tipo de hibridação que o átomo de carbono pode

realizar, existem 3 diferentes tipos de estruturas conhecidas como alótropos do carbono, a saber o diamante, grafite e o fulereno [10].

Numa escala atômica, a maioria dos carbonos exibe a forma alotrópica do grafite com hibridação sp^2 e uma minoria de carbonos se encontram na forma alotrópica diamante (com hibridação sp^3) ou fulereno (com hibridação $sp^{2+\varepsilon}$) [77].

Já os materiais carbonosos e porosos, além de serem constituídos por átomos de carbono, possuem uma estrutura preenchida com “espaços vazios”, ou seja, mediante poros com tamanhos variados e que possuem elevada capacidade de realizar interações intermoleculares, do tipo van der Waals, com outras partículas adsorvendo-as no interior desses poros ou até mesmo na superfície [13].

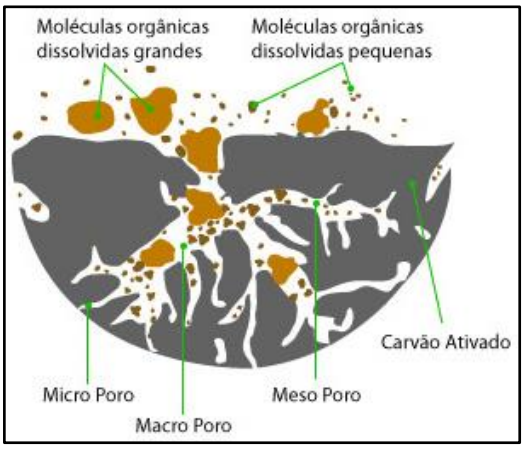
1.5.2 Porosidade

Os CAs possuem uma característica que lhes é bastante peculiar, a presença de “buracos” ou simplesmente espaços vazios (do tamanho de átomos ou de moléculas) ao longo de toda estrutura. Tais “buracos” surgem durante o processo de carbonização/ativação de materiais orgânicos, ou seja, materiais carbonáceos ou lignocelulósicos (as biomassas) [10,13]. A Figura 12 apresenta uma ilustração típica dos diferentes tamanhos de poros que um carvão ativado pode apresentar na sua estrutura.

Entretanto, os poros desses materiais carbonosos se diferem com relação ao tamanho e são classificados de acordo com a União de Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) - IUPAC em 3 grupos: macroporos, mesoporos e microporos [78].

Segundo a IUPAC os macroporos possuem diâmetro de poro maior do que 50 nm. Já nos mesoporos esse tamanho pode variar de 2 a 50 nm; e os microporos possuem tamanho inferior a 2 nm (Figura 13) [78].

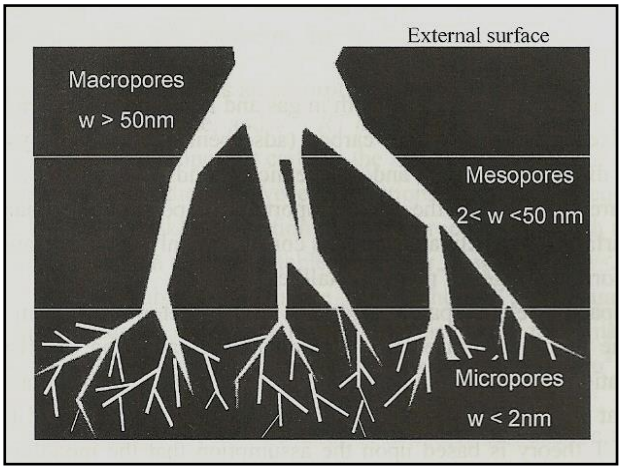
Figura 12. Representação esquemática de um carvão ativado contendo macro, meso e microporos.



Fonte: Blog resíduos agroindustriais

http://residuosagroindustriais.blogspot.com/2015/12/adsorcao-em-carvao-ativado-no.html

Figura 13. Esquema didático da classificação do tamanho dos poros de um CA.



Fonte: Harry Marsh. Activated Carbon, 2006. [13]

Muitos adsorventes carbonosos e porosos possuem heteroátomos tais como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio na sua estrutura. Alguns carvões ativados podem conter quantidades variáveis de materiais inorgânicos e, até mesmo, metais [10].

Com o objetivo de se interpretar, matematicamente, a quantidade de poros presentes num CA (por meio da área superficial específica), por exemplo, existem 3 modelos matemáticos que se baseiam em modelos gerais de adsorção: (a) Langmuir, (b) Brunauer, Emmett e Teller (BET) e (c) Dubinin-Radushkevich (DR).

A equação de Langmuir (Equação 1), por sua vez, permite construir gráficos de n_a (quantidade em massa de adsorvato) em função da razão entre a pressão de equilíbrio (p) e a pressão de saturação (p_0). Com essa informação é possível obter o valor de $n_{a,m}$ (quantidade em massa de adsorvato na monocamada).

$$\frac{p/p_0}{n_a} = \frac{1}{b \cdot n_{a,m}} + \frac{p/p_0}{n_{a,m}} \qquad \text{Equação 1}$$

O modelo BET (Equação 2) é o método amplamente usado no procedimento para determinação da área superficial de materiais sólidos porosos. A constante "C" que aparece nesse modelo, é a constante BET que relaciona a energia de adsorção na primeira camada adsorvida; consequentemente esse valor indica a magnitude das interações adsorvente/adsorvato.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)p}{V_m \cdot C \cdot p_0} \qquad \text{Equação 2}$$

A variável "V" na Equação 2 é o volume da quantidade de material adsorvido e "V_m" é a capacidade de monocamada, ambos medidos em cm^3g^{-1}.

E por fim, a Equação 3 é a equação de Dubinin-Radushkevich (DR) que leva em conta a distribuição de porosidade num determinado material sólido.

$$V = V_0 \cdot \exp\left[\left(-\frac{BT}{\beta}\right)\left(\log^2\left(\frac{p_0}{p}\right)\right)\right] \qquad \text{Equação 3}$$

Essas equações vistas anteriormente preveem valores de $n_{a,m}$ que podem ser transformados para valores de Área Superficial Específica (ASE), em $m^2\,g^{-1}$.

Convém ressaltar que medidas de ASE para CAs geralmente utilizam o modelo matemático teórico BET (em homenagem aos pesquisadores: Brunauer, Emmett e Teller - 1938) ou simplesmente como "Teoria da Adsorção Multimolecular" [78].

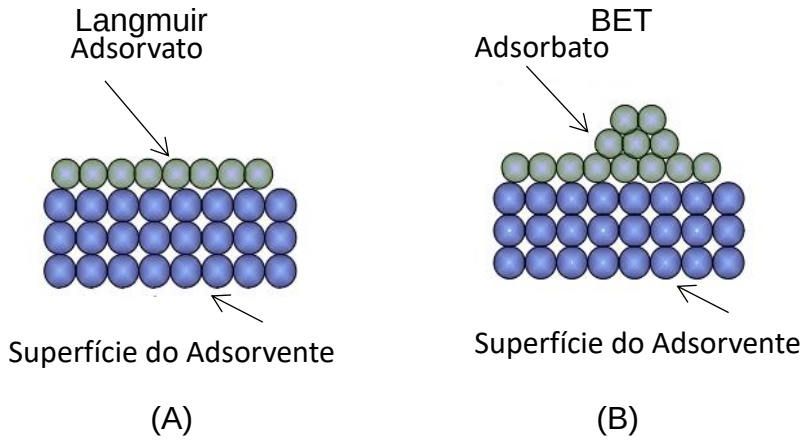
Esse modelo descreve a adsorção que ocorre entre inúmeras moléculas gasosas e a superfície de um material sólido e poroso. Noutras palavras, significa que as moléculas gasosas (adsorvato) podem interagir entre si formando multicamadas acima da superfície do material sólido (adsorvente).

Diferentemente do modelo BET, o modelo matemático proposto por Langmuir não leva em consideração as interações entre as próprias moléculas do adsorvato e ainda

prevê a formação de uma única camada (monocamada) de adsorvato sobre a superfície do adsorvente [79].

A Figura 14 apresenta um desenho intuitivo desses dois tipos de considerações a respeito da formação de camadas de adsorção.

Figura 14. Esquema didático dos modelos clássicos de adsorção.



Fonte: arquivo pessoal do autor.

1.5.3 Ativação Física

As propriedades de um carvão ativado resultante dependem muito do tipo de precursor utilizado, do tipo de processo de carbonização e, consequentemente, do tipo de ativação. A ativação de um material carbonoso e poroso não ocorre espontaneamente. Isso significa que esse material deve ser sintetizado/produzido. O processo de carbonização de um material é a etapa inicial para se produzir os poros do carvão ativado [10,13]. A ativação física normalmente é feita utilizando CO_2 ou vapor de água numa temperatura entre 800 a 900 °C sobre o precursor de interesse. É importante ressaltar que o tipo de carbonização (vapor de água ou CO_2) produz poros com diâmetros diferentes na estrutura do carvão. Nesse processo os átomos de carbono são separados fisicamente gerando assim os espaços vazios, os poros, de acordo com a Equação 4.

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} \qquad \text{Equação 4}$$

A Equação 5 mostra a reação que ocorre durante a ativação física utilizando vapor de água. Trata-se de um processo endotérmico que necessita de energia para ser realizado.

$$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + CO_{(g)} \quad \Delta H = +\ 132\ kJ\ mol^{-1} \qquad \text{Equação 5}$$

Entretanto, os materiais gasosos na reação da Equação 4 podem reagir entre si na fase gasosa e produzir os seguintes produtos de acordo com as seguintes reações exotérmicas (Equações 6 e 7).

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + CO_{2(g)} \quad \Delta H = -\ 41{,}5\ kJ\ mol^{-1} \qquad \text{Equação 6}$$

$$C_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)} \quad \Delta H = -\ 87{,}5\ kJ\ mol^{-1} \qquad \text{Equação 7}$$

Porém, do ponto de vista cinético a reação vapor-carbono apresenta uma reação típica para a maioria dos precursores em que o grau de conversão pode ser expresso pela Equação 8 na forma diferencial.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1-\alpha)^n \qquad \text{Equação 8}$$

Nessa equação o valor de α representa o grau de conversão (massa do precursor que foi convertido em carbono ativado versus a massa inicial de precursor), K é a constante cinética e n é a ordem de reação que pode assumir valores como: n = 0, n = 1 ou n = 0,67 [80].

Convém destacar que a ativação física utilizando vapor (água) ou CO_2, pode levar a um tipo de carbono ativado com diferentes tamanhos de poros dependendo da aplicação que se deseja [81,82]. Normalmente as indústrias optam pela produção de carbono ativado com ativação térmica à base vapor de água, por causa da ampla faixa de temperatura em que o mesmo pode ser utilizado.

1.6 TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO

O processo de tratamento de água pode ser considerado como um conjunto de atividades relacionadas diretamente com o manuseio da água. Esse manuseio, também chamado de tratamento, tem como objetivo garantir que a água manuseada, no final do tratamento, esteja em condição adequada para consumo humano. Essa condição adequada significa dizer que a água distribuída atende às exigências das agências reguladoras porque estão de acordo com o padrão de qualidade.

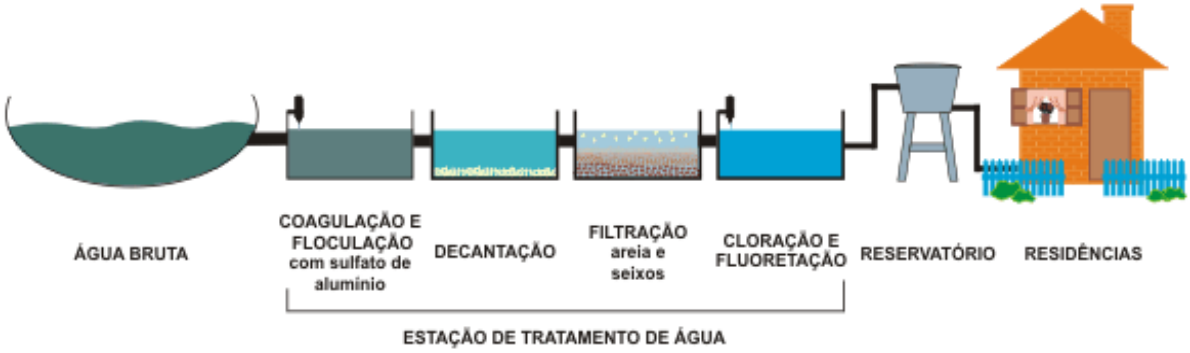
O processo de tratamento de água que conhecemos atualmente é produto do desenvolvimento científico e empírico ao longo de milênios. Existem, por exemplo,

relatos em sânscrito e em grego que datam de pelo menos 4.000 anos a.C, que tratam de processos relacionados com tratamento de água para consumo humano [83,84].

Convém destacar que mesmo os povos mais antigos, sabiam que era necessário aplicar algum tipo de tratamento (filtração, por exemplo) capaz de garantir melhor qualidade na água para consumo e para outras finalidades. O próprio grego Hipócrates, considerado pai da medicina, relatou que a água da chuva deveria ser fervida e em seguida filtrada (para separação de sólidos) antes de serem consumidas.

Em geral, uma Estação de Tratamento de Água (ETA) possui um conjunto de várias operações unitárias que trabalham em série (sequência) de acordo com uma espécie de ciclo. A Figura 15 mostra, de forma simplificada, uma ETA convencional operando de forma ideal por meio da captação de água bruta e realizando o processo de tratamento por meio das seguintes etapas: (1) coagulação, (2) floculação, (3) decantação, (4) filtração e (5) desinfecção (também chamada de cloração e/ou fluoretação) [83,84].

Figura 15. Esquema de um processo convencional de tratamento de água.



Fonte: SANEP: server.pelotas.com.br/sanep/tratamento

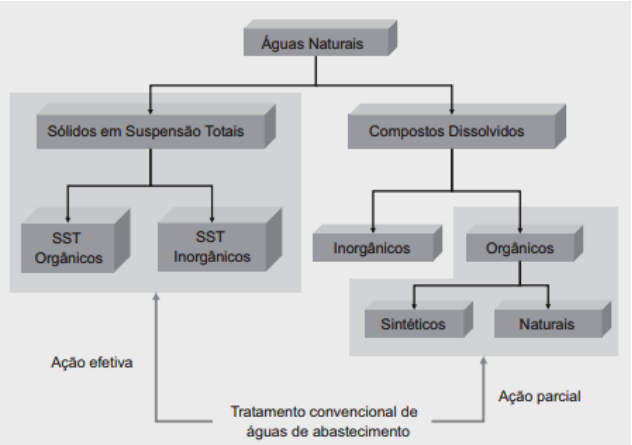
Os contaminantes presentes nas águas naturais (águas brutas) podem ser de origem e característica distintas. A respeito do tamanho físico dos contaminantes pode-se dizer que partículas com dimensões superiores a 1 μm (10^{-6} m) são classificados como partículas em suspensão. Por outro lado, partículas com dimensões inferiores a 10^{-3} μm são definidas como partículas dissolvidas e entre 0,001 e 1 μm são partículas consideradas coloidais. O processo de floculação, por exemplo, por ser definido como um processo físico em que as partículas coloidais presentes na água entram em

contato entre si, aumentando o tamanho e a distribuição granulométrica para aumentar a eficiência do processo de tratamento.

Entretanto, a presença de outros tipos de contaminantes, como os compostos orgânicos, classificados atualmente como Poluentes Orgânicos Emergentes (POE), por exemplo, nas águas de abastecimento tem sido o alvo de muitas pesquisas.

Em meados da década de 1970 a presença de contaminantes orgânicos estava apenas relacionado com a presença de cor na água tratada. Atualmente, a presença de diversos tipos de compostos orgânicos (naturais e/ou sintéticos) tem sido analisada por meio de técnicas analíticas bastante eficazes como a cromatografia, por exemplo, que tem identificado a presença de compostos orgânicos, mesmo em baixas concentrações, e que, potencialmente podem trazer enormes prejuízos à saúde humana. A Figura 16 mostra os 2 tipos de ações (efetiva e parcial) aplicadas no tratamento de água.

Figura 16. Ações do tratamento convencional de água para abastecimento .



Fonte: Sidney Seckler e Ferreira Filho. Tratamento de água: concepção, projeto e operação de estações de tratamento. Elsevier Editora Ltda. 2017. ISBN: 978-85-352-8740-0. [84]

Cabe ressaltar que o objetivo do processo convencional de tratamento de água é remover as partículas em suspensão e as coloidais e garantir a qualidade microbiológica. Isso significa que, originalmente, uma ETA não foi necessariamente projetada para remover compostos orgânicos presentes na água. Esse fato leva uma ETA a operar de forma bastante limitada, considerando que a presença de compostos orgânicos como herbicidas, fármacos, hormônios, microcistinas, matéria orgânica natural, etc. em águas naturais (águas brutas) tem aumentado cada vez mais.

Considerando que a remoção de compostos orgânicos presente na fase líquida é bastante limitada, uma ETA necessita de ações suplementares (ações parciais de acordo com a Figura 19) de tratamento. Dessa forma, a necessidade de operações unitárias adicionais e específicas já se tornou uma realidade. A partir daí surgiu a necessidade de materiais porosos, como por exemplo os carvões ativados micro e/ou mesoporosos, capazes de remover (adsorver) compostos orgânicos (inclusive aqueles que são provenientes do metabolismo de cianobactérias e fungos) da fase líquida que o tratamento convencional não é capaz de remover totalmente [83,84].

Capítulo 2

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Ao longo deste capítulo será descrito a metodologia detalhada para a obtenção, o preparo e a caracterização das amostras de resíduos sólidos de biomassa agrícola [1] e também das amostras de CAs produzidos [11].

Serão descritos neste capítulo as metodologias de análise dos herbicidas Glifosato e 2,4-D em solução aquosa; bem como o processo de adsorção, via isotermas de Langmuir e de Freundlich, desses herbicidas nos carvões ativados produzidos. A modelagem molecular computacional também será descrita nesta seção; considerando seu importante papel como ferramenta teórica básica capaz de trazer maior compreensão a respeito das forças que governam a interação intermolecular existente entre o herbicida e a superfície do carvão ativado produzido.

2.1 COLETA E PREPARO DAS BIOMASSAS

As amostras de resíduos sólidos de biomassa agrícola utilizados neste trabalho foram denominadas da seguinte forma: Bagaço da Cana de Açúcar (BC), Casca do Coco da Baía (CC) e Endocarpo do Babaçu (EB).

Bagaço da cana de açúcar

As amostras do BC foram obtidas na usina de produção de açúcar e de etanol LASA, localizada no município de Linhares, região norte do estado Espírito Santo. Essas amostras do BC foram coletadas diretamente da esteira transportadora imediatamente após a etapa de moagem para produção de etanol e de açúcar.

A Figura 17 mostra em: (A) o local exato em que as amostras do BC foram coletadas e (B) o local típico em que os BC são depositados. Em seguida, as amostras foram imediatamente armazenadas em recipiente adequado para evitar contaminação e transportadas para o Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC).

Figura 17. (A) Local de coleta das amostras de BC e (B) Local de estocagem dos BC gerados pela usina LASA

Fonte: arquivo pessoal do autor.

Casca do coco

As amostras da CC (também conhecido popularmente pelo nome de "*coco da baía*") foram produzidas e coletadas na zona rural da região norte do estado do Espírito Santo. A Figura 20 apresenta o corte transversal de uma amostra de CC contendo a camada mais externa e as fibras (mesocarpo) envolvendo o endosperma sólido utilizada neste trabalho. As amostras da CC utilizadas neste trabalho representaram apenas as camadas que correspondem ao epicarpo e ao mesocarpo do coco conforme indicados na Figura 18.

Figura 18. Amostra da CC contendo endosperma sólido.

Fonte: arquivo pessoal do autor.

Endocarpo do babaçu

As amostras do EB foram coletadas no município de Açailândia (estado do Maranhão). A Figura 19 mostra em: (A) EB cortado em pequenos pedaços e (B) EB triturado. Neste trabalho foram utilizadas apenas amostras do EB seco e triturado.

Figura 19. Amostra do endocarpo do babaçu: (A) cortado em pedaços e (B) triturado.

Fonte: arquivo pessoal do autor.

As amostras de resíduos de biomassa do BC, da CC e do EB, foram preparadas de maneira bem semelhante. Sendo assim, todas as amostras utilizadas neste trabalho foram submetidas aos processos de lavagem, secagem e trituração.

Na etapa de lavagem foi utilizada água da torneira à temperatura ambiente e sem tratamento prévio. A lavagem com água é um processo de pré-tratamento bastante simples e econômico que tem sido amplamente utilizado para remover metais alcalinos das biomassas e para evitar liberação de grande quantidade de fumaça tóxica durante o processo de carbonização/ativação. Por outro lado, a utilização de água quente (ou levemente aquecida) auxilia bastante na remoção de compostos orgânicos, minerais e também de outras substâncias que ficam aderidas nas paredes celulares das biomassas [85-88].

As amostras do BC foram incialmente lavadas com água corrente (da torneira) para remover materiais indesejáveis como areia (sílica), proveniente da etapa de coleta da cana de açúcar na plantação, e o excesso de açúcar (melaço), que favorece o processo de fermentação (realizado por fungos ou bactérias) podendo até mesmo contaminar a amostra. Essas amostras foram colocadas para secar numa estufa a 100 - 110 ºC por um período que variou de 2 a 3 horas dependendo da quantidade de amostra de bagaço. Após a secagem, o bagaço foi triturado por cerca de 3 a 5 minutos dentro de um moinho de bola com câmara fechada na velocidade de 617 golpes por minuto (Tecnal, TE-350). Em seguida, a amostra de bagaço da cana foi peneirada com uma peneira de abertura de 100 mesh (ou 0,149 mm), com o objetivo de aumentar a homogeneidade e a representatividade da amostra, e depois armazenada em recipiente fechado.

O processo de preparo das amostras da CC foi semelhante ao do preparo das amostras do BC. A casca dessas amostras foi manualmente removida do endocarpo (parte mais dura) e lavada com água de torneira corrente para remover partículas sólidas como é o caso da areia (sílica) e outros tipos de materiais indesejáveis. Em seguida, a casca do coco foi colocada dentro de uma estufa com temperatura variando de 100 a 110 ºC durante 2 a 3 horas, dependendo da quantidade de amostra de biomassa, para remover a umidade.

Após a secagem, a casca foi triturada por cerca de 3 a 5 minutos dentro de um moinho de bola com câmara fechada na velocidade de 617 golpes por minuto (Tecnal, TE-350). Em seguida, a amostra da CC foi peneirada com uma peneira de abertura de 100 mesh (ou 0,149 mm), com o objetivo de aumentar a homogeneidade e a representatividade da amostra, e depois armazenada em recipiente fechado.

As amostras do EB utilizadas neste trabalho foram previamente trituradas por cerca de 3 a 5 minutos com o auxílio de um moinho de bola com câmara fechada modelo Tecnal TE-350 na velocidade de 617 golpes por minuto. Em seguida essas amostras foram coletadas e armazenadas adequadamente.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

As amostras de biomassas foram caracterizadas com o objetivo de conhecer a composição em termos de umidade, materiais voláteis e cinzas; bem como a textura (superfície) e o tipo de estrutura química desses materiais.
Para tal, uma sequência de análises foi estabelecida da seguinte forma:

2.2.1 Análise Imediata

Inicialmente as amostras de biomassa BC, CC e EB foram submetidas a uma Análise Imediata. Nesse tipo de análise foi possível medir os teores de umidade, de materiais voláteis e de cinzas presentes em cada amostra. Essa análise prévia foi realizada conforme os procedimentos do National Renewable Energy Laboratory (NREL) para 3 repetições. Nesses experimentos foram utilizados cadinhos com tampa (ambos de porcelana) e um forno tipo mufla do modelo QUIMIS com temperatura máxima de 1400 ºC.

2.2.2 Análise Morfológica Superficial

Para investigar a morfologia superficial das amostras biomassa foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Dispersão de Energia de Raios-X (MEV-EDX) modelo SEDX Superscan SS-550 [89]. As amostras foram devidamente metalizadas com átomos de ouro durante 10 minutos pelo fato das mesmas serem materiais conhecidos como não condutores. Em seguida, essas amostras foram analisadas utilizando os seguintes parâmetros: (a) "*Working Distance*" (WD): 18 mm. Esse valor representa a distância entre a superfície da amostra e a parte inferior da lente objetiva, (b) "*Probe*" 4.00 MeV (mega elétron-volt): Esse parâmetro se refere à energia do feixe de elétrons gerado pelo canhão de elétrons e (c) "*Acc. V*" variando de 15.0 a 25.0: Esse parâmetro se refere à aceleração dos elétrons ao saírem do canhão de elétrons. Esses valores podem variar dependendo do tipo de amostra a ser analisada [90].

2.2.3 Análise Térmica e Estrutural

As amostras de resíduos de biomassas foram submetidas a análise térmica estrutural com o objetivo de conhecer cada tipo de biomassa em termos estruturais e moleculares. Nesta etapa de procedimento as amostras de biomassa foram analisadas pelas seguintes técnicas já consolidadas na literatura:

Termogravimetria

As amostras de biomassa foram analisadas pela técnica de Termogravimetria utilizando uma balança termogravimétrica modelo Shimadzu TGA-50. Por essa técnica foi possível investigar o comportamento de cada amostra de biomassa frente ao aquecimento (pirólise) em atmosfera inerte (argônio) e em atmosfera oxidante (oxigênio).

Uma quantidade próxima de 10 mg de cada amostra de biomassa devidamente preparada foi colocada dentro do cadinho da alumina e submetida ao aquecimento. À medida que a temperatura do forno se elevou, a amostra de biomassa perdeu massa até atingir a temperatura final de 1000 ºC. Ao final do aquecimento, a balança registrou a massa residual da amostra que permaneceu dentro do cadinho.

As informações obtidas por meio das curvas termogravimétricas (termogramas) foram o teor de umidade, teor de cinzas e a identificação qualitativa da presença de lignina nas amostras de biomassa agrícola. As amostras foram submetidas às seguintes

condições experimentais: taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1} até 1000 ºC, atmosfera inerte (gás argônio) de 100 mL min^{-1} ou atmosfera oxidante (gás oxigênio) de 50 mL min^{-1} e porta amostra (cadinho) de alumina.

Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-x foi bastante útil para investigar estruturas cristalinas presentes nas amostras de biomassa em pó. Nesta etapa foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu-Kα (λ = 1,5418 Å) e com porta-amostra de alumínio sem filtro de níquel [95]. As condições experimentais foram as seguintes: potência de 40 kV, Corrente de 30 mA, taxa angular de 2º min^{-1}, intervalo de medida angular de 0,02º e intervalo de medida (2θ) de 10 a 80º. As amostras de biomassas sólidas em pó foram empacotadas no próprio porta-amostras de alumínio e submetidas à análise na temperatura ambiente.

Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de RMN no estado sólido (também conhecida como ^{13}C MAS NMR - *Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance*) é um método espectroscópico capaz de fornecer informação química a respeito dos componentes (ou até mesmo ultraestruturas complexas) presentes nas amostras de resíduo de biomassa. Nos últimos anos a técnica de RMN tem sido amplamente utilizada para estudar compostos lignocelulósico (biomassas) que possuem estruturas como hemicelulose, celulose e lignina [9,91,92].

Os espectros de RMN no estado sólido foram registados à temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Varian Agilent VNMR 400 MHz, à frequência de ^{13}C NMR de 100,52 MHz (campo magnético de 9,4 T), utilizando uma sonda de ressonância tripla. As amostras em pó foram empacotadas em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro para experimentos de rotação de ângulos mágicos (MAS) na taxa de rotação de 14 kHz.

Todos os espectros foram registrados usando uma sequência de pulso de polarização cruzada (CP) ^{1}H-^{13}C, com um pulso de excitação $\pi/2$ para ^{1}H de 3,8 μs, com um tempo de repetição de 5 s, tempo de contato de 1,0 ms e após um tempo de acumulação de 2000 varreduras; os espectros de ^{13}C RMN foram obtidos por transformada de Fourier dos sinais no domínio do tempo, após a aplicação de um alargamento de linha de 200

Hz. Os desvios químicos foram referenciados ao tetrametilsilano (TMS) usando hexametilbenzeno como referência secundária (sinal a 17,3 ppm).

Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (*FT-IR Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é uma técnica bastante utilizada para análise qualitativa que envolve a investigação da natureza química de compostos tais como ligações químicas, grupos funcionais, orientações moleculares, níveis de energia, interações moleculares. Essas informações podem ser obtidas identificando os picos de absorção para grupos químicos bem específicos. A radiação (na região do infravermelho) interage com as moléculas presentes na amostra promovendo a vibração das ligações químicas dos grupos funcionais [89,93].

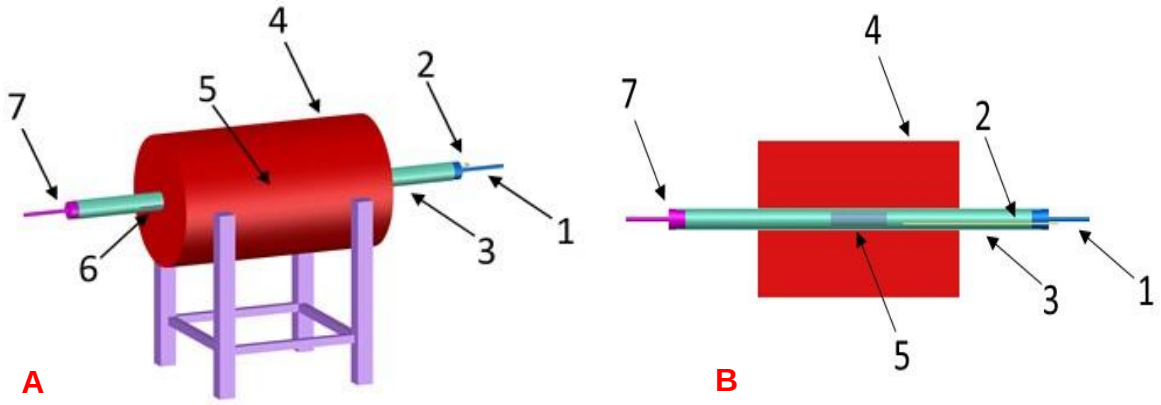
As amostras de biomassas agrícolas no estado sólido foram analisadas por FT-IR com objetivo de identificar os grupos funcionais presentes no BC, na CC e no EB. Essas análises foram realizadas no espectrômetro FT-NIR da Perkin Elmer Precisely, modelo Spectrum 400 FT-IR pelo método de ATR com cristal de ZnSe, varredura de 650 a 4000 cm^{-1} e com 16 *scans*.

2.3 SÍNTESE DOS CARVÕES ATIVADOS

Os CAs foram produzidos a partir dos precursores já mencionados no item anterior obedecendo rigorosamente a mesma metodologia em todas as etapas. A simbologia utilizada para cada amostra foi a seguinte: CA do bagaço da cana de açúcar: CA_BC, da casca do coco da baía: CA_CC e do endocarpo do babaçu: CA_EB.

Todos os CAs deste trabalho foram produzidos numa única etapa de carbonização/ativação física com vapor utilizando um forno tubular horizontal com programa de aquecimento e com controle de injeção de água. A Figura 20 mostra um desenho esquemático desse forno contendo as principais partes enumeradas de 1 a 7.

Figura 20. Esquema ilustrativo do forno tubular para produção de carvão ativado. (A) vista lateral e (B) vista superior.



Legenda: 1 – tubo para entrada de gás inerte com vedação, 2 – tubo de quartzo para injeção de água, 3 – tubo de quartzo do forno, 4 – revestimento de alumínio do forno, 5 – local em que o porta-amostra permanece dentro do tubo de quartzo do forno, 6 – termopar utilizado para programação da temperatura do forno, 7 – tubo de saída dos gases com vedação.

Fonte: arquivo pessoal do autor.

Inicialmente, uma quantidade próxima de 5 g de biomassa (base seca) foi pesada na balança já dentro do porta-amostra limpo e seco (tubo de quartzo). Esse tubo possui 15 cm de comprimento com abertura em ambas extremidades e no meio do tubo para facilitar o contato da biomassa com o vapor de água durante o processo de ativação. A Figura 21 mostra o momento em que a massa de uma das amostras de biomassa (no caso o BC) foi colocada dentro do tubo de quartzo e pesada na balança.

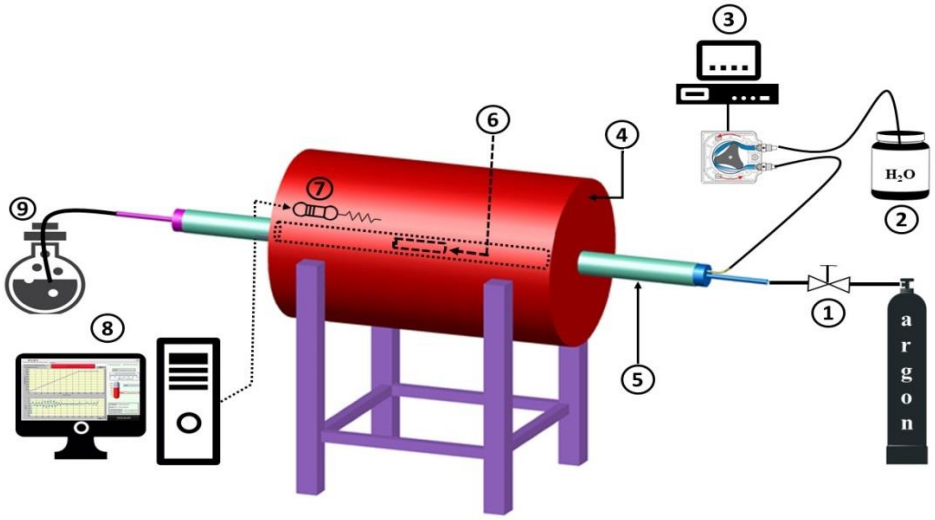
Figura 21. Tubo de quartzo contendo amostra do precursor (biomassa).

Fonte: arquivo pessoal do autor.

Em seguida, o tubo de quartzo contendo a amostra de biomassa foi colocado dentro do forno tubular horizontal. O tubo de quartzo do forno foi vedado em ambos os lados com rolhas de borracha acopladas com tubos de cobre, que permitiram apenas a entrada e saída do gás inerte de argônio pelo tubo. A vedação do tubo foi necessária para evitar vazamento e entrada de umidade e outros gases provenientes da atmosfera. O argônio foi então injetado dentro do tubo do forno contendo o porta-amostra por um período de 30 minutos. Este procedimento foi realizado para garantir que apenas o gás argônio estivesse presente dentro do tubo de quartzo do forno e dentro do porta-amostra.

A Figura 22 mostra uma imagem do forno tubular com todos os componentes necessários para produção de CAs. A numeração de 1 a 9 indica as partes principais do forno conforme a legenda que aparece logo abaixo da Figura 26.

Figura 22. Esboço do forno tubular horizontal.



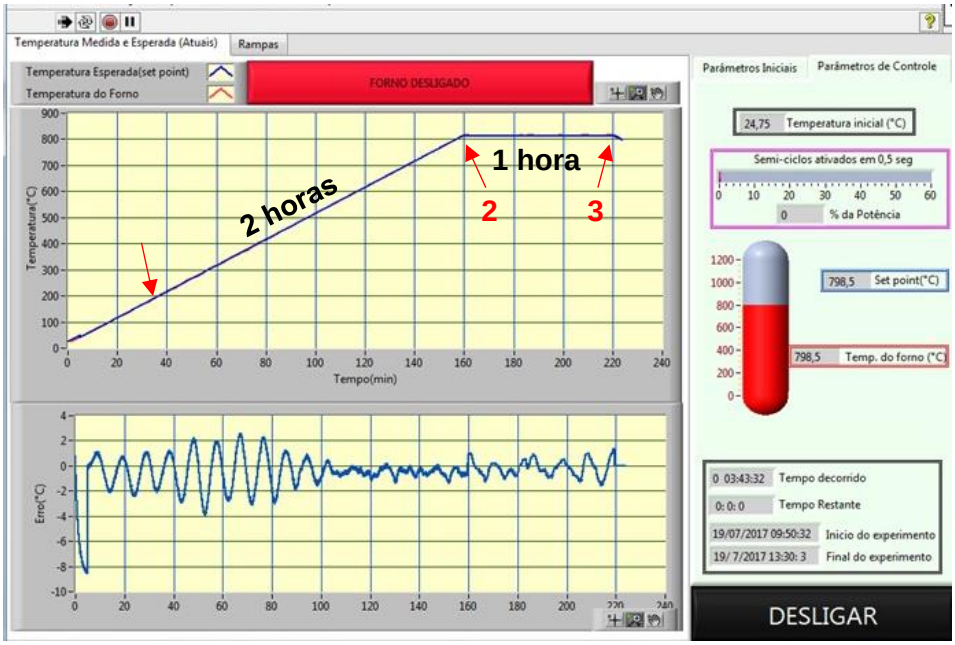
Legenda: 1 – sistema de injeção do gás inerte (argônio), 2 – reservatório de água destilada, 3 – sistema de injeção de água destilada (bomba peristáltica), 4 – material isolante térmico do forno, 5 – tubo de quartzo do forno, 6 – porta amostra de quartzo para acomodar a amostra de biomassa, 7 – termopar, 8 – software para controle da rampa de aquecimento do forno e 9 – reservatório para o descarte dos gases.

Fonte: arquivo pessoal do autor.

Em seguida, o sistema de aquecimento do forno foi ligado e a etapa de carbonização da amostra de biomassa teve início. A temperatura inicial da carbonização normalmente é em torno de 30 ºC (temperatura ambiente do forno). Nessa etapa, a rampa linear de aquecimento foi programada e controlada rigorosamente em 5,0 ºC

min^{-1}. A Figura 23 mostra os parâmetros de controle da temperatura dentro do forno durante a rampa de aquecimento do processo de carbonização/ativação da amostra de biomassa. Na parte inferior da imagem observa-se o desvio existente na medida da temperatura interna do forno pelo termopar.

Figura 23. Controle da taxa de aquecimento para produção dos CAs.



Legenda: 1 - temperatura de injeção de água (início da ativação física) em T = 200,0 ºC), 2 – temperatura do patamar em T = 800,0 ºC, 3 – fim do processo de ativação.

Fonte: arquivo pessoal do autor.

Entretanto, quando o forno atingiu a temperatura de 200,0 ºC iniciou-se o processo de ativação física da biomassa. Nessa etapa, a ativação física foi realizada por meio de injeção de água destilada dentro do tubo de quartzo do forno por meio do sistema de injeção (bomba peristáltica). A etapa de injeção de água também foi rigorosamente programada e controlada com taxa de injeção de 33,3 g (água destilada)/hora durante todo o processo de ativação. O processo de ativação seguiu até atingir a temperatura de 800,0 ºC e permaneceu nesse patamar de temperatura por 1 hora.

Portanto, levando em conta que a taxa aquecimento foi igual a 5,0 ºC/minuto, partindo de 200,0 até 800,0 ºC o tempo de ativação foi de 2 horas e somado com mais 1 hora de ativação no patamar de 800,0 ºC; chegou-se no tempo total de ativação de 3 horas para as amostras de biomassa.

Ao final do processo de ativação (3 horas) o forno foi automaticamente desligado e a injeção de água foi imediatamente interrompida manualmente. Entretanto, o gás inerte continuou sendo injetado dentro do forno até que o mesmo atingisse a temperatura ambiente. Após o resfriamento completo do forno, a injeção de gás foi interrompida e o tubo de quartzo (porta amostra), contendo a amostra de carvão ativado, foi cuidadosamente retirado do forno. A massa do carvão ativado produzido foi recolhida, pesada na balança e o valor da porcentagem de conversão devidamente calculado para 3 repetições. Em seguida, o CA produzido foi triturado manualmente com graal e pestilo de porcelanas. A partir daí todos os CAs foram peneirados utilizando uma peneira com abertura de 140 mesh (0,105 mm) com objetivo de garantir a homogeneidade da amostra em termos de granulometria.

Após a etapa de peneiramento os CAs foram colocados numa placa de Petri dentro da estufa de secagem com temperatura variando de 120 a 150 ºC por 2 a 3 horas. Esse procedimento foi realizado com o objetivo de remover umidade residual proveniente do processo de ativação física com vapor de água.

Em seguida, os carvões foram tirados da estufa e, imediatamente, colocados dentro de um dessecador. A partir daí os carvões foram armazenados em recipientes adequados para caracterização físico-química posterior.

Para cada amostra de biomassa utilizada neste trabalho foi produzida uma amostra de carvão ativado (material de interesse) e outra amostra de material carbonizado ("*controle*" – material submetido às mesmas condições dos carvões ativados, porém sem ativação física).

O processo de produção de carvão ativado, para cada biomassa utilizada neste trabalho, foi conduzido com três repetições e os parâmetros estatísticos foram devidamente calculados.

BIOMASSAS CARBONIZADAS

Neste trabalho também foram produzidas amostras de biomassas carbonizadas. Essas amostras foram submetidas rigorosamente ao mesmo processo de tratamento térmico e utilizando o mesmo forno horizontal para produzir os CAs. Porém, essas amostras não foram submetidas ao processo de ativação física com vapor de água.

As amostras carbonizadas foram produzidas com o objetivo de serem usadas como "controle" do processo e para serem comparadas com as amostras dos CAs produzidos. Da mesma forma utilizada para os CAs, a simbologia utilizada para cada amostra carbonizada foram as seguintes: biomassa carbonizada do bagaço da cana de açúcar: C_BC, da casca do coco: C_CC e do endocarpo do babaçu: C_EB.

2.4 Caracterização dos carvões ativados

As amostras dos CAs produzidos e dos Carbonizados ("controles") foram caracterizadas utilizando praticamente as mesmas técnicas analíticas aplicadas na caracterização das biomassas.

Entretanto, nesta etapa foram necessários pequenos ajustes nos parâmetros por se tratar de amostras de CA e de modo que o melhor resultado fosse obtido. Nesta etapa foram utilizadas 2 técnicas de caracterização que não foram realizadas para as biomassas: a análise textural - Área Superficial Específica (ASE) e a Análise Elementar (teor de oxigênio).

A amostra de CA comercial produzido pela empresa Bahia Carbon (CA_BhC) e a amostra de CA padrão produzido pela empresa MERCK® (CA_MK) também foram submetidas às mesmas análises de caracterização dos demais CAs para refeito comparativo.

2.4.1 Análise Textural

Área Superficial Específica

Esse parâmetro, em termos práticos, fornece como resultado a área total superficial de uma amostra em pó por unidade de massa. As medidas de ASE foram realizadas em 8 amostras: 3 amostras de CAs produzidos, 3 amostras carbonizadas, 1 amostra do CA comercial e 1 amostra para de CA padrão MERCK. As análises da ASE foram realizadas utilizando o equipamento Autosorb-1 da Quantachrome com gás nitrogênio N_2 a 77 K (aproximadamente, -196 ºC). Os valores de ASE foram obtidos por meio do modelo matemático de BET (Brunauer, Emmett e Teller) com pressões relativas (p/p_0) variando entre 0,05 e 0,35 [78].

A massa das 5 amostras de carvão ativado utilizadas nesse procedimento foram próximas de 50,0 mg. Enquanto que a massa das demais amostras carbonizadas,

foram próximas de 100,0 mg. Antes de cada medida de BET as amostras foram submetidas a um processo de purga ("*outgasser*") sob vácuo e numa temperatura entre 150 e 200 ºC durante 3 a 4 horas dependendo da amostra.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de investigar a estrutura superficial, as amostras de CAs produzidos foram estudadas por MEV. As amostras dos CAs foram devidamente metalizadas com átomos de ouro durante 10 minutos pelo fato das mesmas serem materiais conhecidos como não condutores.

Em seguida, essas amostras foram analisadas utilizando os seguintes parâmetros: "*working distance*" (WD) de 18 mm; esse valor representa a distância entre a superfície da amostra e a parte inferior da lente objetiva; "*probe*" 4.00 MeV (mega elétron-volt), esse parâmetro se refere à energia do feixe de elétrons gerado pelo canhão de elétrons e "*Acc. V*" variando de 15,0 a 25,0 que se refere à aceleração dos elétrons ao saírem do canhão de elétrons.

Entretanto, esses valores podem sofrer variações dependendo do tipo de material e do tipo de amostra de biomassa a ser analisada [89,90].

2.4.2 Análise Estrutural

Termogravimetria

Nessa técnica as amostras dos CAs preparados, CAs comerciais, das biomassas e dos materiais carbonizados foram avaliados função do temperatura de aquecimento de forma bem semelhante à caracterização realizada para as biomassas. Entretanto, algumas modificações foram adotadas em virtude das amostras serem carvões ativados e carbonizados. Foi utilizada uma balança termogravimétrica modelo Shimadzu TGA-50 para investigar o comportamento das amostras de CAs frente ao aquecimento (pirólise) na presença de atmosfera oxidante (oxigênio).

A massa de cada amostra de CA utilizada nesta análise foi próxima de 5,0 mg. No mesmo cadinho foi adicionada uma quantidade de alumina em torno de 10,0 mg. Ou seja, foi utilizada uma razão, em massa, de 1:2 (CA:alumina) para evitar que a amostra de CA sofresse explosão dentro do cadinho durante a pirólise e parte dessa amostra de CA fosse ejetada para fora do cadinho. À medida que a temperatura do forno se

elevou as amostras de CAs perderam massa e a balança registrou a massa residual que ainda permaneceu dentro do cadinho ao final do experimento. A temperatura final de aquecimento foi de 700 ºC.

As condições experimentais para essas análises foram as seguintes: (a) Taxa de aquecimento: 5 ºC min^{-1} até 700 ºC, (b) Atmosfera oxidante: 20 mL de O_2 min^{-1} e (c) porta amostra: cadinho de alumina.

Análise Elementar: Teor de Oxigênio

Esta técnica tem como objetivo medir a composição química elementar de uma amostra sólida em termos de teor (% em massa) de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O). Este procedimento foi realizado para as 3 amostras de carvões ativados, para 3 amostras carbonizadas e para 1 amostra de carvão ativado comercial produzido pela BahiaCarbon.

Nesta etapa foi medida o teor, em porcentagem (%), de oxigênio presente nas 7 amostras mencionadas utilizando o Sistema de Análise Elementar da marca LECO modelo CHNS-932.

Difração de Raios-X

Nas análises de difração de raios-x foram analisadas 3 amostras de CAs produzidos, 3 amostras carbonizadas e 1 amostra do CA comercial. As análises foram realizadas com as amostras em pó e na temperatura ambiente. Nesta etapa foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu XRD 6000 com radiação Cu-Kα (λ = 1,5418 Å) e com porta-amostra de alumínio sem filtro de níquel. As condições experimentais foram: potência de 40 kV, corrente de 30 mA, taxa angular de 2º min^{-1}, intervalo de medida angular de 0,02º e intervalo de medida de 2θ variando de 10 a 80º.

Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN no estado sólido foram registados à temperatura ambiente para experimentos de rotação do ângulo mágico (Magic Angle Spinning - MAS) utilizando um espectrômetro Varian Agilent VNMR 400 MHz e, praticamente, nas mesmas condições de análise das biomassas descritas neste capítulo (item 2.3.3).

As amostras de CAs foram diluídas com sílica na proporção, em massa, de 1:3 (CA:Sílica) totalizando, aproximadamente, 120 mg. Esse procedimento foi necessário

em virtude do aumento da susceptibilidade magnética que os CA passaram a ter pelo fato de terem sido produzidos numa temperatura superior a 600 ºC [9,94,95].

Espectroscopia no Infravermelho

As amostras dos CAs produzido, das biomassas carbonizadas e do CA Comercial foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) com objetivo de identificar os grupos funcionais presentes nessas amostras. Essas amostras foram analisadas à temperatura ambiente utilizando o espectrômetro FT-NIR da Perkin Elmer Precisely, modelo Spectrum 400 FT-IR pelo método de ATR com cristal de ZnSe, varredura de 650 a 4000 cm^{-1} e com 16 *scans* [96].

2.5 ADSORÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D

Os ensaios de adsorção do herbicida 2,4-D (produzido pela Sigma Aldrich com grau de pureza 99,9%) nos CAs produzidos foram realizados por meio das isotermas de adsorção [97,98]. Esse método é bastante comum e conceituado pela literatura para determinar o comportamento de um material poroso aplicado na adsorção de materiais. Dessa forma, uma isoterma de adsorção revela o quanto um determinado material poroso é capaz de adsorver partículas nos poros da superfície considerando a relação de equilíbrio existente entre a concentração dessas partículas nos poros do carvão e na fase fluida (no caso, a solução aquosa) na temperatura de 27,0 $\pm$ 0,5 ºC.

Os ensaios para obtenção das isotermas de adsorção foram realizados de acordo com a Norma D3860-98 (ASTM, 2003) com pequenas adaptações. Incialmente foi preparada uma solução estoque de 500 mg L^{-1} do 2,4-D com água destilada e o pH foi ajustado para 6,86 pela adição de tampão-fosfato. A partir da diluição da solução estoque, foram preparados 8 soluções de 2,4-D com as seguintes concentrações: 5, 10, 25, 50, 100, 150, 200 e 250 mg L^{-1}. Em cada frasco foi adicionado 25 mL de cada solução diluída e 10 mg de amostra de cada carvão ativado preparado, exceto para o branco (sem adição de CA). Esse procedimento foi realizado em duplicata. Esses 17 frascos foram fechados e colocados dentro de um agitador “shaker” com temperatura controlada de 27 ºC e sob agitação constante de 100 rpm por um período de 48 horas.

O tempo de equilíbrio de 48 horas foi estabelecido após a realização de testes prévios com uma amostra padrão de carvão ativado MERCK® para estimar a quantidade máxima de adsorção do 2,4-D na superfície do carvão ativado em função do tempo de contato. Após 48 horas a agitação foi suspensa, os frascos deixados em repouso por uns instantes e, em seguida, uma alíquota de 3 mL da fase aquosa foi retirada com auxílio de uma seringa com agulha e a concentração do 2,4-D remanescente foi determinada. Após análise da concentração remanescente do 2,4-D em solução, os valores da quantidade, em massa, de 2,4-D adsorvido (q_e, mg g^{-1}) nos carvões e a porcentagem de remoção (%) do 2,4-D da solução foram calculados de acordo com as Equações 9 e 10, respectivamente. Na Equação 9, m é a massa do carvão ativado utilizado na adsorção (g), V é o volume da solução (mL), C_0 e C_e são, respectivamente, a concentração (mg L^{-1}) do 2,4-D no início do processo de adsorção e no equilíbrio.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \qquad \text{Equação 9}$$

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \qquad \text{Equação 10}$$

Para descrever e determinar a capacidade de adsorção dos CAs aplicados na remoção do 2,4-D na fase aquosa, diversos modelos de isotermas podem ser aplicados para ajustar resultados experimentais e obter uma relação matemáticos entre as concentrações no equilíbrio de adsorvato (2,4-D) e de adsorvente (CAs) [99]. Neste trabalho o processo de adsorção do 2,4-D nos CAs produzidos foi estudado à luz das isotermas de adsorção segundo os modelos clássicos e bem estabelecidos como: Langmuir [100], Freundlich [101], Temkin [102,103] e Dubinin-Radushkevich [104].

2.5.1 Modelo da isoterma de Langmuir

Esse modelo é um dos mais conhecidos e amplamente utilizado para descrever o fenômeno de adsorção física que ocorre entre adsorvente-adsorvato numa distribuição do tipo monocamada e numa superfície homogênea e energeticamente uniforme [79,100]. O modelo que descreve a isoterma de Langmuir pode ser escrito de acordo com a Equação 11.

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{bq_M}\right)\frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_M}$$ Equação 11

Na Equação 11, C_e (mg L^{-1}) é a concentração do 2,4-D no equilíbrio, q_e (mg g^{-1}) é a concentração de 2,4-D adsorvido no tempo de equilíbrio, q_M (mg g^{-1}) é a quantidade máxima de 2,4-D adsorvido por grama do adsorvente de acordo com o formato de uma monocamada, b é a constante de adsorção de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}). Os valores dos parâmetros q_m e b foram obtidos pela construção do gráfico $1/q_e$ em função de $1/C_e$.

O parâmetro Fator de Separação (R_L) de Langmuir, que classifica o comportamento físico do processo de adsorção como: desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) e irreversível ($R_L = 0$), também foi determinado e avaliado de acordo com a Equação 12.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$ Equação 12

2.5.2 Modelo da isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é amplamente empregada para determinar a intensidade da adsorção de uma material na superfície não homogênea de um adsorvato e com energia não uniforme. As Equações 12 e 13 descrevem o modelo de Freundlich nos formatos exponencial e linear, respectivamente.

$$q_e = K_F (C_e)^{\frac{1}{n}}$$ Equação 12

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right)\log C_e$$ Equação 13

O parâmetro n representa a constante de Freundlich e está relacionada com a intensidade da adsorção e retrata a heterogeneidade no processo de adsorção. K_F é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de sorção (L mg^{-1}). Os valores dos parâmetros n e K_F foram obtidos de acordo com o gráfico de q_e em função de $\log(C_e)$.

2.5.3 Modelo da isoterma de Temkin

Geralmente a isoterma de Temkin é usada para determinar energia de ligação/interação do processo de adsorção (Equação 15).

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \qquad \text{Equação 14}$$

Na equação 14, B (J mol^{-1}) está relacionado com o calor de adsorção e K_T é a constante de ligação de equilíbrio de Temkin de acordo com a energia máxima de ligação (L g^{-1}). Os valores de B e de K_T foram obtidos pelo gráfico de q_e em função de ln(C_e). Esse modelo indica se o processo de adsorção entre o 2,4-D e os CAs ocorreu por meio da fisiosorção ou da quemisorção.

2.5.4 Modelo da isoterma de Dubinin-Radushkevich

A isoterma de Dubinin-Radushkevich é amplamente utilizada com o objetivo de conhecer como o processo de adsorção física ou química ocorreu em termos de energia. A Equação 15 mostra a forma linearizada desse modelo.

$$\ln q_e = \ln q_s - K_{DR} \varepsilon^2 \qquad \text{Equação 15}$$

Na Equação 15, q_e é a quantidade de 2,4-D adsorvida (mg g^{-1}), q_s é a quantidade máxima adsorvida sob condições experimentais otimizadas, K_{DR} é a constante de Dubinin-Radushkevich em termos de energia livre média, E (kJ mol^{-1}), envolvida na adsorção (mol^2 J^{-2}) e que pode ser calculado utilizando a Equação 17. Já o termo ε representa o potencial de Polanyi calculado pela Equação 16.

$$E = (-2K_{DR})^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{Equação 16}$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \qquad \text{Equação 17}$$

Na Equação 17, R é a constante universal dos gases (8,314 J mol^{-1} K^{-1}), T é a temperatura na escala absoluta (Kelvin) do processo de adsorção e C_e é a concentração (mol L^{-1}) do 2,4-D no equilíbrio. Os valores dos parâmetros q_s e K_{DR} foram estimados utilizando o gráfico dos valores de ln(q_e) em função de ε^2.

2.6 ANÁLISE DO 2,4-D

O herbicida 2,4-D foi analisado e quantificado por espectrofotometria na região do ultravioleta (UV) com comprimento de onda de máxima absorção em 284 nm (λ_{MAX} = 284 nm). O espectrofotômetro utilizado para a análise do 2,4-D em solução aquosa foi o Ultrospec 1000 – Amersham Pharmacia Biotech. Entretanto, o valor do λ_{max} para o 2,4-D foi obtido utilizando o espectrofotômetro do modelo CARY 60 UV-Vis Agilent Technologies. A varredura do espectro de absorvância do 2,4-D ocorreu de 600 até 200 nm, com taxa de varredura de 25 nm min^{-1} e intervalo de dados de 0,15 nm. O gráfico de varredura para obtenção do λ_{max} do 2,4-D se encontra no Apêndice. A cubeta utilizada neste trabalho foi de quartzo com aresta de 1 cm.

A relação entre a concentração (mg L^{-1} ou mol L^{-1}) do 2,4-D e a absorvância em 284 nm foi estabelecida pela curva analítica por meio da lei de Lambert-Beer [105] conforme apresentada pela Equação 18. Abs é o valor da absorvância do 2,4-D (mol L^{-1} ou mg L^{-1}), ε é a constante de absortividade molar do 2,4-D (L mol^{-1} cm^{-1}), b é o tamanho da aresta da cubeta de quartzo (1 cm), que é o próprio caminho óptico percorrido pela radiação, e C é a concentração molar (mol L^{-1}) do 2,4-D.

$$Abs = \varepsilon b C \qquad \text{Equação 18}$$

Dessa forma, a concentração do 2,4-D remanescente após a adsorção foi determinada por medidas de absorvância de acordo com a Equação 18.

Para esta técnica o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados utilizando as Equações 19 e 20, respectivamente, conforme estabelecido pelo INMETRO e pela ANVISA (2003). A Sensibilidade (S) do método foi calculada pelo coeficiente angular da curva analítica entre a Absorvância (Abs) e a concentração do 2,4-D.

$$LD = \frac{C_{branco} + 3SD_{branco}}{S} \qquad \text{Equação 19}$$

$$LQ = \frac{C_{branco} + 10SD_{branco}}{S} \qquad \text{Equação 20}$$

Os valores dos parâmetros SD_{branco} e C_{branco} representam, respectivamente, o valor do desvio-padrão do branco e o valor da concentração do branco (considerada igual a zero).

2.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético do processo de adsorção envolve, basicamente, relacionar a variação da concentração do herbicida 2,4-D na fase aquosa em função do tempo e mantendo a temperatura constante.

Incialmente, foi preparada uma solução estoque do herbicida 2,4-D com concentração de 500 mg L^{-1} e pH ajustado para 6,8. Em seguida, foram feitas diluições para obter soluções com concentrações iguais a 50, 100 e 250 mg L^{-1}. A concentração inicial de cada solução foi determinada por espectrofotometria conforme já mencionado no item 2.6. Dessas soluções diluídas foram retirados 50 mL e colocados dentro de um frasco Erlenmeyer (125 mL) que, em seguida, recebeu uma quantidade de 10 mg de CA. Esses sistemas foram colocados em agitação constante num shaker a 100 rpm com temperatura controlada de 27 ºC. A cada hora uma alíquota da fase aquosa era recolhida com seringa e agulha, analisada por espectrofotometria e a concentração (mg L^{-1}) do 2,4-D remanescente era medida. Esses ensaios foram realizados em duplicatas. Dessa forma, foi possível acompanhar a diminuição da concentração do 2,4-D ao longo do tempo durante 8 horas de experimento, até que a concentração do 2,4-D permanecesse constante.

Para investigar o mecanismo de adsorção que governa o processo de adsorção das moléculas de 2,4-D na superfície do carvão ativado, modelos cinéticos têm sido aplicados com objetivo de ajustar os dados experimentais a um modelo matemático satisfatório que seja capaz de descrever o comportamento da adsorção ao longo do tempo.

Com esse objetivo, foram utilizados neste trabalho os seguintes modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo de Elovich e modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris [99].

2.7.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A quantidade de 2,4-D adsorvido na superfície dos CAs num determinado tempo t, pode ser descrito pela Equação 21 em que m é a massa de carvão ativado, V é o volume da fase aquosa e C_0 e C_t é a concentração do 2,4-D (mg L^{-1}) no início ($t_0 = 0$) e no tempo t, respectivamente.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \qquad \text{Equação 21}$$

O modelo de pseudo-primeira ordem pode ser escrito de maneira geral conforme a equação diferencial descrita pela Equação 22 [106].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_M - q_t) \qquad \text{Equação 22}$$

A resolução dessa equação diferencial fornece a Equação 23 que é o modelo cinético de pseudo-primeira ordem linearizado.

$$\log(q_M - q_t) = \log q_t - k_1 t \qquad \text{Equação 23}$$

k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (hora^{-1}), q_t é a quantidade de 2,4-D adsorvida no tempo t (hora) e q_M é a quantidade máxima de 2,4-D adsorvida na saturação (mg g^{-1}). O valor da constante cinética k_1 foi obtida por meio do ajuste linear dos dados experimentais utilizando a Equação 23. Esse ajuste obtido foi avaliado por meio do parâmetro estatístico coeficiente de determinação (R^2).

2.7.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem geralmente é escrito de acordo com a Equação 24 no formato linear. [107-109].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_M^2} + \frac{1}{q_M} t \qquad \text{Equação 24}$$

K_2 é a constante de pseudo-segunda ordem (min mg^{-1}) e q_e é a quantidade de 2,4-D (mg g^{-1}) na saturação. O valor de k_2 foi calculado pela construção do gráfico t/q_t em função de t. O ajuste dos resultados experimentais segunda este modelo cinético foi avaliado por meio do parâmetro estatístico coeficiente de determinação (R^2).

2.8 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

2.8.1 Energia Livre de Gibbs

O processo de adsorção do 2,4-D nos CAs foi estudado utilizando o parâmetro termodinâmico variação de energia livre de Gibbs Padrão ($\Delta G°$) aplicada ao processo de adsorção [110,111]. Esse parâmetro foi avaliado com objetivo de estudar a espontaneidade do processo de adsorção e para determinar a natureza endotérmica

ou exotérmica da adsorção. A Equação 25 mostra a relação da variação da energia livre de Gibbs padrão com a constante de equilíbrio (K_e).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{q_e}{C_e} \qquad \text{Equação 25}$$

Na Equação 25, R é a constante universal dos gases (8,314 J mol^{-1} K^{-1}), T é a temperatura na escala absoluta (Kelvin) do processo de adsorção, K é a constante de equilíbrio da adsorção, que é dada pela razão entre q_e (quantidade de 2,4-D adsorvida (mg g^{-1})) e C_e (concentração (mg L^{-1}) do 2,4-D no equilíbrio).

2.8.2 Modelo de Elovich

O modelo de Elovich descreve o comportamento de quemisorção entre o adsorvente (carvão ativado) e o adsorvato (2,4-D) governado por interações intermoleculares [112]. Este modelo pode ser escrito de acordo com a Equação 24.

$$q_t = \frac{1}{b}\ln(ab) + \frac{t}{b}\ln(\mathrm{t}) \qquad \text{Equação 26}$$

O parâmetro a é a taxa de sorção inicial (mg g^{-1} min^{-1}) e b (mg g^{-1}) é a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação do modo de interação (quemisorção). Se a interação 2,4-D/CA obedece ao modelo de Elovich, então o comportamento cinético de interação será do tipo linear. Os valores das constantes: 1/b e (1/b)*ln(ab) foram obtidos por meio da construção do gráfico q_t versus ln(t). A constante 1/b representa o número de regiões (“sites”) disponíveis para adsorção. Enquanto que o termo (1/b)*ln(ab), indica a quantidade de material adsorvido quando ln(t) é igual a zero. O ajuste dos resultados experimentais segunda este modelo cinético foi avaliado por meio do parâmetro estatístico coeficiente de determinação (R^2).

2.8.3 Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris

O modelo de difusão intrapartícula foi proposto inicialmente por Weber e Morris e pode ser expresso de acordo com a Equação 27 [113].

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + C \qquad \text{Equação 27}$$

Os parâmetros k_P representa é a constante de difusão intrapartícula (mg g^{-1} $min^{1/2}$) e C é a espessura da camada de fronteira. Quanto maior o valor de C, maior será o

efeito da camada de fronteira. O valor de k_P foi obtido por meio do coeficiente angular do gráfico q_t em função de $t^{1/2}$, que pode indicar uma melhor adsorção pelo aumento entre a fronteira de interação 2,4-D/CA.

2.9 Modelagem Molecular Computacional

A MMC tem sido amplamente utilizada para a investigação, no nível molecular e termodinâmico, das interações que ocorrem entre diversos tipos de adsorventes e adsorvatos, incluindo a classe dos compostos herbicidas (em especial o glifosato) [114]. Nesse sentido, a MMC foi utilizada neste trabalho como ferramenta importante no estudo da interação intermolecular das moléculas herbicidas Glifosato e 2,4-D com os CAs produzidos. Para tal, foi utilizado o software gratuito GHEMICAL [115] para desenhar corretamente e otimizar o fragmento molecular correspondente à estrutura típica dos CAs e as moléculas herbicidas. Também foram utilizados aplicativos livres ("*freeware*") como o PyMOL (The PyMOL Molecular Graphics System, Version 2.0 Schrödinger, LLC), o AxPyMOL (The PyMOL Molecular Graphics Plugin for Power Point, Version 2.0 Schrödinger, LLC) e o Jmol para construir as moléculas e realizar as simulações de interações necessárias. Na etapa de otimização foram utilizados a mecânica molecular, o campo de forças TRIPOS 5.2 [116] e as otimizações semi empíricas pelo método de RM1 [1117] com auxílio do software MOPAC [118].

Dessa forma, foram realizadas simulações pelo método semi empírico; considerando quatro simulações de interação do Glifosato (Gliph) com os quatro principais sítios (R1 = Carboxila, R2 = Hidroxila, R3 = Lactona e R4 = Éter) [10] presentes num fragmento estrutural do tipo fulereno, considerado típico para os CAs, e as demais simulações com o herbicida 2,4-D (24D) nas mesmas condições.

A Equação 27 apresenta a proposta de interação intermolecular teórica entre uma molécula herbicida e um grupo funcional presente na estrutura dos CAs.

$$Herbicida + Grupo\ Funcional(R) \rightarrow Complexo \qquad \text{Equação 27}$$

Sendo assim, as simulações moleculares ficaram da seguinte forma para a interação do Glifosato e do 2,4-D com os grupos R dos CAs gerando os seguintes complexos:

- Glyph + R1 $\rightarrow$ Glyph–R1
- Glyph + R2 $\rightarrow$ Glyph–R2

- Glyph + R3 → Glyph–R3
- Glyph + R4 → Glyph–R4
- 24D + R1 → 24D–R1
- 24D + R2 → 24D–R2
- 24D + R3 → 24D–R3
- 24D + R4 → 24D–R4

Portanto, utilizando as simulações moleculares propostas com o auxílio das MMC foi possível calcular o valor teórico dos seguintes parâmetros: entalpia de adsorção, variação do momento de dipolo elétrico e níveis de energia dos orbitais (HOMO e LUMO) [118-120].

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

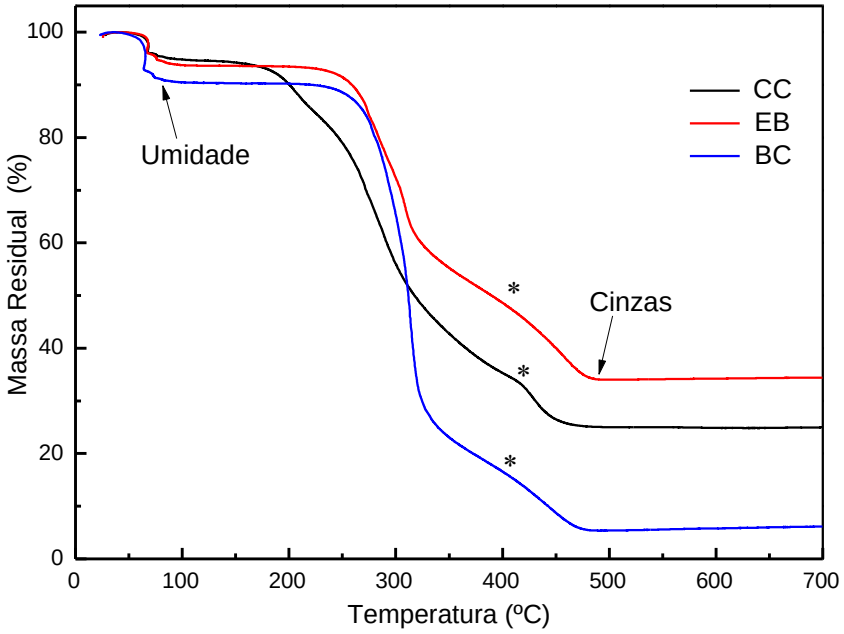
3.1 Caracterização dos resíduos de biomassa agrícola

Termogravimetria

As amostras de resíduos de biomassa agrícola BC, CC e EB foram submetidas à análise termogravimétrica e manteve-se as mesmas condições para todas as amostras. A Figura 24 mostra as curvas de TG em atmosfera inerte (argônio) das amostras de biomassa estudadas. O primeiro patamar do termograma foi atingido em torno de 100 ºC, devido à perda de umidade presente nas amostras. Já o segundo patamar ocorreu em torno de 300 a 400 ºC e correspondeu às perdas de celulose e de lignina presentes em todas as amostras avaliadas. Os perfis dessas curvas de TG refletem o comportamento típico de amostras de biomassa lignocelulósicas [90,93,96,121].

Esse resultado mostra que o EB possui 34,04% de teor de cinzas; o maior valor quando comparado com as demais biomassas. Em seguida, a CC apresentou 24,85% e o BC, 5,38%.

Figura 24. Termograma das amostras de biomassa em atmosfera de argônio.



Em termos estruturais, apesar de cada amostra de biomassa possuir quantidades diferentes de celulose e de lignina, as mesmas exibem um perfil de curva de TG semelhantes entre si e típicos de materiais lignocelulósicos [85]. O símbolo asterisco (*) que aparece no perfil de cada termograma identifica a oxidação da lignina presente na estrutura das amostras de biomassa [85]. Essa oxidação ocorreu na faixa de temperatura que varia de 300 a 500 ºC [85,90].

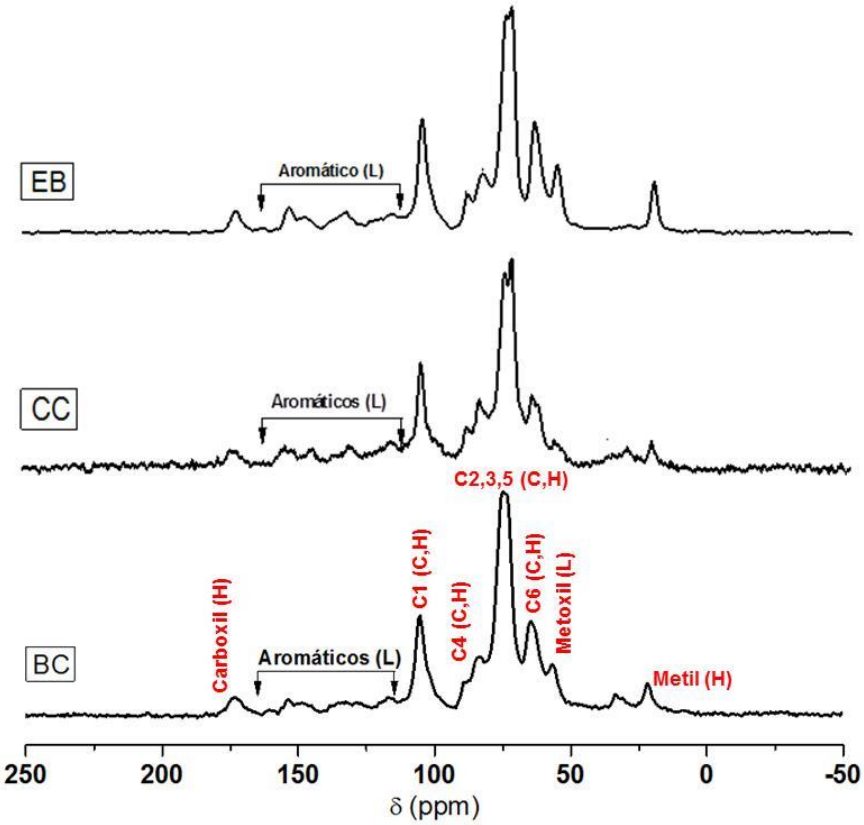
Ressonância Magnética Nuclear

A Figura 25 apresenta os espectros de RMN ^{13}C CP/MAS das amostras de BC, CC e EB. Os espectros dessas amostras são típicos de biomassa lignocelulósica e são bastante semelhantes entre si. Nesses espectros os sinais correspondentes aos carbonos presentes na celulose (C), na hemicelulose (H) e na lignina (L) são indicados. Os deslocamentos químicos relacionados com esses sinais são os seguintes: C1 a 105,3 ppm, C2,3,5 a 74,7 ppm, C4 a 83,9 e 89,3 ppm, C6 a 64,7 ppm e L a 62,0 ppm [122]. Esse resultado mostra a existência de seis tipos diferentes de carbono existentes na estrutura da celulose (Figura 25) [91,123].

Já os sinais que estão relacionados com a estrutura da hemicelulose são os 21,1 ppm (grupo metil) e 172,5 ppm (grupo carboxil) que, por sua vez, também contribuem para a região relacionada com a celulose [124]. Os sinais referentes aos deslocamentos químicos de C1; C2,3,5; C6 estão associados com as estruturas de celulose e de hemicelulose; enquanto que o sinal atribuído ao grupo metil está associado com a hemicelulose. Esses sinais estão presentes nas três amostras de biomassa investigadas neste trabalho.

Entretanto, a estrutura da lignina (L), observada a 56,3 ppm, possui o sinal mais intenso (atribuído ao grupo metoxil: $–O–CH_3$ e aos grupos aromáticos) na amostra do endocarpo do babaçu [91,121,123].

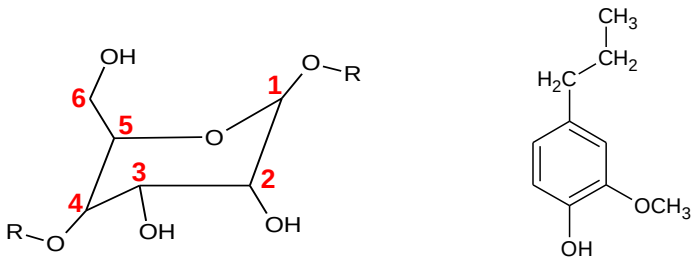
Figura 25. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS das amostras de BC, CC e EB.



Legenda: C, H e L indicam os picos associados com a celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente.

A Figura 26 apresenta as estruturas químicas do monômero de celulose com os átomos de carbono assinalados de 1 a 6 (A) e uma unidade guaiacil de lignina com cadeia lateral de carbonos (B).

Figura 26. Estruturas químicas: da celulose (A) e da lignina (B).



(A) (B)

Fonte: Freitas, J. C.C., Bonagamba, T. J., Emmerich, F. G. Carbon, v. 39, p. 535-545, 2001. [91]

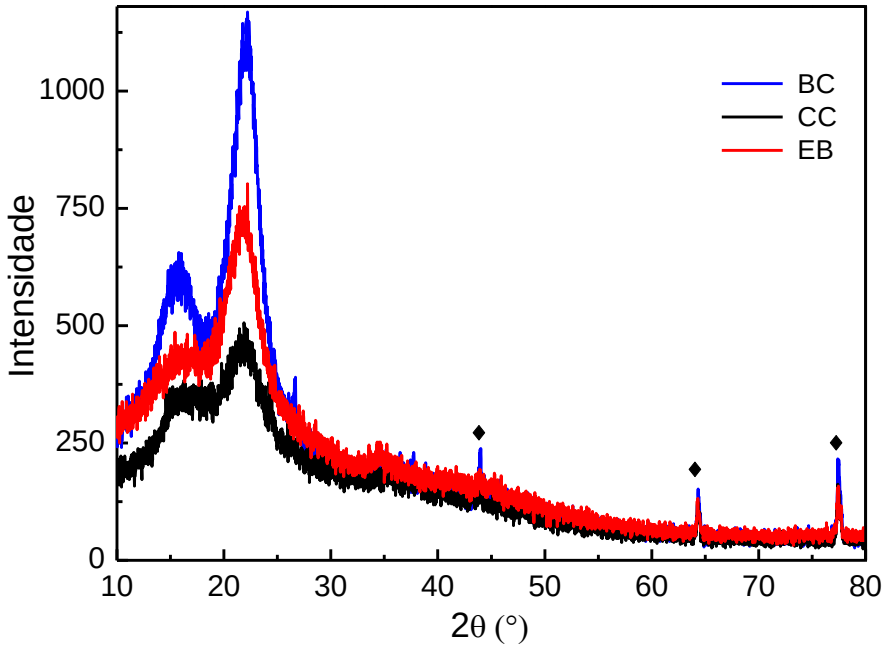
Difração de Raios-X

A Figura 27 apresenta os difratogramas de raios-x obtidos das amostras do BC, da CC e do EB. Esse resultado mostra que existe um pico bastante intenso de difração na posição angular 2θ de 15º e de 22,5º presente nas três amostras de biomassa. Esses ângulos de difração correspondem à estrutura microcristalina da celulose [85].

Entretanto, a amostra do BC apresentou picos com maior intensidade nessas posições angulares, seguida das amostras do EB e da CC. Isso significa que a estrutura da celulose presente na amostra do BC exibe uma conformação mais cristalina do que a celulose presente nas amostras do EB e da CC.

Convém ressaltar que nos difratogramas obtidos (Figura 27) os picos de difração correspondentes à estrutura da lignina presente nas amostras de biomassa não aparecem pelo fato da estrutura da lignina ser do tipo amorfa e não se apresentar com conformação cristalina.

Figura 27. Difratogramas das amostras de BC, CC e EB.



Os sinais assinalados com o símbolo (♦) nos difratogramas são referentes à difração do alumínio que corresponde ao material do porta-amostra.

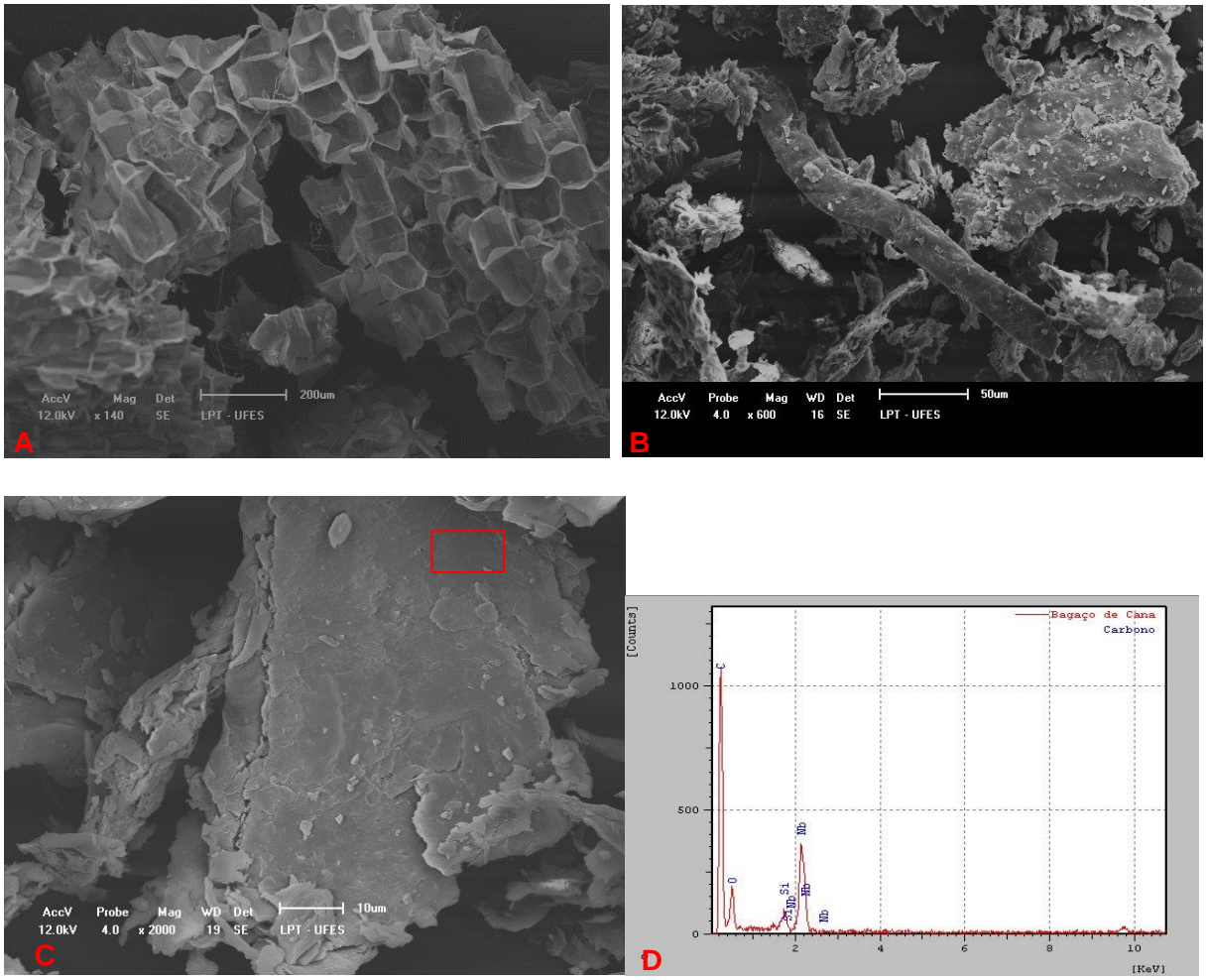
Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das imagens obtidas de MEV para as amostras de BC, CC e EB estão apresentados nas Figuras 32 a 34 com magnificações distintas com o objetivo de investigar a estrutura morfológica superficial desses precursores.

Bagaço da cana de açúcar

A Figura 28 apresenta um conjunto de imagens de MEV para a amostra do BC com magnificações distintas.

Figura 28. Imagens de MEV da amostra de BC.



A Figura 28A mostra a imagem do BC (parte mais fina) com 140 vezes de magnificação e uma estrutura bastante semelhante a uma “colmeia de abelhas”; e a Figura 28B com magnificação de 600 vezes apresenta uma fibra lisa (sem rugosidade) em destaque. Tais imagens correspondem a uma estrutura típica de materiais lignocelulósicos. A Figura 28C corresponde à imagem do BC com magnificação de 2000 vezes e é possível observar novamente uma estrutura longa e bastante lisa (sem

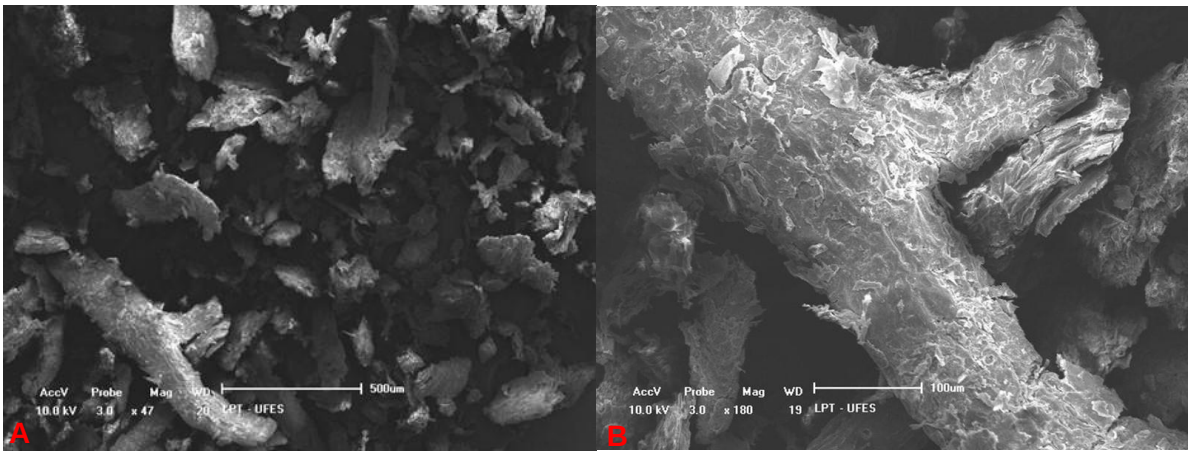
rugosidade), típica de material lignocelulósico. A Figura 28C mostra um retângulo em destaque no canto superior direito; que representa o local exato onde foi realizada uma medida de EDS com o objetivo de conhecer, qualitativamente, a composição química dessa amostra. A Figura 28D traz o resultado de EDS com um pico bastante intenso, em 0,10 keV, característico do elemento químico carbono presente no BC.

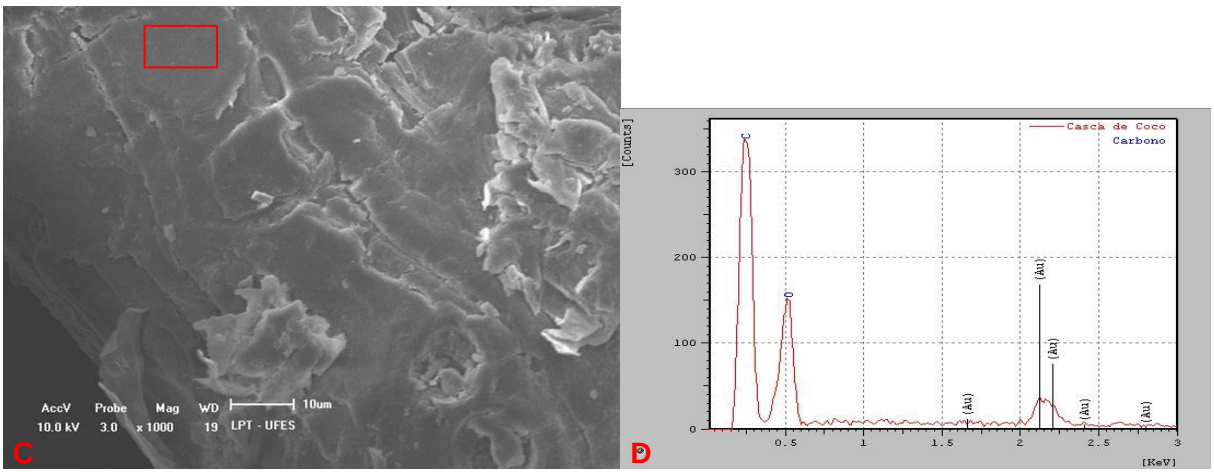
Outros picos aparecem no gráfico, como o pico atribuído ao oxigênio e ao silício. A existência de silício pode ser explicada em virtude da presença de óxido de silício (areia - SiO_2) proveniente do processo de colheita da cana de açúcar. O pico intenso próximo de 2,1 keV é atribuído ao elemento químico ouro (Au) cuja origem é do próprio processo de metalização da amostra do BC e não nióbio (Nb).

Casca do coco

As amostras de CC também foram analisadas por MEV-EDS com objetivo de estudar a estrutura morfológica superficial da CC. A Figura 29 apresenta um conjunto de imagens de MEV com diferentes magnificações de forma semelhante às do BC e uma análise de EDS.

Figura 29. Imagens de MEV da amostra de CC.





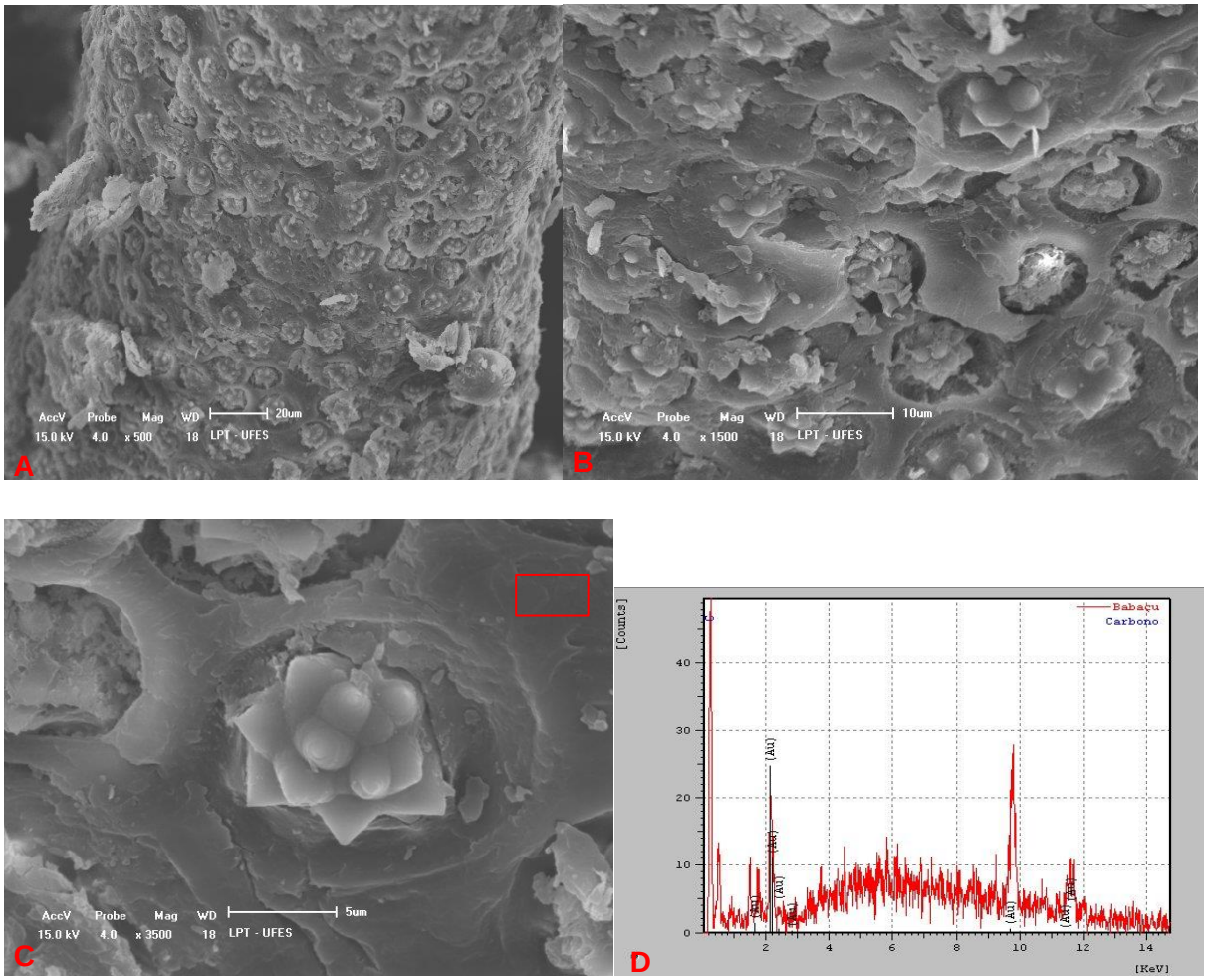
As Figuras 29A e 29B mostram as imagens de MEV da amostra de CC com magnificação iguais a 47 e 180 vezes, respectivamente. Nessas imagens é possível observar uma estrutura bem semelhante com o BC, ou seja, uma estrutura fibrosa e lisa (sem rugosidades). Já a Figura 29C mostra uma imagem da mesma amostra de CC, porém com magnificação de 1.000 vezes. Nessa imagem é possível observar a superfície lisa e com aspecto de “escamas” da CC devido à composição química da CC ser de origem lignocelulósica. Observa-se nessa figura um retângulo em destaque no canto superior esquerdo que marca a localização exata na CC escolhida para análise de EDS. A Figura 29D mostra o resultado da análise de EDS para a CC destacando novamente a presença dos picos atribuídos ao carbono, oxigênio e ouro.

Endocarpo do babaçu

As amostras de EB também analisadas por MEV-EDS com objetivo de investigar a morfologia da superfície desse material. A Figura 30 mostra um conjunto de imagens de MEV e uma análise de EDS. As Figuras 30A, 30B e 30C mostram a imagem de uma fibra de EB em destaque. Nessas imagens também é possível observar várias estruturas com formato pontiagudo, são as chamadas “rosetas de silício”; que de acordo com o próprio nome são formadas pelo elemento químico silício. A presença de considerável quantidade de silício (Si) nas amostras do EB é uma característica peculiar do babaçu que o difere das demais amostras de BC e CC estudadas até aqui.

Nessas imagens também é possível observar o formato fibroso desse material e a presença de placas lisas ao redor das rosetas. Essas placas lisas típicas de materiais lignocelulósicos e são atribuídas à lignina, celulose e hemicelulose.

Figura 30. Imagens de MEV da amostra de EB.

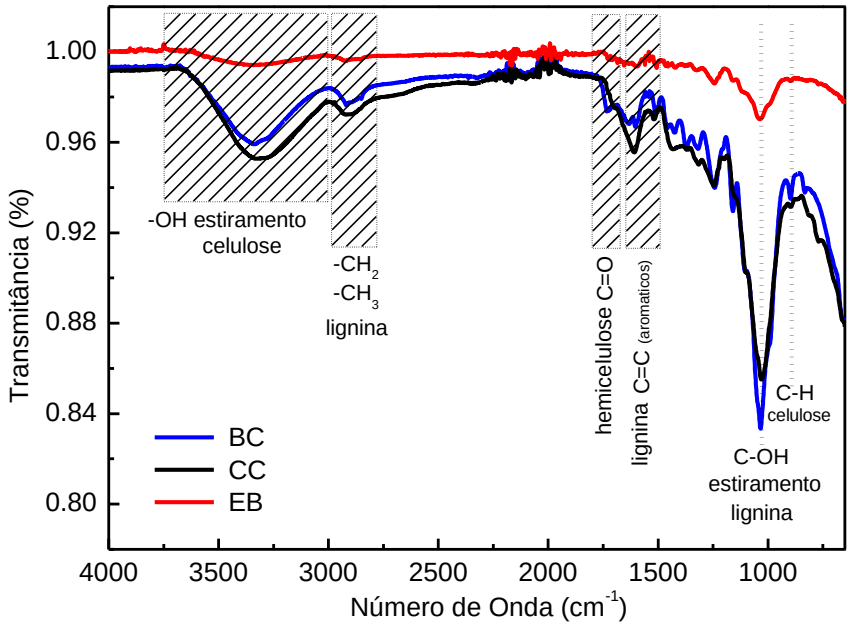


A Figura 30C possui um retângulo em destaque no canto superior direito da figura indicando o local exato da amostra escolhido para realização da análise de EDS. Já a Figura 30D apresenta o resultado da análise de EDS para o EB. O pico correspondente ao elemento carbono é bastante intenso em virtude do EB ser constituído basicamente por lignina, celulose e hemicelulose. Também é possível observar os picos atribuídos ao elemento ouro (Au) devido ao processo de metalização da amostra do EB.

Espectroscopia no Infravermelho

As amostras de BC, CC e EB foram analisadas por FT-IR com objetivo de identificar os principais grupos funcionais presentes nesses precursores.

Figura 31. Espectro de infravermelho das amostras de BC, CC e EB.



O resultado de infravermelho da Figura 31 mostra que os sinais de transmitância dos grupos químicos presentes das biomassas BC, CC e EB. Em termos de estrutura química as amostras de biomassa são bem parecidas e possuem praticamente os mesmos grupos. As bandas de estiramento das biomassas compreendidas entre 3.000 e 3.500 cm^{-1} é atribuída à presença do grupo hidroxila (OH) típico da molécula de celulose. De acordo com os resultados de FT-IR o BC e a CC possuem estruturas bem semelhantes e possuem picos intensos atribuídos à celulose. Entretanto, o EB exibe picos bem menos intensos para a molécula de celulose.

3.2 Síntese dos CAs

Os resultados da porcentagem de conversão (ou simplesmente rendimento, R%), dos precursores em CAs foram obtidos utilizando a Equação 12 para 3 repetições.

$$R(\%) = \frac{m_{CA}}{m_{prec}} \cdot 100 \qquad \text{Equação 12}$$

As variáveis m_{prec} e m_{CA} representam, respectivamente, a massa em grama (g), do precursor utilizado e do CA produzido. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos de rendimento e também os parâmetros estatísticos para 3 repetições.

Tabela 2. Rendimento de produção dos CAs

Amostra	Rendimento (%)	Média	Desvio-Padrão	Variância
CA_BC	22,34 23,76 21,68	**22,59%**	1,06	0,87
CA_CC	25,34 26,76 24,88	**25,66%**	0,98	0,80
CA_EB	27,71 29,21 27,27	**28,06%**	1,02	0,83

Os valores da Tabela 2 mostram que o Rendimento (R%) médio e as medidas de dispersão para três repetições. O Rendimento (%) médio de produção dos CAs CA_BC, CA_CC e CA_EB foram iguais a 25,59%, 25,66% e 28,06%, respectivamente. Apesar dos valores de rendimento terem sido próximos, o CA_EB foi o que apresentou maior rendimento de produção; seguido do CA_CC e do CA_BC. As medidas de dispersão calculadas mostram que a metodologia de carbonização/ativação física a 800 ºC numa única etapa proposta neste trabalho é considerada reprodutível.

Entretanto, é importante ressaltar que foram realizados diversos experimentos de síntese de CA e que nem sempre foi possível obter valores de rendimento próximos de uma média. Esse fato pode ser explicado em razão dos precursores (biomassas lignocelulósicas) serem materiais pouco densos. Sendo assim, durante o processo de síntese de CA dentro forno, o gás inerte ou mesmo o vapor de água podem gerar um aumento de pressão e fazer com que parte da amostra, mesmo dentro do porta-amostra de quartzo, seja lançada para fora do mesmo. Situações assim ocorreram inúmeras vezes e contribuíram negativamente para o rendimento de produção. Para contornar tal situação foram realizadas diversas repetições de síntese de CA obedecendo rigorosamente o mesmo procedimento para todos os precursores.

3.3 Caracterização dos CAs

3.3.1 Análise Textural

Área Superficial Específica

O processo de ativação física com vapor de água produziu CAs com área superficial específica (ASE) superior às amostras de biomassas carbonizadas (controle – sem ativação física). A Tabela 3 mostra os valores de ASE obtidos pelo modelo de BET.

Tabela 3. Resultado da ASE das amostras analisadas

Amostra	ASE ($m^2 g^{-1}$)	Amostra	ASE ($m^2 g^{-1}$)
CA_BC	547	C_BC	241
CA_CC	991	C_CC	44
CA_EB	1068	C_EB	330

Amostra	ASE ($m^2 g^{-1}$)
CA_BhC	573
CA_MK	921

Dentre as amostras dos CAs produzidos o CA_EB foi o que apresentou o maior valor de área superficial específica, 1068 $m^2 g^{-1}$; seguido do CA_CC com 991 $m^2 g^{-1}$ e do CA_BC com 547 $m^2 g^{-1}$. Os valores de ASE dos CAs foram todos superiores aos os valores das biomassas carbonizadas (controle). Esse resultado deixa claro que a presença do vapor de água durante a ativação física dos CAs foi essencial para o aumento a ASE dessas amostras. Isso significa que as amostras de CAs produzidos são mais porosas do que simplesmente as amostras carbonizadas.

Cabe ressaltar que os valores de ASE das amostras CA_CC e CA_EB foram superiores inclusive com relação ao valor do CA_BhC (comercial). O valor da ASE da amostra CA_EB inclusive, foi superior ao valor da ASE da amostra CA_MK que é um carvão ativado considerado como reagente padrão puro P.A ("*Para Análise*").

Entretanto, apesar do valor da ASE da amostra CA_BC ter sido de fato menor do que o valor de ASE para o CA_BhC, essa diferença mostrou ser relativamente pequena, da ordem de apenas 14% do valor da ASE do CA_BhC. Ou seja, baseado nesse valor pode-se inferir que o processo de produção de CA tendo como precursor o resíduo de biomassa da cana de açúcar, oferece um CA em termos de qualidade porosa, por assim dizer, tão bom quanto o CA comercial (CA_BhC). Essa mesma inferência também pode ser aplicada com relação às amostras CA_CC e CA_EB que, em termos de qualidade porosa, são superiores à amostra do CA comercial (CA_BhC).

Porém, os valores medidos da ASE do CA_BC e do CA_CC foram menores do que o valor medido da ASE do CA_MK.

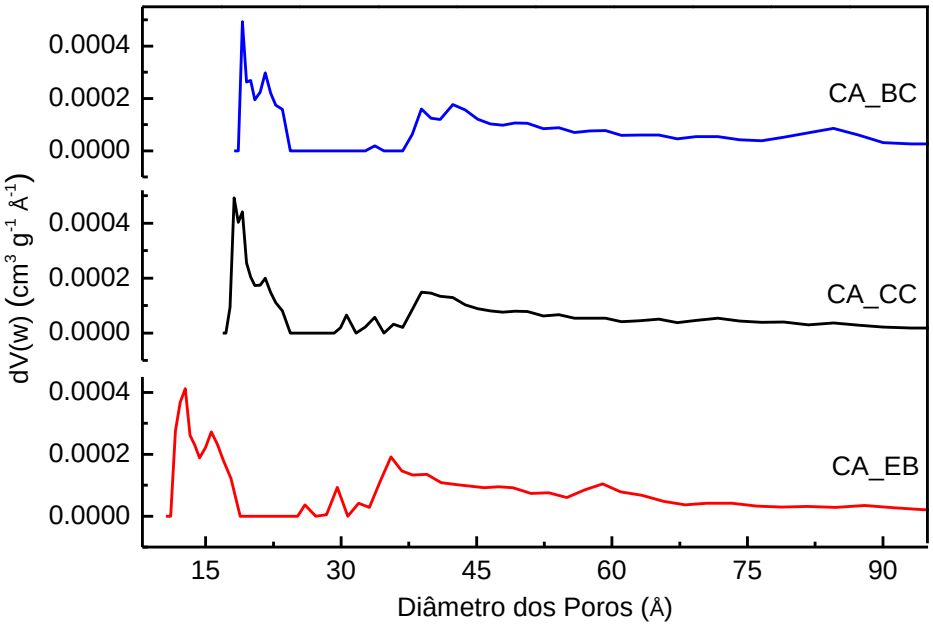
Os resultados de ASE obtidos mostram que os resíduos de biomassas agrícolas utilizados neste trabalho podem ser consideradas matérias-primas de grande valor econômico e ambiental quando se trata de produção de carvão ativado de modo sustentável e com elevada área superficial específica.

Distribuição de Poros

As distribuições de tamanho dos poros são obtidas de um conjunto de isotermas teóricas calculadas para modelos de poros com formato regular, que representam os espaços vazios dentro do carvão ativado real [43,62]. As definições IUPAC de faixas de tamanho de poro classificam os poros como microporos (diâmetro < 20 Å), mesoporos (20 Å < diâmetro < 500 Å) e macroporos (diâmetro > 500 Å) [60].

A Figura 32 mostra a distribuição de poros das amostras dos CAs preparados. De acordo este resultado, todas as amostras de CA produzidas neste trabalho são majoritariamente microporosas. Essas distribuições também apresentam algumas contribuições menores de mesoporos. As distribuições mostradas na Figura 37 são bastante semelhantes para todas as amostras de CAs. Isso indica que a metodologia de produção aqui descrita (carbonização/ativação física com vapor de água numa única etapa) levou ao desenvolvimento de uma rede microporosa com características comparáveis com os CAs produzidos a partir dos diferentes precursores avaliados.

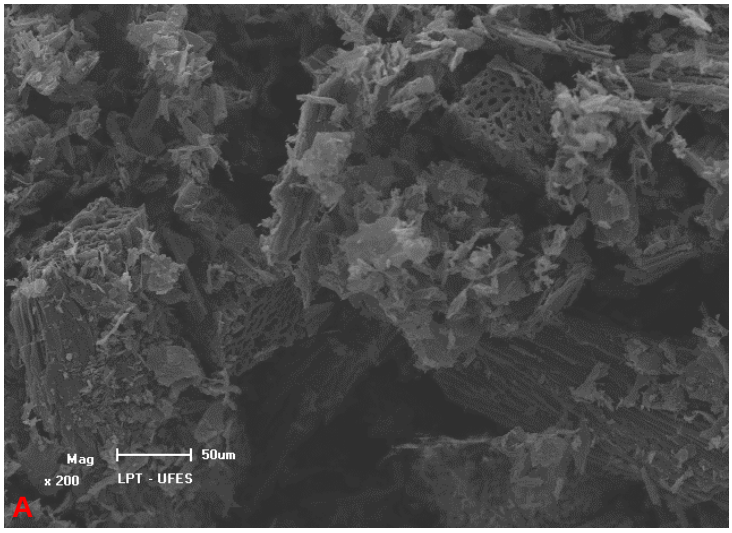
Figura 32. Distribuição de poros dos CAs preparados.

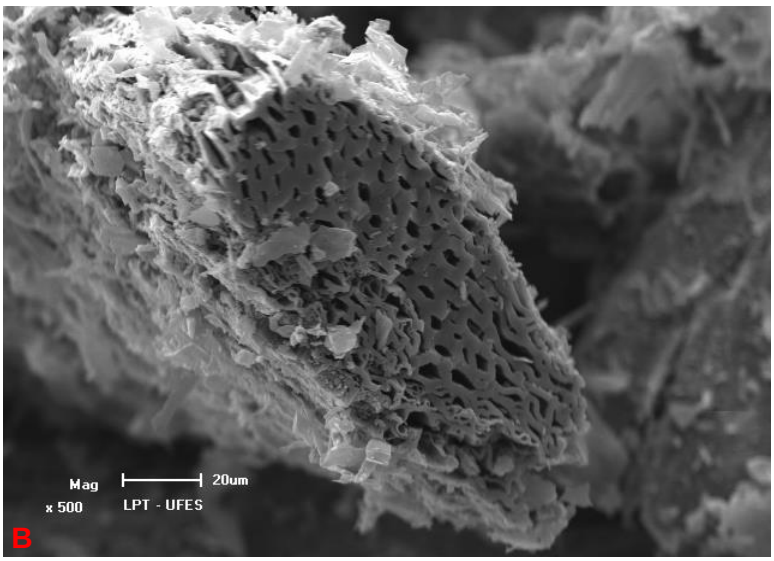


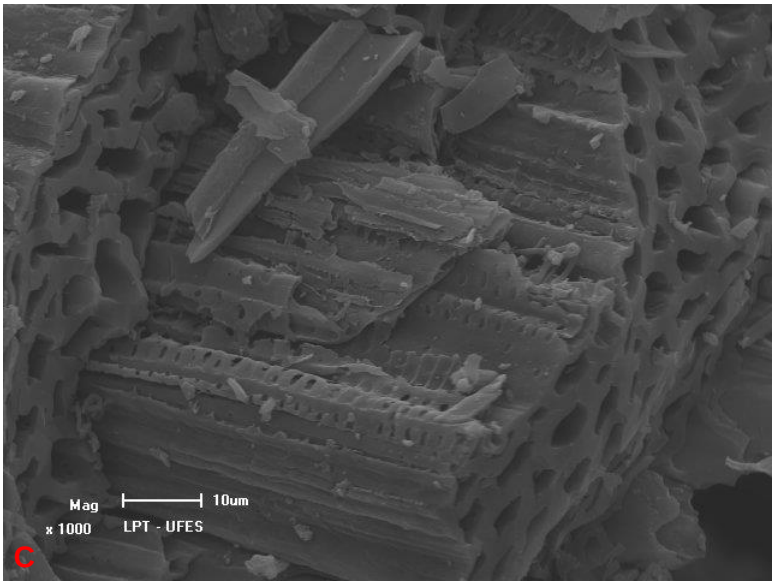
Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados de MEV foram obtidos para todas as amostras de CA produzidos com objetivo de investigar a estrutura superficial desses materiais. As Figuras 33 a 35 apresentam um conjunto de imagens de MEV.

Figura 33. Imagens de MEV da amostra de CA_BC.



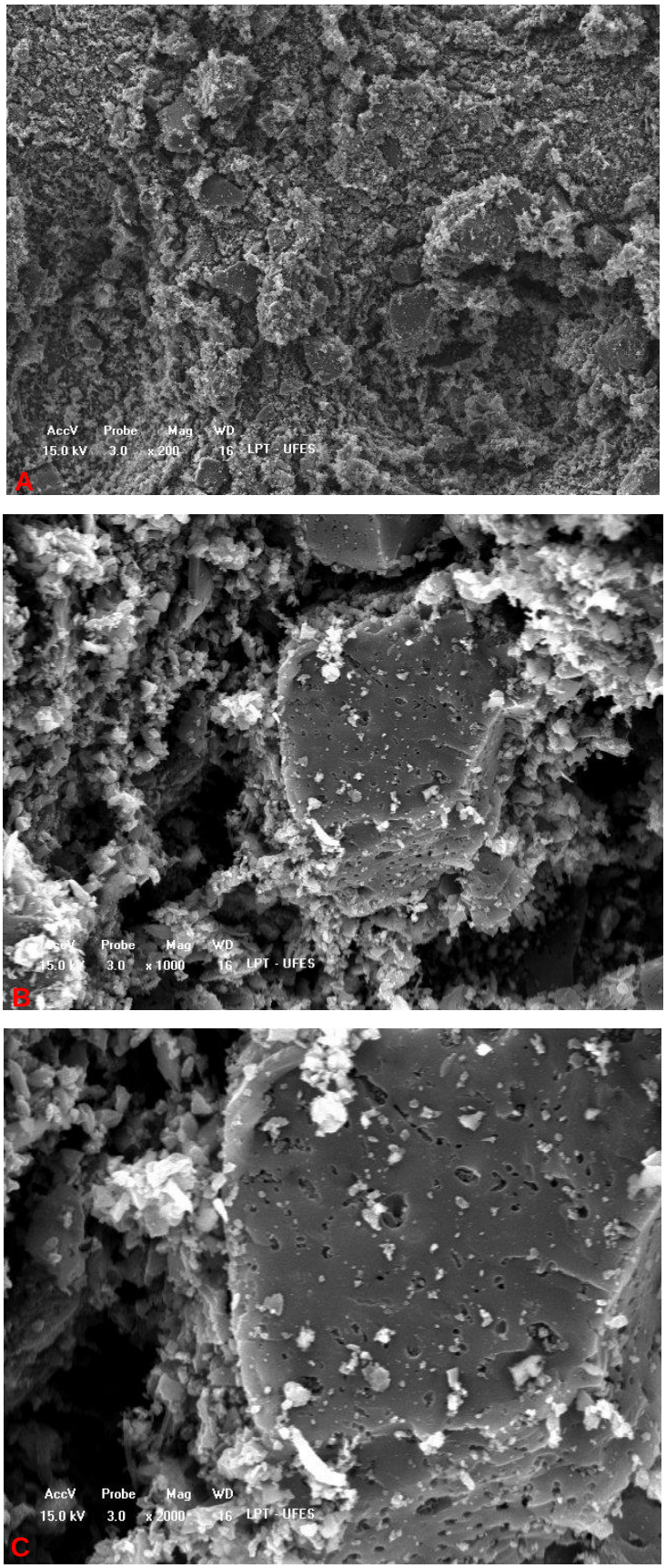




As Figuras 33A, 33B e 33C mostram as imagens de MEV obtidas com magnificações iguais a 200x, 500x e 1000x, respectivamente. As imagens mostram que a superfície desse material foi completamente modificada pelo processo de ativação. É possível observar a presença de rugosidade ao longo de toda superfície do material incluindo fraturas, deformidades e buracos. Foi utilizada magnificação de 200 vezes para mostrar, de modo mais amplo, que os buracos e irregularidades na superfície desse CA não se encontram em apenas um único ponto isolado da amostra, e sim em toda amostra.

Na Figura 33C, com maior ampliação, é possível verificar que aquela estrutura mais regular e lisa típica de um precursor lignocelulósico, no caso o BC, foi completamente perdida dando lugar a um novo tipo de estrutura superficial.

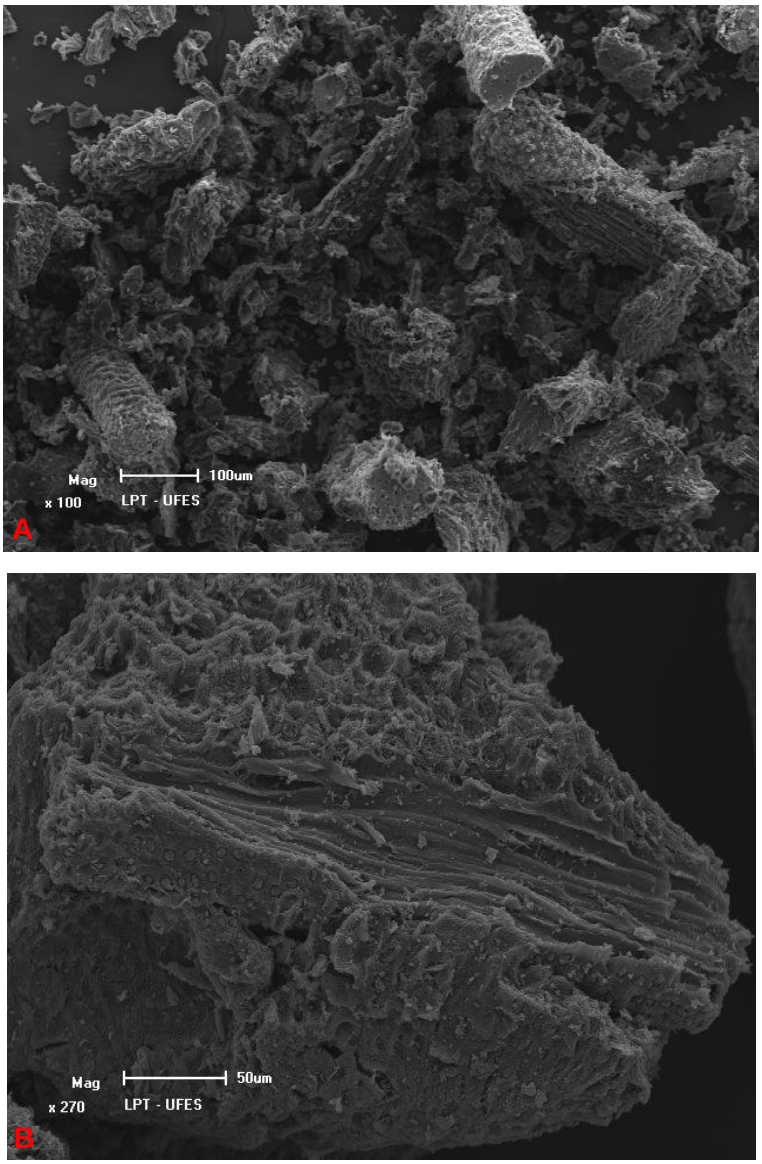
Figura 34. Imagens de MEV da amostra de CA_CC.

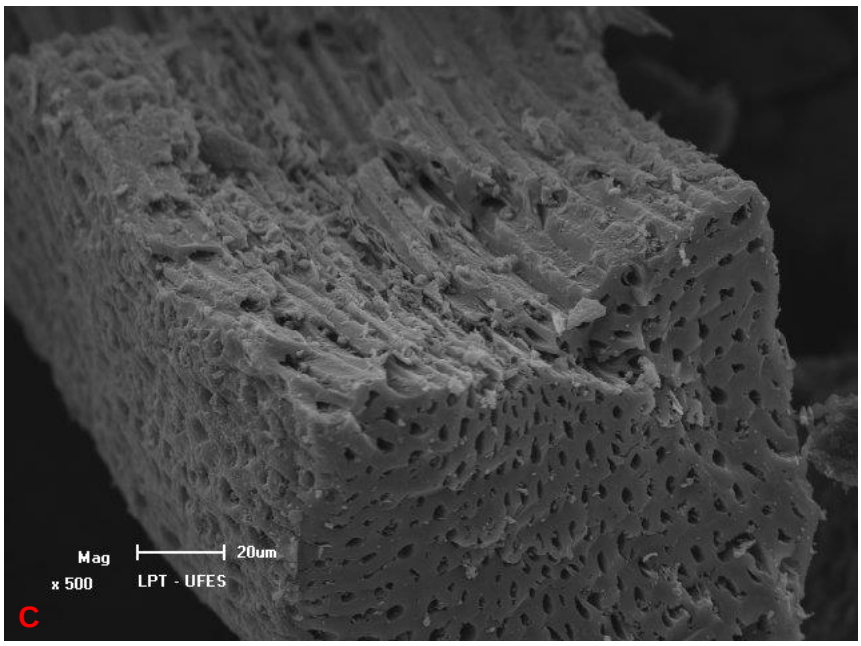


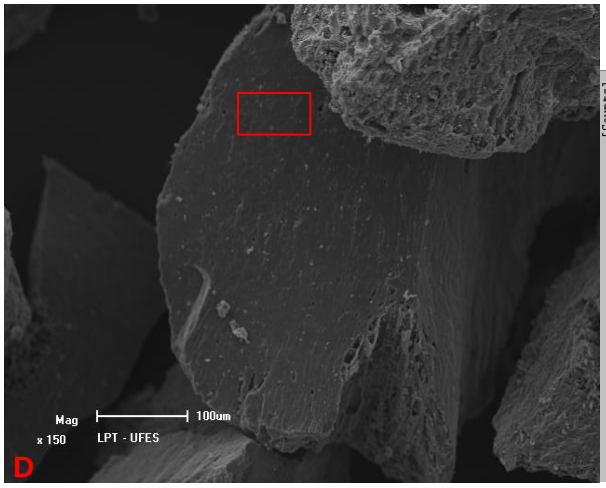
As Figuras 34A, B e C mostram as imagens de MEV obtidas com magnificações iguais a 200x, 1000x e 2000x, respectivamente. As imagens mostram claramente que a superfície fibrosa e lisa do precursor, neste caso a CC, foi completamente alterada pelo processo de ativação. É possível observar a presença de irregularidades e buracos ao longo de toda superfície do material além de fraturas e deformidades. Novamente foi utilizada magnificação de 200 vezes para mostrar, de modo mais amplo, que a amostra CA_CC possui buracos e irregularidades em toda superfície, e não em apenas um único ponto isolado da amostra.

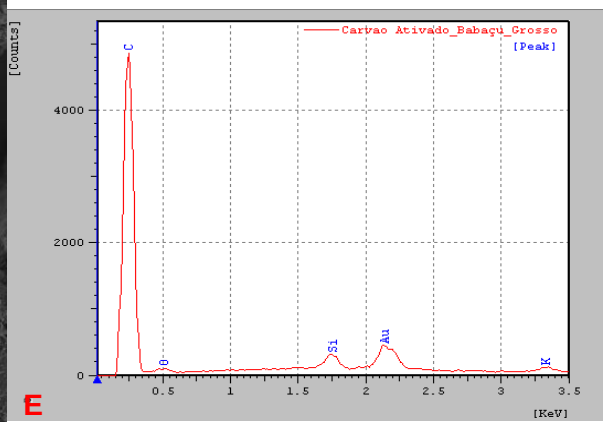
Na Figura 34C, com maior ampliação, é possível verificar, de forma semelhante para a amostra CA_BC, que aquela estrutura mais regular e com camadas lisas típicas de um precursor lignocelulósico, no caso a CC, foi completamente perdida dando lugar a um novo tipo de estrutura superficial.

Figura 35. Imagens de MEV da amostra de CA_EB.









As Figuras 35A a 35D mostram as imagens de MEV obtidas com magnificações iguais a 100x, 270x, 500x e 150x, respectivamente. As imagens mostram que a superfície desse precursor foi completamente modificada pelo processo de ativação. É possível observar a presença de rugosidade e muitas reentrâncias ao longo de toda superfície do material incluindo fraturas, deformidades e buracos. Foi utilizada magnificação de 100 vezes para mostrar, de modo mais amplo, que os buracos e irregularidades na superfície desse CA não se encontram em apenas um único ponto isolado da amostra, e sim em toda amostra.

Na Figura 35C, com maior ampliação, é possível verificar que aquela estrutura mais regular e lisa típica de um precursor lignocelulósico, no caso o EB, foi completamente perdida dando lugar a um novo tipo de estrutura superficial.

A Figura 35D mostra uma imagem de MEV com magnificação de 150 vezes de um fragmento de CA de babaçu. Nessa figura é possível observar um retângulo em destaque no canto superior direito da figura utilizado para selecionar o local exato em que a análise de EDS foi realizada. A Figura 35E apresenta o resultado da análise de EDS da amostra CA_EB contendo um pico bastante intenso que representa a presença do elemento carbono e oxigênio; além dos picos atribuídos ao silício (típico da biomassa de babaçu) e de ouro, por conta do processo de atomização da amostra.

No processo de ativação física com vapor de água em alta temperatura, as moléculas de água penetram na estrutura da biomassa e oxida moléculas fibrosas como a celulose, a hemicelulose e a lignina.

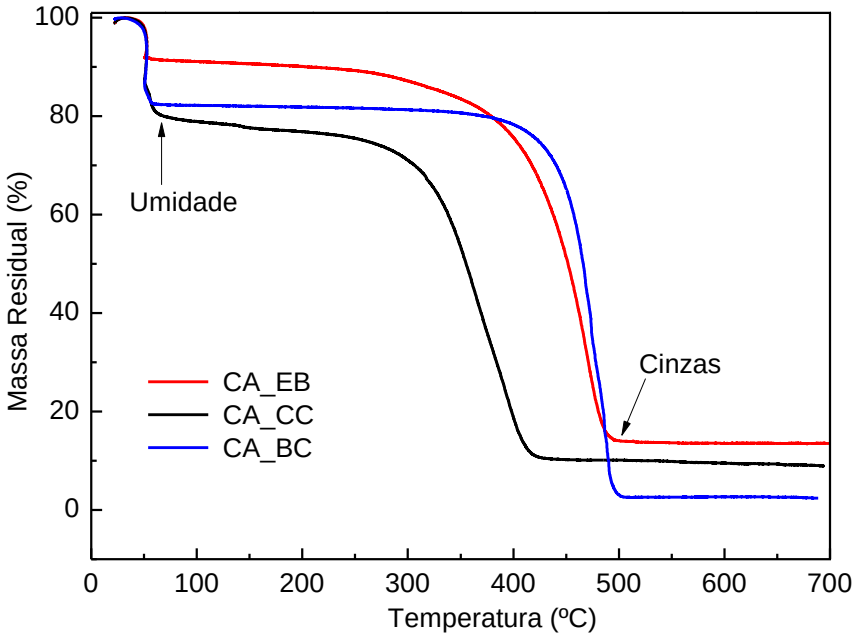
Portanto, as imagens de MEV das amostras de CAs produzidas mostram que o contato do precursor lignocelulósico com vapor de água durante a etapa única de carbonização/ativação física foi o responsável pela mudança estrutural e morfológica dos precursores.

3.3.2 Análise Térmica e Elementar

Termogravimetria

As análises de termogravimetria foram realizadas para todas as amostras de CAs produzidas e nas mesmas condições. A Figura 36 apresenta uma análise termogravimétrica dos CAs. Nesse gráfico a primeira queda que aparece no termograma é atribuída à umidade presente nas amostras de CA avaliadas. A amostra CA_CC apresentou o maior teor de umidade; enquanto que a CA_BC apresentou o menor teor de umidade. Já a amostra CA_EB apresentou valor intermediário de umidade. Entretanto, em termos de teor de cinzas, as amostras CA_BC, CA_CC e CA_EB apresentaram valores iguais a 13,51%, 9,06% e 2,45%, respectivamente. O teor de cinzas de uma amostra de CA representa a quantidade, em massa, que permaneceu constante sem sofrer queima após o processo de oxidação.

Figura 36. Termograma das amostras de CA produzidos.



Teor de Oxigênio

As amostras de CAs produzidas foram submetidas à análise do teor de oxigênio como e comparadas com as amostras de biomassa carbonizada. A Tabela 4 mostra o teor médio, % em massa, de oxigênio para três repetições presente em cada amostra de CA e de biomassa Carbonizada produzidas.

Tabela 4. Teor de oxigênio nas amostras de CA e de Carbonizadas.

Amostra	Teor Oxigênio (%)	Média (%)	Amostra	Teor Oxigênio (%)	Média (%)
CA_BC	9,376 6,742 8,631	**8,249**	**C_BC**	8,053 6,867 6,788	**7,236**
CA_CC	14,65 13,63 13,19	**13,82**	**C_CC**	10,62 10,14 9,376	**10,04**
CA_EB	3,057 3,207 3,082	**3,115**	**C_EB**	4,352 4,356 4,677	**4,521**

O teor médio de oxigênio para as amostras CA_BC, CA_CC e CA_EB foram iguais a 8,25%, 13,82% e 3,12%, respectivamente. E o teor de oxigênio para as amostras C_BC, C_CC e C_EB foram iguais a 7,24%, 10,04% e 4,52%, respectivamente.

Das amostras de CAs analisadas, a amostra CA_CC foi a que mais recebeu oxigênio durante o processo de ativação física com vapor de água seguida das amostras CA_BC e CA_EB. Esse resultado mostra que houve de fato incorporação de oxigênio, proveniente do vapor de água (agente ativante), nas amostras de CAs quando comparadas com as amostras carbonizadas dos mesmos precursores.

Entretanto, essa tendência geral não foi observada para o CA_EB. Essa amostra de CA apresentou teor de oxigênio médio igual a 3,12%. Enquanto que a Carbonizada apresentou, em média, 4,52% de teor de oxigênio. Esse resultado pode ser explicado em função da dificuldade que o precursor endocarpo do babaçu possui de assimilar o oxigênio proveniente da água durante a ativação física e também pelo elevado teor de silício, que é típico dessa amostra [38].

3.3.3 Análise Estrutural

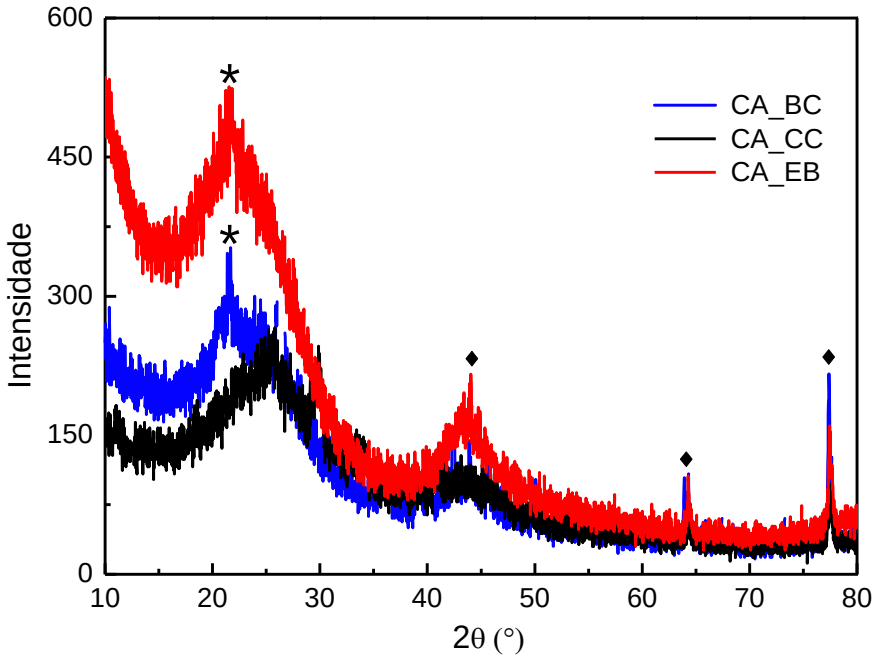
Difração de raios-X

A Figura 37 mostra os padrões nos difratogramas registrados para as amostras de CAs preparados. Os resultados de DRX também confirmaram a conversão completa da estrutura lignocelulósica nos precursores para uma estrutura turbostrática nos CAs.

Em geral, os difratogramas dos CAs foram semelhantes entre si, mostrando a ocorrência de picos amplos em torno de 25º e 42º associados à estrutura de carbono turbostrático [125]. Como antes, os demais picos de difração marcados com um símbolo de asterisco nos padrões de DRX da Figura 42 são devidos ao material do porta-amostras (alumínio).

Entretanto, nos padrões de difração das amostras CA_BC e CA_EB, foi identificado um ângulo de difração 2θ em 21,5º assinalado com o símbolo ($*$), que corresponde à presença de quartzo (óxido de silício – SiO_2 / Ficha PDF: 89-8936). Na amostra de CA_BC esse tipo de material surge em virtude da colheita da cana de açúcar ou durante algum tipo de beneficiamento na usina.

Figura 37. Difratogramas das amostras de CAs.



Legenda: (♦) picos de difração atribuídos ao alumínio, material do porta amostra.

(∗) picos de difração atribuídos ao quartzo (SiO_2) – Ficha PDF 89-8936.

Ressonância Magnética Nuclear

Durante o processo de carbonização/ativação física numa única etapa, a estrutura lignocelulósica dos precursores de RBA é progressivamente decomposta, com a liberação de compostos voláteis; os átomos de carbono são então rearranjados em uma estrutura turbostrática, formada principalmente por camadas de átomos de carbono híbridos sp2 aromáticos [63]. Este processo pode ser bem seguido por espectroscopia de RMN 13C no estado sólido [39]. As Figuras 39 a 41 mostram os espectros de RMN das amostras de RBAs e as correspondentes amostras Carbonizadas e os CAs.

Os espectros das biomassas (precursores) exibem os sinais esperados para materiais lignocelulósicos típicos, com contribuições dos grupos químicos presentes na celulose (C), hemicelulose (H) e lignina (L); estas contribuições são indicadas pelas atribuições de pico nas Figuras 39 a 41, que mostra as unidades moleculares básicas correspondentes de celulose e lignina de acordo com a Figura 43 [9,91,123,126].

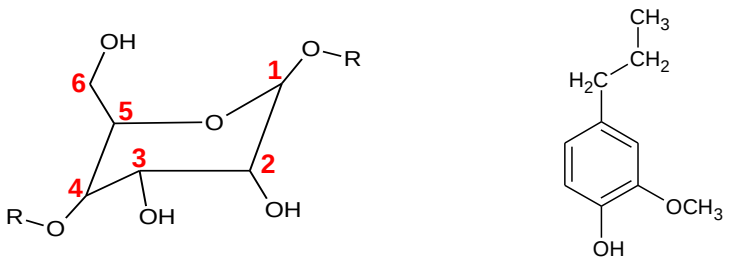
Sendo assim, utilizando as estruturas moleculares apresentadas na Figura 38 e adotando a terminologia comum usada para identificar átomos de carbono na estrutura da unidade de repetição de anidroglucose [123], os principais picos

atribuídos à celulose (e também comuns a muitos tipos de hemicelulose) nos espectros de RMN foram : C1 a 105,3 ppm, C2,3,5 a 74,7 ppm, C4 a 83,9 e 89,3 ppm e C6 a 64,7 ppm. Grupos de acetato em hemicelulose foram identificados em 21,7 ppm para metil e 173,6 ppm para grupos carboxila. Por outro lado, os sinais mais significativos devidos à lignina incluem um pronunciado pico a 56,2 ppm (atribuído a grupos metoxil) e vários picos amplos na região espectral associados a porções aromáticas [123].

Os espectros das amostras carbonizadas e dos CAs foram completamente diferentes dos espectros obtidos para os precursores lignocelulósicos, sendo caracterizados por um intenso e largo sinal de ressonância aromática com um máximo de 122 ppm. Outras contribuições menores devido à presença de carbonos aromáticos oxigenados e a grupos alifáticos residuais também foram observadas, como indicado nas Figuras 39 a 41 [127]. Estes resultados indicam a presença de cadeias alquílicas formadas após a degradação térmica dos componentes lignocelulósicos dos RBAs; essas cadeias são incorporadas na estrutura predominantemente aromática dos materiais carbonizados e ativados, provavelmente formando um sistema de ligações cruzadas dentro da estrutura de carvão turbostrático [91,121,123].

A Figura 43 mostra a estrutura química típica de um monômero de celulose com os átomos de carbono assinalados de 1 a 6 (A) e uma unidade guaiacil de lignina com cadeia lateral de carbonos (B).

Figura 38. Estrutura típica monomérica de celulose (A) e uma unidade de lignina (B).



(A) (B)

Fonte: Freitas, J. C.C., Bonagamba, T. J., Emmerich, F. G. Carbon, v. 39, p. 535-545, 2001. [91]

Figura 39. Espectros de RMN ^{13}C das amostras: biomassa BC, carbonizada e ativada.

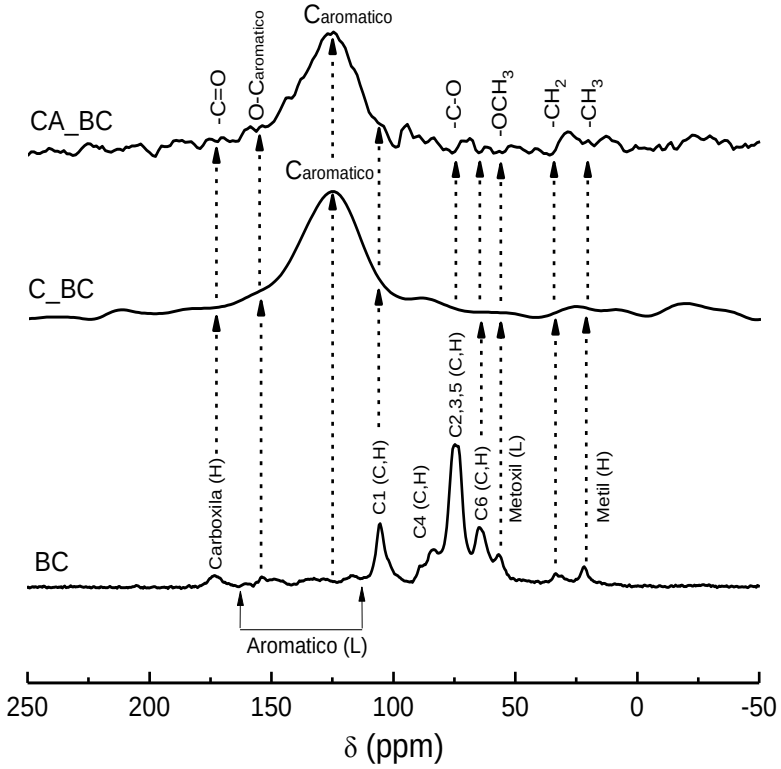


Figura 40. Espectros de RMN ^{13}C das amostras: biomassa, carbonizada e ativada para CC.

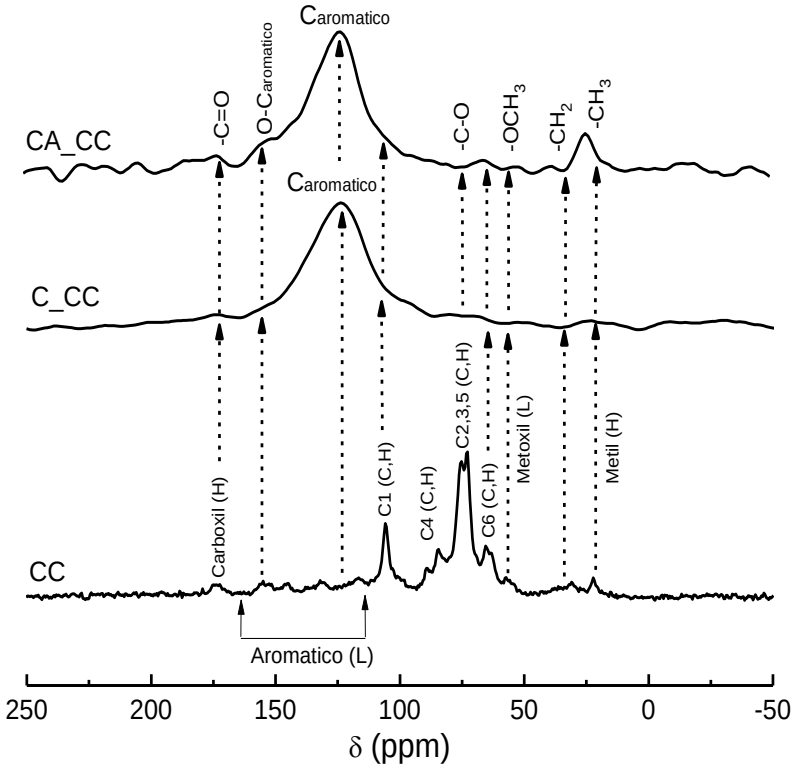
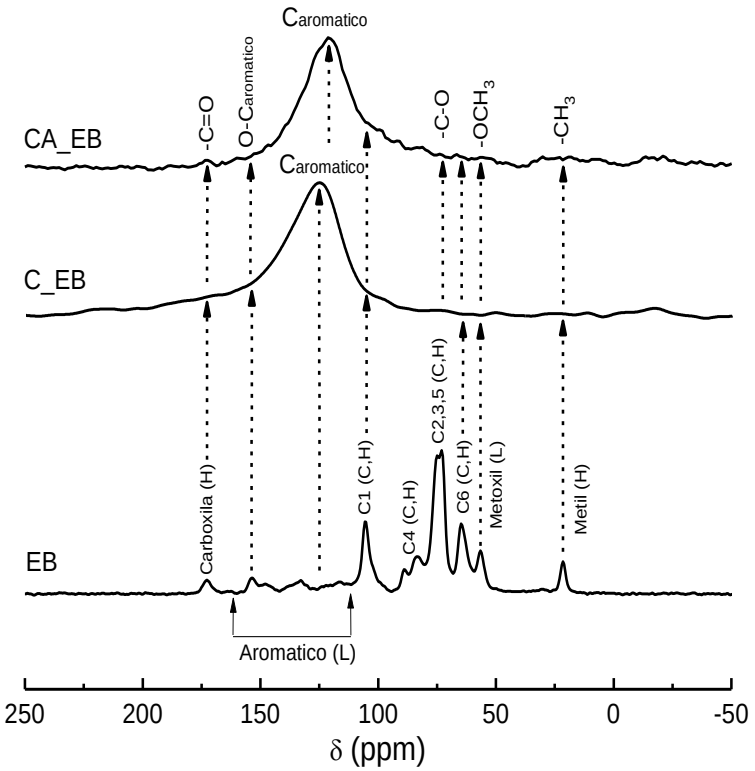


Figura 41. Espectros de RMN ^{13}C das amostras: biomassa, carbonizada e ativada para EB.

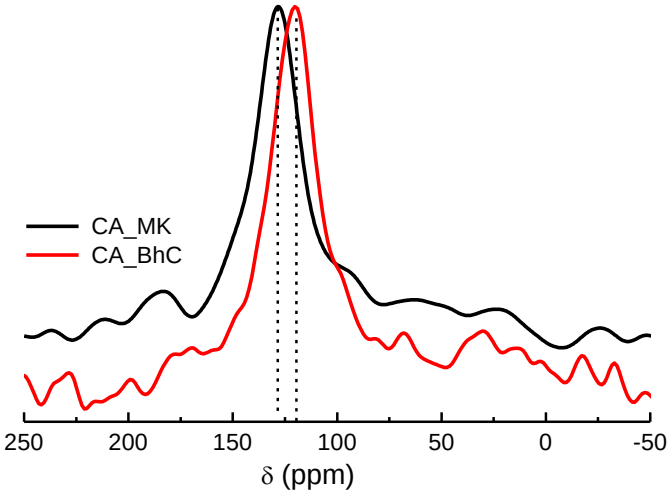


Uma ligeira variação no desvio químico do pico aromático principal foi observada nos espectros de ^{13}C RMN dos CAs preparados: 121,2 ppm (CA_EB), 122,4 ppm (CA_CS), 124,8 ppm (CA_SB). Como discutido anteriormente em estudos que lidam com materiais de carbono tratados com calor, o deslocamento exato deste pico é determinado pelas características estruturais do arranjo turbostrático de átomos de carbono hibridizados sp^2 nas camadas do tipo grafeno do material, sendo especialmente afetado pela média tamanho lateral dessas camadas [91]. Os resultados de RMN apresentaram evidências de que o procedimento de carbonização/ativação numa única etapa foi bastante eficaz na conversão da estrutura lignocelulósica dos diferentes RBAs num carvão ativado (biocarvão) composto de grandes domínios aromáticos e contendo alguns grupos alifáticos residuais.

Espectros semelhantes aos mostrados nas Figuras 39 a 41 dos CAs produzidos foram também obtidos para dois CAs comerciais analisados neste trabalho: amostras de CAs produzidos pelas empresas Bahia Carbon (CA_BhC) e MERCK® (CA_MK) conforme mostra a Figura 42.

Os deslocamentos químicos referentes aos sinais ressonantes são próximos dos sinais verificados nas amostras dos CAs produzidos. Os valores desses sinais obtidos foram iguais a 120,3 ppm para a amostra CA_BhC e 128,9 ppm para a amostra CA_MK.

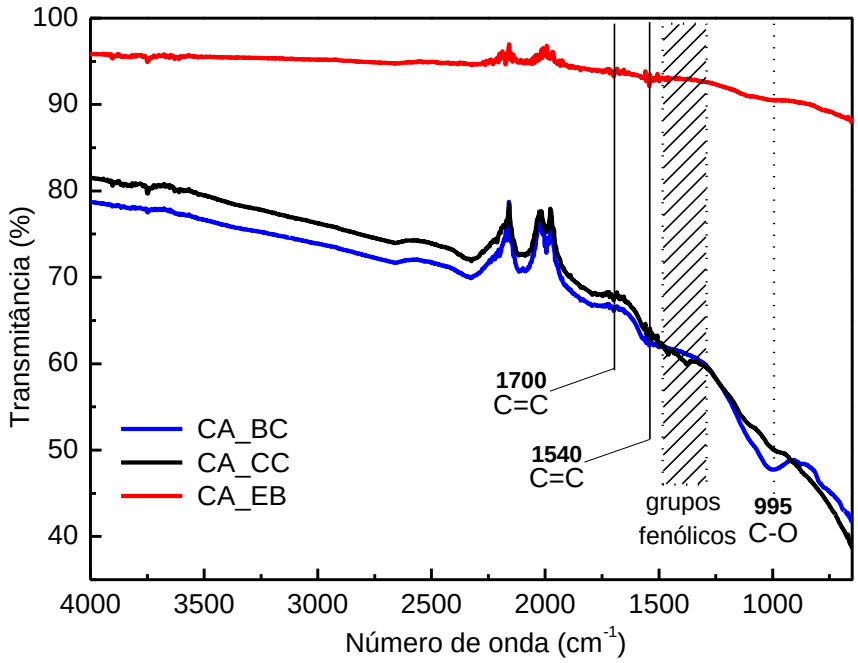
Figura 42. Espectros de ^{13}C RMN das amostras de CAs comerciais.



Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 43 mostra que os espectros das amostras de CAs são bastante semelhantes entre si e possuem picos na região compreendida entre 1500 e 2000 cm^{-1} que é atribuída a carbonos insaturados do tipo C=C (carbonos híbridos do tipo sp^2). Tais carbonos presentes nas amostras de CAs são tipicamente aromáticos. Foi observado também pequenas vibrações relacionadas com os grupos fenólicos e C–O na região compreendida entre próxima de 1000 e 1500 cm^{-1} [128].

Figura 43. Espectro de FT-IR das amostras de CA.



Os resultados de infravermelho confirmaram os resultados observados nos espectros de RMN ^{13}C. Ou seja, o processo de carbonização/ativação física com vapor de água a 800 ºC alterou completamente a estrutura química dos precursores.

Isso quer dizer que antes da síntese há predominância de moléculas do tipo celulose, hemicelulose e lignina; mas, que depois do processo, passaram a existir apenas moléculas contendo átomos de carbono do tipo aromático (estrutura turbostrática), como era de se esperar para materiais carbonosos porosos [128].

3.4 ADSORÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D

3.4.1 Remoção do 2,4-D

A concentração inicial do 2,4-D representa a força motriz que governa a transferência de massa do herbicida proveniente do seio da solução em direção aos sítios de interação presentes na superfície do CA. A influência da concentração inicial de herbicida (C_0) sobre o processo de adsorção nos CAs foi estudada considerando as seguintes concentrações iniciais de 2,4-D: 5, 10, 25, 50, 100, 150, 200 e 250 mg L^{-1}.

A Figura 44 mostra a eficiência de remoção de 2,4-D da fase aquosa em função da concentração inicial do mesmo. Esse resultado mostra que à medida que a concentração de 2,4-D aumentou, a eficiência de remoção diminuiu exponencialmente para todas as amostras de CAs avaliados na mesma quantidade de 10 mg de carvão adicionado ao sistema.

A concentração inicial de 5 mg L^{-1} de 2,4-D foi o resultado de máxima eficiência obtida na remoção do 2,4-D para todas as amostras de CA utilizadas. Os valores de porcentagem de remoção (%) de 2,4-D para as amostras CA_BC, CA_CC e CA_EB foram iguais a 94,8%, 97,4% e 99,7%, respectivamente. Na concentração inicial maior de 2,4-D (250 mg L^{-1}) os valores de remoção para as amostras CA_BC, CA_CC e CA_EB foram iguais a 22,7%, 31,6% e 33,4%, respectivamente.

As curvas de eficiência de remoção de 2,4-D da Figura 44 mostram claramente uma diferença de eficiência na remoção do herbicida. Esse resultado da Figura 49 mostra que a ordem decrescente de eficiência de remoção do 2,4-D em toda faixa de concentração inicial do herbicida foi: CA_EB > CA_CC > CA_BC.

Essa ordem de remoção do 2,4-D está relacionada com a porosidade (área superficial específica obtida pelo método BET - S_{BET}) de cada amostra de CA. Dessa forma, a amostra de CA que atingiu a maior eficiência de remoção do 2,4-D da fase aquosa é a que possui a maior porosidade (S_{BET}), no caso, a amostra CA_EB. A amostra CA_BC desempenhou a menor eficiência de remoção de 2,4-D por possuir o menor porosidade (S_{BET}).

A Tabela 5 mostra os resultados da eficiência de remoção do 2,4-D e a porosidade de cada amostra de CA.

Figura 44. Quantidade de 2,4-D removida da fase aquosa com os CAs preparados.

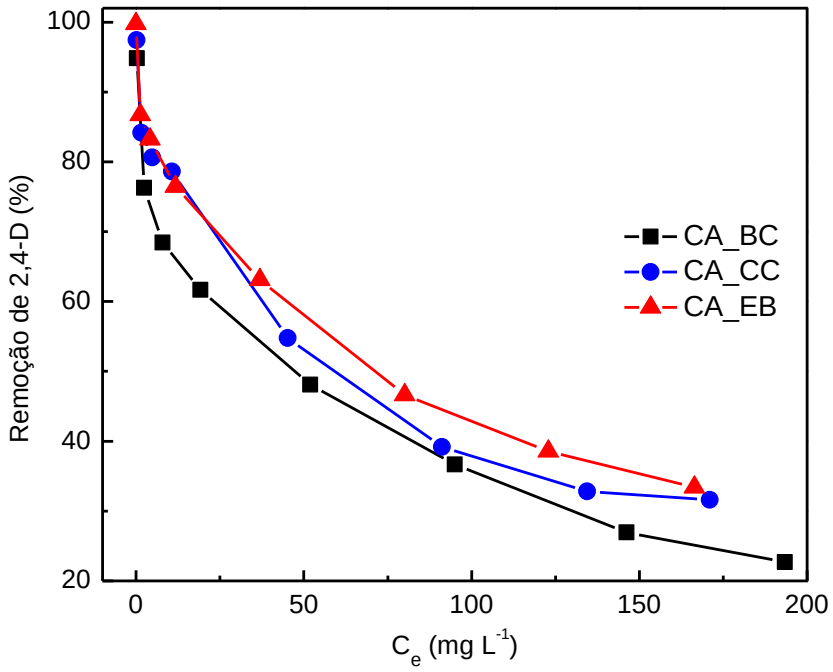


Tabela 5. Eficiência de remoção do 2,4-D e a porosidade de cada CA.

Amostra	Remoção máxima de 2,4-D	Remoção mínima de 2,4-D	S_{BET} (m^2 g^{-1})
CA_BC	94,8%	22,7%	547
CA_CC	97,4%	31,6%	991
CA_EB	99,7%	33,4%	1068

3.4.2 Modelo das isotermas de Langmuir e de Freundlich

As isotermas de adsorção do 2,4-D nos CAs preparados são apresentadas nas Figuras 45 e 46. Os resultados de adsorção no equilíbrio foram ajustados de acordo com os modelos de Langmuir (Figura 45) e Freundlich (Figura 46).

Figura 45. Isotermas de Langmuir para a adsorção do 2,4-D nos CAs.

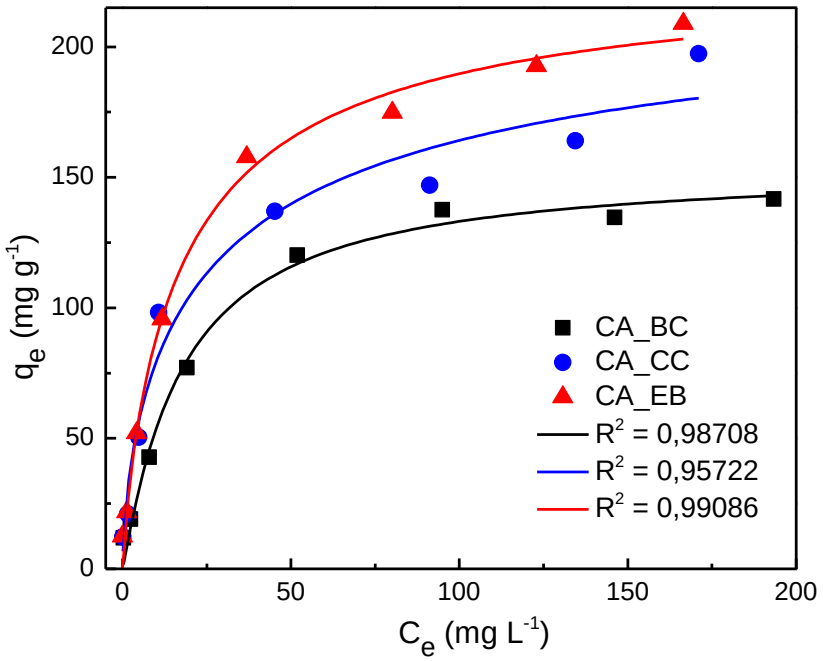
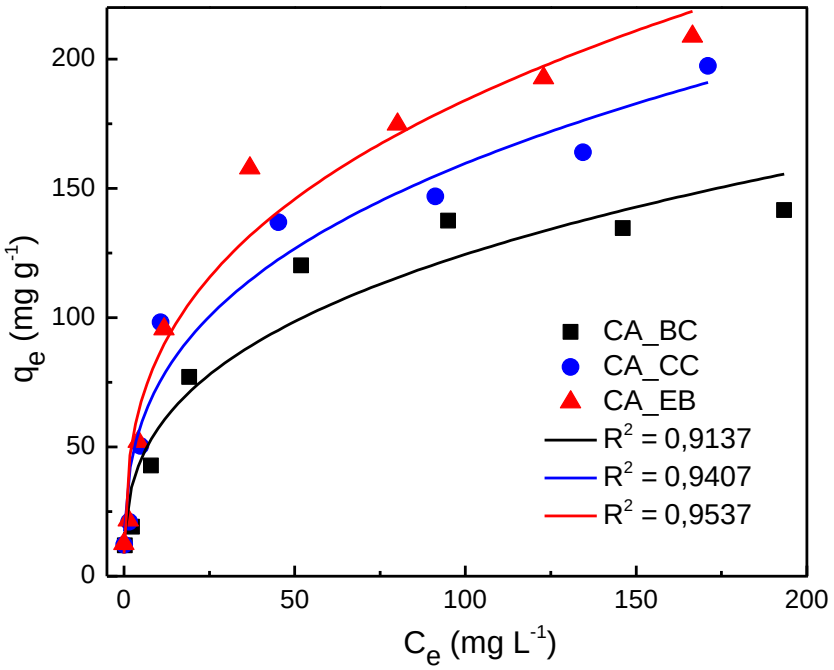


Figura 46. Isotermas de Freundlich para a adsorção do 2,4-D nos CAs.



Os resultados obtidos da adsorção do 2,4-D nos CAs (Figuras 45 e 46) mostraram, por meio do parâmetro estatístico – Coeficiente de Determinação (R^2), que o modelo não-linear da isoterma de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais com relação ao modelo de isoterma proposto por Freundlich. Os valores obtidos de R^2 variaram de 0,96 a 0,99 no modelo de Langmuir e de 0,91 a 0,95 para o modelo de Freundlich.

As Figuras 47 e 48 apresentam, respectivamente, os gráficos dos modelos linearizados de Langmuir e de Freundlich.

Figura 47. Modelo linearizado da isoterma de Langmuir para os CAs.

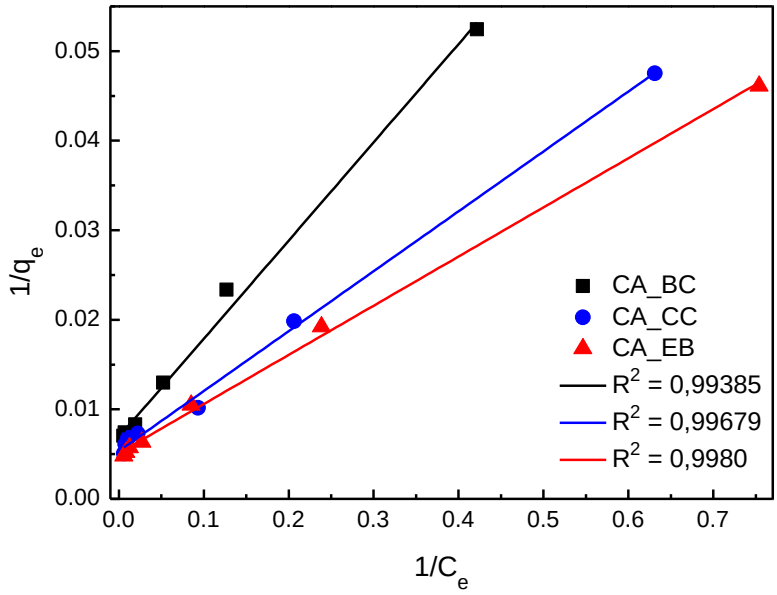
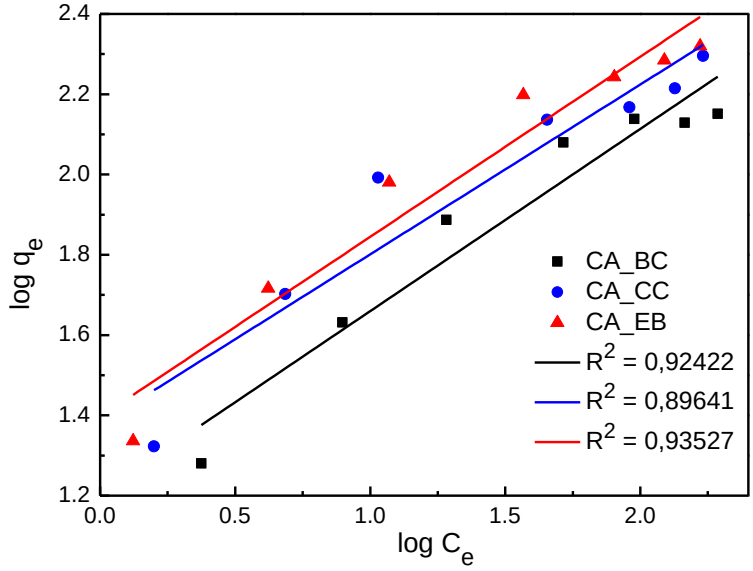


Figura 48. Modelo linearizado da isoterma de Freundlich para os CAs.



As Figuras 47 e 48 mostram que o modelo linearizado de Langmuir também apresentou valores de R^2 acima de 0,99 para todas as amostras de CAs e superiores aos valores obtidos para o modelo de Freundlich. Dessa forma, pode-se inferir que o processo de adsorção do herbicida 2,4-D nos CAs preparados foi melhor descrito pela isoterma de Langmuir, que estabelece uma distribuição homogênea das moléculas de 2,4-D sobre a superfície dos CAs formando um tipo de monocamada.

O parâmetro Fator de Separação (R_L) foram obtidos por meio das isotermas de Langmuir (Figura 49) utilizando a Equação 12. Os valores de R_L dos CAs: CA_BC, CA_CC e CA_EB foram iguais a 0,76, 0,71 e 0,68, respectivamente. Os valores calculados de R_L indicaram que a natureza do processo de adsorção do 2,4-D nos CAs preparados é favorável ($0 < R_L < 1$) para todas as amostras de CAs avaliados.

A Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros de adsorção do 2,4-D no equilíbrio obtidos a partir dos modelos lineares de Langmuir e de Freundlich.

No modelo de Freundlich o valor do parâmetro n foi superior a 2,0 para todas as amostras de CAs e o valor do parâmetro K_F entre 16,0 e 25,0. Esse resultado reforça a existência de uma adsorção espontânea e com elevada magnitude de interação entre o 2,4-D e a superfície dos CAs.

Tabela 6. Parâmetros de adsorção do 2,4-D dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Amostra	**Langmuir**		**Freundlich**	
	B (L mg^{-1})	**q_M (mg g^{-1})**	**n**	**K_F (L mg^{-1})**
CA_BC	0,063	144,72	2,20	16,07
CA_CC	0,080	186,92	2,36	23,88
CA_EB	0,093	196,08	2,23	24,89

Dentre as amostras de CAs avaliadas, o CA_EB apresentou os maiores valores de q_M e K_F seguida do CA_CC e do CA_BC, na seguinte ordem decrescente: CA_EB > CA_CC > CA_BC. No modelo de Langmuir o maior valor obtido do parâmetro q_M foi igual a 196,08 mg g^{-1}. Esse valor reflete a quantidade máxima de 2,4-D adsorvida homogeneamente (monocamada) na superfície de 1 grama da amostra de CA_EB.

A área superficial específica de cada amostra de CA desempenhou um papel bastante relevante no que diz respeito ao processo de adsorção. De modo geral, é comum a associação da porosidade superficial de um material com sua capacidade máxima adsortiva (parâmetro q_M de Langmuir). Ou seja, quanto maior a porosidade do material (maior área superficial específica), maior será a tendência desse material de adsorver partículas na sua superfície porosa.

Os resultados obtidos da caracterização textural dos CAs em termos de área superficial específica - S_{BET} (discutida no item 3.3.1), mostraram que a ordem decrescente de área superficial específica foi: CA_EB > CA_CC > CA_BC. Essa

ordem também foi verificada nos experimentos de adsorção do 2,4-D, especificamente nos valores do parâmetro q_M de Langmuir.

Levando em conta o modelo da isoterma de Freundlich, o mesmo comportamento pode ser descrito em termos do parâmetro K_F (relacionado com a intensidade adsortiva). O maior valor do parâmetro K_F, 24,89 L mg^{-1}, foi obtido para a amostra CA_EB seguida das amostras CA_CC, 23,88 l mg^{-1} e CA_BC, 16,07 L mg^{-1}). Esse resultado mostra que o herbicida 2,4-D adsorveu de forma mais intensa na superfície do CA_EB seguida do CA_CC e do CA_BC.

Portanto, neste estudo, fica claro que a porosidade das amostras dos CAs preparados influencia significativamente na capacidade de adsorção do herbicida 2,4-D. O processo de adsorção do herbicida 2,4-D em cada amostra de CA se comporta de forma semelhante por meio da formação de uma monocamada adsortiva de 2,4-D na superfície dos CAs. A superfície (textura) dos CAs utilizados neste trabalho é considerada homogênea e energeticamente uniforme, do ponto de vista da energia interacional entre o 2,4-D e o sítio de interação na superfície do CA.

3.4.3 Modelo da isoterma de Temkin

A Figura 49 mostra a isoterma de Temkin para a adsorção do herbicida 2,4-D nas amostras dos CAs avaliados. A partir desse modelo de isoterma os valores de B (J mol^{-1}) e a constante de equilíbrio de Temkin K_T (L g^{-1}) foram obtidos. A Tabela 7 apresenta os valores de B e de K_T para a adsorção do 2,4-D em cada amostra de CA.

A Figura 49 mostra que os dados experimentais de adsorção do 2,4-D nos CAs preparados se ajustaram linearmente ao modelo de Temkin com valores de R^2 variando entre 0,96 e 0,99. O melhor ajuste linear, com valor de R^2 igual a 0,99, foi obtido para a amostra CA_EB.

De acordo com a Tabela 5, o maior valor obtido do parâmetro B (intimamente relacionado com o efeito da energia/calor durante o processo da adsorção do 2,4-D nos CAs) foi igual a 39,78 J mol^{-1} para a amostra CA_EB seguida da CA_CC (34,46 J mol^{-1}) e da CA_BC (30,25 J mol^{-1}).

Esse resultado descreve o mecanismo de interação envolvido na adsorção do 2,4-D nos CAs. Resumidamente, pode-se dizer que quanto mais moléculas de 2,4-D são adsorvidas na superfície do CA (considerando uma distribuição uniforme), mais a

energia/calor total de adsorção diminuirá de maneira linear. Sendo assim, a adsorção do 2,4-D na amostra do CA_EB, promoveu a maior redução (39,78 J de energia de adsorção total para cada quantidade de substância de CA, mol) na energia/calor total da adsorção do 2,4-D.

O resultado do parâmetro B do modelo de Temkin para o carvão CA_EB é reforçado pelo resultado obtido de q_M do modelo de Langmuir para a mesma amostra de carvão. Em ambos os parâmetros, B e q_M, a amostra CA_EB apresentou os maiores resultados, seguida das amostras CA_CC e CA_BC.

Sendo assim, a porosidade (área superficial específica) dos CAs influencia tanto na quantidade máxima de moléculas de 2,4-D adsorvidas na superfície do carvão, quanto na redução da energia total de adsorção do 2,4-D.

Portanto, em termos de porosidade (S_{BET}), quantidade de moléculas adsorvidas (q_M, Langmuir) e redução da energia de adsorção (B, Temkin) a seguinte sequência se mantém: CA_EB > CA_CC > CA_BC.

Figura 49. Isoterma de Temkin.

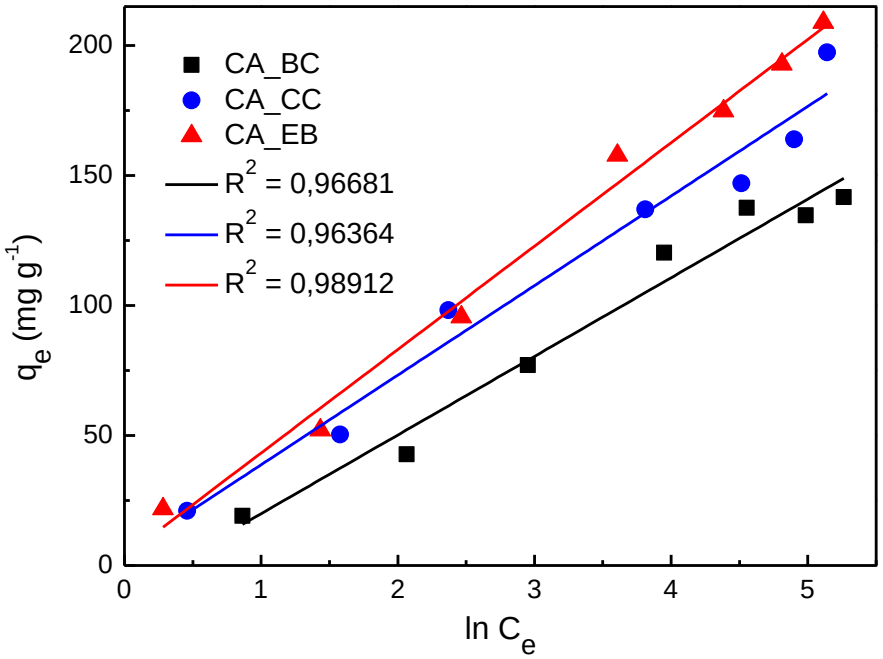


Tabela 7. Parâmetros de adsorção do 2,4-D de acordo com o modelo de Temkin.

Amostra	Isoterma de Temkin	
	B (J mol^{-1})	K_T (L g^{-1})
CA_BC	30,25	0,71
CA_CC	34,46	1,13
CA_EB	39,78	1,09

3.4.4 Modelo da isoterma de Dubinin-Radushkevich

A Figura 50 mostra a isoterma linearizada de Dubinin-Radushkevich para todas as amostras de CAs avaliadas [99,129,130]. Os valores do parâmetro estatístico R^2 variaram entre 0,72 e 0,76. A partir do modelo linearizado da Figura 55 os valores dos parâmetros β e q_s foram obtidos permitindo assim, o cálculo dos parâmetros: E (energia média de sorção – energia livre envolvida na transferência de 1 mol de determinado soluto do infinito do seio da solução para a superfície do CA) e q_s (quantidade máxima de soluto adsorvida na superfície do CA sob condições experimentais otimizadas). Os valores desses parâmetros E e q_S estão apresentados na Tabela 6.

O modelo de Dubinin-Radushkevich fornece informação sobre o mecanismo/natureza do processo de adsorção que pode ser classificado como: fisiosorção ou quimiosorção. O valor de energia livre média de sorção (E), obtida por meio do modelo linearizado de Dubinin-Radushkevich, é o parâmetro estabelecido para classificar a natureza do processo de adsorção. Valores de E < 8 kJ mol-1 o processo de adsorção é caracterizado como fisiosorção (adsorção física) e valores de E > 8 kJ mol-1, a adsorção é caracterizada como quimiosorção (adsorção química baseada em interações intermoleculares, atração de natureza iônica/eletrostática, etc.) [129].

Os valores de energia livre média de sorção (E) para as amostras CA_BC, CA_CC e CA_EB foram iguais a 0,46, 0,62 e 0,70 kJ mol^{-1}, respectivamente.

Dessa forma, os valores obtidos de E para todas as amostras de CA foram menores do que 8 kJ mol^{-1}, indicando que o processo de adsorção do 2,4-D nos CAs é de natureza física (fisiosorção).

Os valores obtidos de E e q_s (Tabela 8) foram superiores para a amostra CA_EB, seguida das amostras CA_CC e CA_BC. Esse resultado de adsorção é esperado em virtude da elevada porosidade (S_{BET}) da amostra CA_EB com relação às demais amostras na seguinte ordem: CA_EB > CA_CC > CA_BC.

Portanto, esse resultado mostra que dentre os resíduos de biomassa agrícola, o endocarpo do babaçu se destacou como melhor precursor capaz de originar um carvão ativado com elevada porosidade.

Figura 50. Isoterma linearizada de Dubinin-Radushkevich.

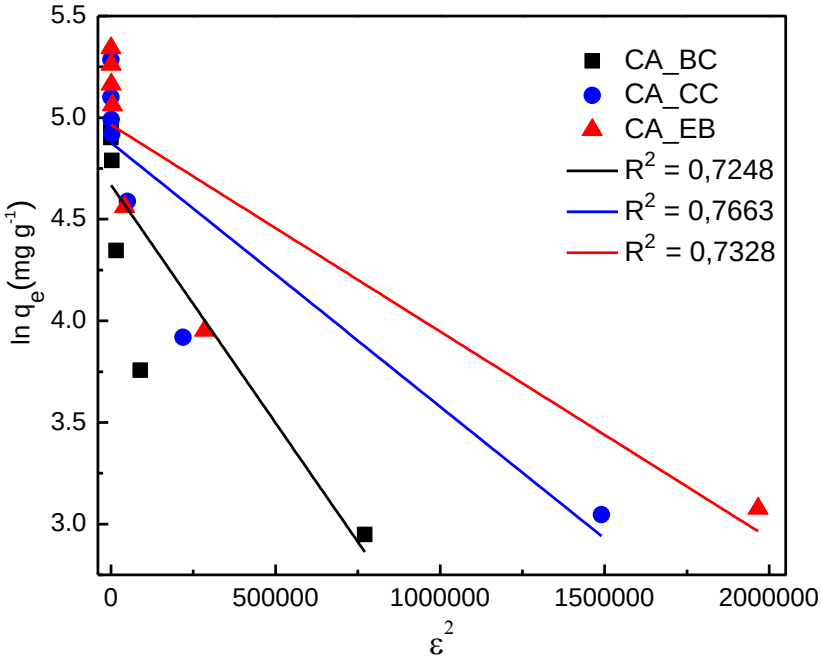


Tabela 8. Parâmetros de adsorção do 2,4-D de acordo com o modelo de Dubinin-Radushkevich.

Amostra	Isoterma de Dubinin-Radushkevich		
	β (J^{-2} mol^2)	E (kJ mol^{-1})	q_s (mol g^{-1})
CA_BC	$2{,}34.10^{-6}$	0,46	106,53
CA_CC	$1{,}30.10^{-6}$	0,62	131,25
CA_EB	$1{,}02.10^{-6}$	0,70	143,32

3.4.5 Método de Scatchard

A Figura 51 mostra o resultado da análise gráfica da heterogeneidade dos sítios de adsorção presente nos CAs preparados. O gráfico de Scatchard utilizado neste trabalho mostra a existência de heterogeneidade nos sítios de adsorção de todas as amostras de CA avaliadas. Isso significa que, durante o processo de adsorção o herbicida 2,4-D foi adsorvido por mais de um tipo de sítio na superfície do CA.

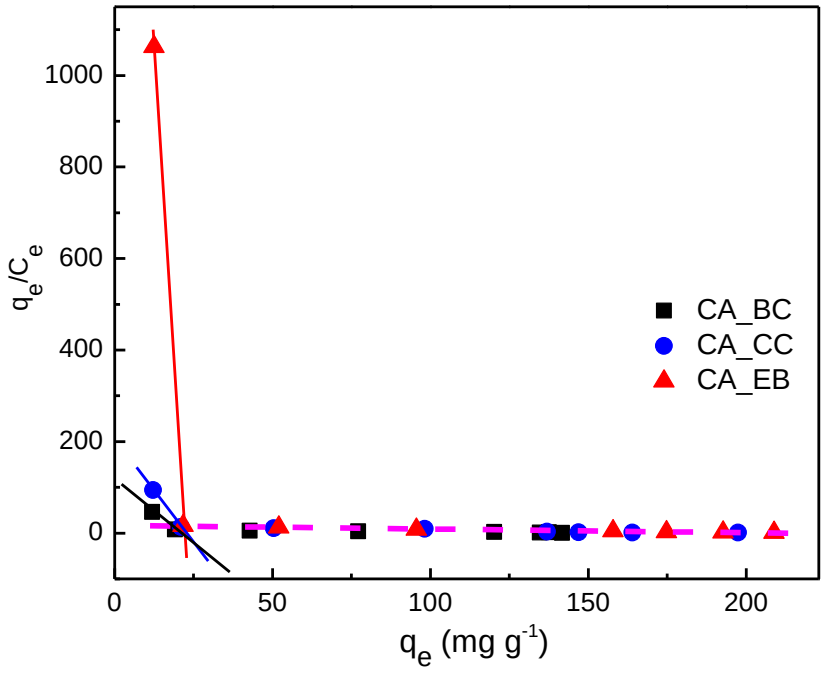
Basicamente, o método de Scatchard propõe que segmentos com inclinações (coeficiente angular) diferentes de uma mesma curva sugerem que a adsorção de 2,4-

D na superfície dos CAs ocorreu de forma não homogênea (heterogênea) com envolvimento de diferentes sítios [131,132].

A Figura 56 sugere a existência de pelo menos 2 tipos diferentes de sítios disponíveis de adsorção presentes em todas as amostras de CAs avaliadas. Nesse gráfico é possível observar a existência de 2 inclinações distintas para cada amostra de CA. A linha tracejada denota uma reta com inclinação comum para as 3 amostras de CA.

Portanto, esse resultado mostra que, apesar das amostras de resíduo de biomassa agrícola serem bastante diferentes entre si (bagaço da cana de açúcar, casca do coco e endocarpo do babaçu) a metodologia de carbonização/ativação física numa única etapa com vapor de água a 800 ºC, converteu esses resíduos lignocelulósicos em CAs com características bastante semelhantes entre si no que diz respeito à heterogeneidade dos sítios de adsorção.

Figura 51. Gráfico de Scatchard: heterogeneidade dos sítios de adsorção.



3.5 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

3.5.1 Energia Livre de Gibbs

O parâmetro termodinâmico variação da energia livre de Gibbs-padrão (ΔG^o) foi investigado no processo de adsorção do 2,4-D para todas as amostras de CAs. Os

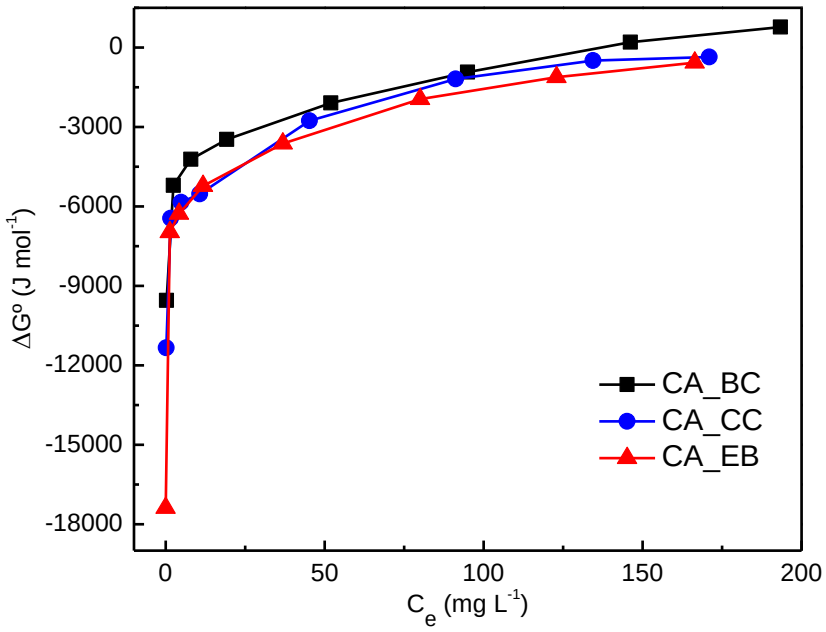
valores de ΔGº foram calculados utilizando a relação termodinâmica no equilíbrio conforme Equação 26 [99].

Os valores calculados desse parâmetro foram negativos (ΔGº < 0), indicando que a natureza do processo de adsorção do 2,4-D sobre os CAs foi espontânea. Entretanto, valores positivos de ΔGº (indicando não-espontaneidade no processo de adsorção) foram obtidos utilizando a amostra CA_BC na presença de valores próximos de 150 e 200 mg L^{-1} de concentração (C_e) do 2,4-D.

A Figura 52 mostra a relação entre a variação da energia livre de Gibbs total do sistema (ΔGº) e a concentração de 2,4-D no equilíbrio (C_e) ao longo do processo de adsorção. Os gráficos (Figura 52) mostram que a espontaneidade da adsorção do 2,4-D foi mais acentuada na amostra CA_EB seguida de CA_CC e de CA_BC, ou seja, CA_EB > CA_CC > CA_BC.

Portanto, a amostra CA_EB possui a maior capacidade para adsorver o herbicida 2,4-D ao longo de toda faixa de concentração C_e avaliada devido sua elevada porosidade (S_{BET}), com relação às demais amostras de CAs.

Figura 52. Variação de ΔGº do processo de adsorção do 2,4-D em função de C_e.



3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A Figura 53 mostra os resultados do tempo de contato entre a fase aquosa contendo 2,4-D e as amostras de CAs. No gráfico da Figura 58 a quantidade adsorvida de 2,4-

D (q_t) na superfície dos CAs aumentou exponencialmente durante o intervalo de tempo investigado (48 horas) até à saturação em todas as amostras avaliadas.

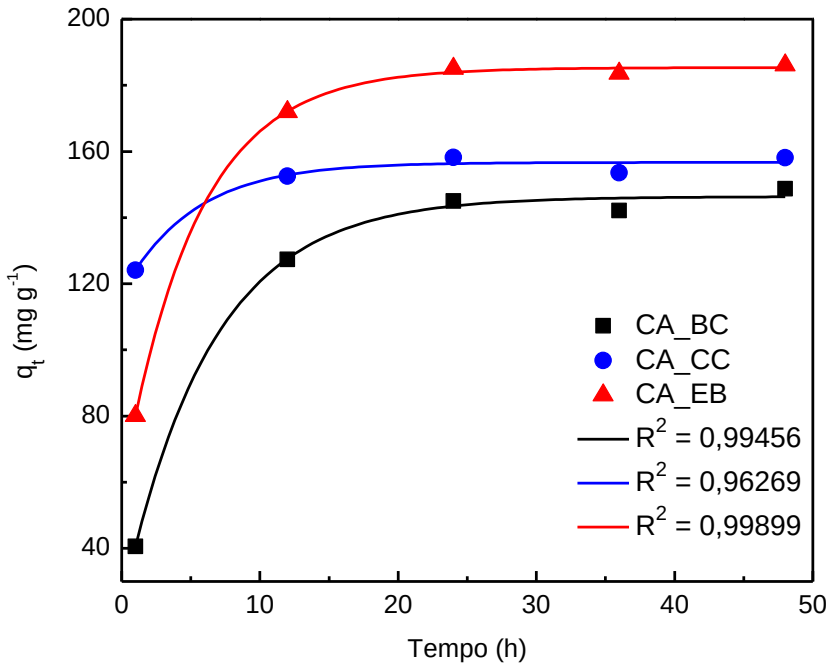
Esse estudo cinético mostrou que a amostra CA_EB adsorveu mais 2,4-D a partir do tempo igual a 12 horas até 48 horas de adsorção. Entretanto, amostra CA_CC adsorveu mais 2,4-D quando comparada com a CA_BC ao longo de todo intervalo de tempo investigado.

Dessa forma, no geral, a cinética de adsorção da quantidade de 2,4-D adsorvida (q_t) em função do tempo (t) seguiu a mesma ordem verificada para a porosidade (S_{BET}) das amostras de CAs, ou seja, CA_EB > CA_CC > CA_BC.

Os ajustes foram realizados segundo modelo exponencial com valores do parâmetro estatístico R^2 variando entre 0,96 e 0,99.

Esse resultado mostrou a superioridade da amostra CA_EB com relação às demais em adsorver 2,4-D, de modo exponencial e com maior valor de R^2, ao longo de 48 horas.

Figura 53. Efeito do tempo de contato no processo de adsorção do 2,4-D.



Para investigar o mecanismo que controla a cinética de adsorção do 2,4-D nos CAs preparados em função do tempo, foram testados 2 modelos cinéticos bastante conhecidos: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

As Figuras 54 e 55 mostram os resultados dos ajustes obtidos dos modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, respectivamente.

A Tabela 9 apresenta os valores da constante de adsorção, k_1 para cinética pseudo-primeira ordem e k_2 para cinética de pseudo-segunda ordem, obtidas dos gráficos das Figuras 54 e 55.

Comparando os valores obtidos de R^2 para cada modelo aplicado (Figuras 54 e 55) é possível observar que os valores de R^2 para pseudo-primeira variaram de 0,45 a 0,91, enquanto que, para pseudo-segunda ordem, os valores foram de 0,998 a 0,999. Dessa forma, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos resultados experimentais de adsorção do 2,4-D.

Portanto, em termos de velocidade de adsorção do 2,4-D nos CAs avaliados, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o que melhor governa esse processo.

Figura 54. Cinética de pseudo-primeira ordem para adsorção do 2,4-D.

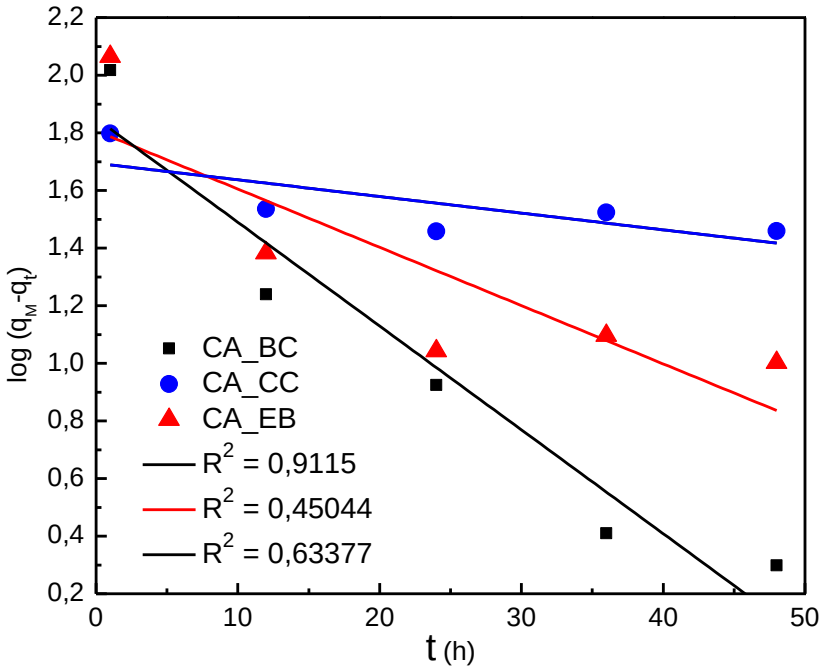


Figura 55. Cinética de pseudo-segunda ordem para adsorção do 2,4-D.

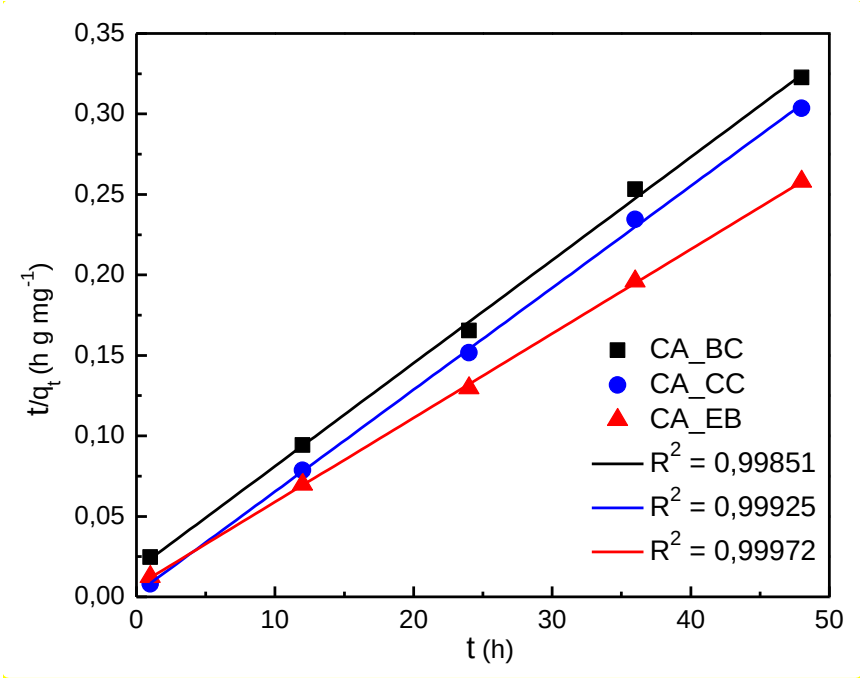


Tabela 9. Constantes cinéticas k_1 e k_2 da adsorção do 2,4-D.

Amostra	Constante Cinética	
	Pseudo 1ª ordem k_1 (h^{-1})	**Pseudo 2ª ordem k_2 ($g\ mg^{-1}\ h^{-1}$)**
CA_BC	$3{,}60 \cdot 10^{-2}$	$2{,}78 \cdot 10^{-2}$
CA_CC	$5{,}78 \cdot 10^{-3}$	$1{,}34 \cdot 10^{-2}$
CA_EB	$2{,}02 \cdot 10^{-2}$	$3{,}95 \cdot 10^{-3}$

O modelo de Elovich foi utilizado neste trabalho para descrever o comportamento entre o 2,4-D e os Cas em termos de quimiosorção ou fisiosorção. A Figura 56 mostra os resultados experimentais de adsorção do 2,4-D ajustados de acordo com o modelo de Elovich. Os valores, relativamente baixos, calculados do parâmetro R^2 variaram de 0,89 a 0,95 mostrando que os dados experimentais não se ajustaram bem ao modelo linear.

Entretanto, os valores calculados dos parâmetros de Elovich (a e b), apresentados na Tabela 8, foram consideráveis apesar da não-linearidade do ajuste observado nos gráficos da Figura 56.

A Tabela 10 mostra que os valores de a (taxa inicial de sorção) foram bastante elevados considerando a rápida sorção que ocorreu nos Cas até a 1ª hora de contato com o 2,4-D. Já os valores de b, representam a extensão da cobertura da superfície dos Cas com 2,4-D e a energia de ativação levando em conta a natureza de interação entre 2,4-D/CA do tipo quimiosorção. Os valores de b foram bastante próximos para as amostras CA_BC e CA_EB, porém menores do que para CA_CC. A mesma tendência foi observada para o parâmetro a.

O parâmetro 1/b representa o número de sítios na superfície do CA disponíveis para interação no processo de adsorção. De acordo com os valores da Tabela 8, a amostra CA_CC possui o maior valor de b (0,1130 mg g^{-1}) e as amostras CA_BC e CA_EB possuem praticamente valores muito próximos de b, 0,0348 e 0,0350 mg g^{-1}, respectivamente.

Entretanto, como a linearidade do dados de adsorção não foi elevada o suficiente (pelo menos $R^2 > 0,98$), pode-se dizer que o modelo de Elovich não atribui totalmente uma interação 2,4-D/CA do tipo quimiosorção. Mas, por outro lado, os valores calculados de b foram consideráveis sugerindo que, mesmo diante de uma linearidade relativamente baixa, ainda sim, é possível que exista uma interação, mesmo que fraca, do tipo quimiosorção entre 2,4-D/CA.

A amostra CA_CC apresentou os maiores valores calculados para a e b no modelo de Elovich com relação às demais amostras, por conta da maior quantidade de oxigênio presente na estrutura do CA_CC de acordo com os resultados da análise elementar do teor de oxigênio (vide Tabela 4).

Portanto, levando em conta a presença de átomos oxigênio na estrutura, especialmente na superfície do CA_CC, esse fato pode ter contribuído de alguma forma para aumentar a interação entre 2,4-D/CA de natureza quimiosorção; além da interação de natureza fisiosorção preponderante já discutido anteriormente.

Figura 56. Modelo de Elovich aplicado na adsorção do 2,4-D.

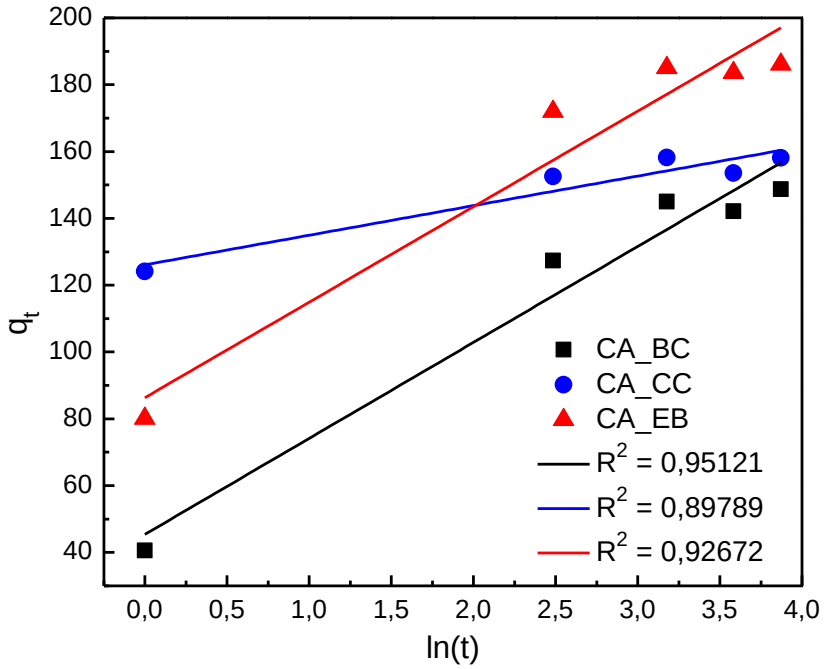


Tabela 10. Valores dos parâmetros de Elovich da adsorção do 2,4-D.

Amostra	Parâmetros do modelo de Elovich	
	a (mg g^{-1} h^{-1})	b (mg g^{-1})
CA_BC	$1{,}39 \cdot 10^2$	0,0348
CA_CC	$1{,}37 \cdot 10^7$	0,1130
CA_EB	$5{,}87 \cdot 10^2$	0,0350

A Figura 57 mostra os gráficos com os resultados experimentais de q_t em função de $\sqrt{t}$ segundo o modelo de Morris-Weber. Os valores do parâmetro estatístico R^2 variaram de 0,68 a 0,75 mostrando que os dados experimentais não se ajustaram ao moldeo linear e não passaram pela origem do gráfico. Esse resultado significa que o modelo intrapartícula não desempenhou um papel único no processo de adsorção do 2,4-D nos CAs, ou seja, existem outras etapas que envolvem o processo de adsorção que devem ser consideradas e não apenas a intrapartícula.

Os valores da taxa de difusão intrapartícula (k_p) e a espessura da camada limite (C) estão descritos na Tabela 11. Os valores de k_p para as amostras CA_BC e CA_EB foram muito próximas, ou seja, a taxa de difusão intrapartícula é maior nessas

amostras do que na CA_CC; devido o valor de C (igual a 125,35) na amostra CA_CC ser maior do que nas demais amostras apontando o efeito da camada limite.

Entretanto, convém ressaltar que esse modelo possui não leva em conta a porosidade do material usado como adsorvente e nem o tamanho da partícula adsorvida. Também não é possível utilizar esse modelo para tempos iniciais, como $t_0 = 0$.

Portanto, o modelo de Morris-Weber para a adsorção do 2,4-D nos CAs preparados mostrou ser uma ferramenta pouco aplicada para se investigar o mecanismo da cinética de adsorção por conta das limitações inerentes ao próprio modelo.

Figura 57. Modelo de difusão intrapartícula de Morris-Weber na adsorção do 2,4-D.

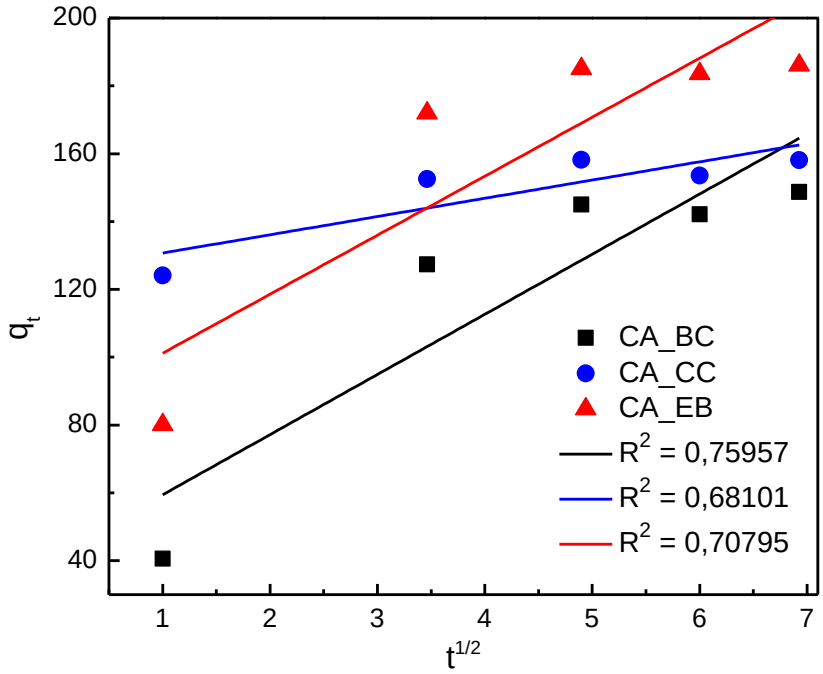


Tabela 11.Valores do parâmetro de Morris-Weber da adsorção do 2,4-D.

Amostra	Parâmetros do modelo de Morris-Weber	
	k_p (mg g^{-1} $h^{-1/2}$)	C
CA_BC	17,73	41,72
CA_CC	5,38	125,35
CA_EB	17,40	83,78

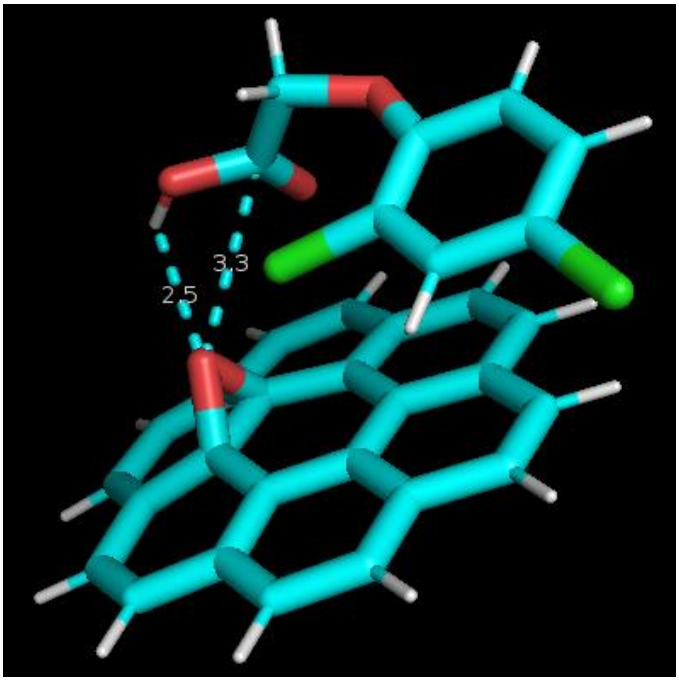
3.7 Modelagem Molecular Computacional

Levando em conta que existe, de acordo com os resultados obtidos do modelo de Elovich, mesmo que relativamente pequena uma interação de natureza quimiosorção entre herbicida/CA, além da fisiosorção, foi realizado um estudo envolvendo a modelagem molecular computacional.

Para avaliar, mesmo que inicialmente, a interação entre herbicida/CA foram realizadas simulações envolvendo, além do herbicida 2,4-D, o glifosato, N-(fosfonometil)glicina. Sendo assim, tais interações quimiosortivas foram investigadas por meio de simulações à luz da modelagem molecular computacional.

A Figura 58 apresenta a simulação de duas interações intermoleculares do herbicida 2,4-D com o grupo epóxi (–C–O–C–) presente num fragmento aleatório de grafeno para representar parte de uma estrutura típica de CA. Esse grupamento epóxi está presente como um dos grupamentos típicos de amostras de CAs, incluindo os que foram produzidos neste trabalho [9,10,13,97]. Esse e outros grupamentos contendo o átomo de oxigênio foram identificados por RMN ^{13}C e por FT-IR em todas as amostras de CA.

Figura 58. Simulação computacional de interação 2,4-D–Epóxi CA.



Legenda das cores: azul = átomos de carbono; cinza = átomos de hidrogênio; verde = átomos de cloro; vermelho = átomos de oxigênio.

A Figura 58 mostra a ocorrência de duas principais interações: uma mais curta a 2,5 Å (ângstron) e outra mais longa, a 3,3 Å. A interação mais curta é uma interação mais forte conhecida como Ligação de Hidrogênio. Essa interação se estabelece quando a nuvem eletrônica do átomo de oxigênio do grupo epóxi do CA atrai o átomo de hidrogênio, que por sua vez possui uma densidade de carga positiva (δ^+), presente no grupo carboxila do 2,4-D. Já a interação mais longa, a de 3,3 Å, é uma interação mais fraca classificada como dipolo permanente-dipolo permanente; pois ocorre entre a nuvem eletrônica do átomo de carbono da carboxila do 2,4-D que possui densidade de carga positiva (δ^+) e a nuvem eletrônica do átomo de oxigênio (com densidade de carga negativa - δ^-) do grupo epóxi do CA.

Também foi analisada a energia envolvida nas interações mencionadas por meio do parâmetro termodinâmico Variação de Entalpia-Padrão de Adsorção ($\Delta_{ads}H^o$). A energia interacional liberada foi de 98,79 kJ mol^{-1}. As Equações 28 e 29 mostram a formação do complexo e o cálculo da energia de adsorção (baseada nos valores de energia de formação de cada espécie envolvida antes e depois da interação da estabelecida - formação do complexo), respectivamente.

$$Grafeno + 2,4-D \Rightarrow Complexo \qquad \text{Equação 28}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{ads}H &= (\Delta H_f^0)_P - (\Sigma \Delta H_f^0)_R \\
\Delta_{ads}H &= (\Delta H_{Complexo}^0) - \left[\left(\Delta H_f^0\right)_{2,4-D} + \left(\Delta H_f^0\right)_{Grafeno} \right] \\
\Delta_{ads}H &= -138,94 - \left[(-482,14) + (+441,99)\right] \\
\Delta_{ads}H &= -138,94 - \left(-40,15\right) \\
\Delta_{ads}H &= -98,79\ kJmol^{-1}
\end{aligned} \qquad \text{Equação 29}$$

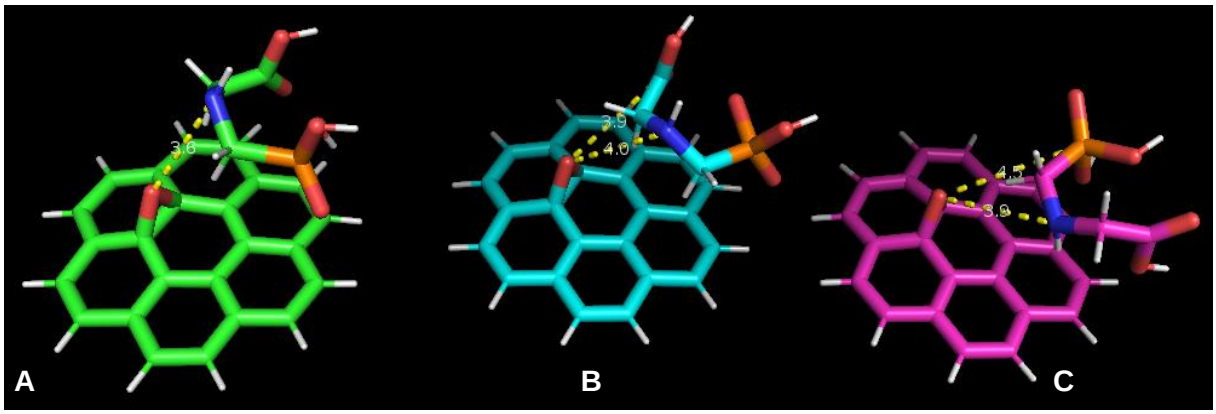
Ao final desta etapa os cálculos apontam para uma interação exotérmica, ou seja, uma interação favorável entre o 2,4-D e o grupo epóxi do CA. Essa adsorção ocorreu com liberação de 98,79 kJ mol^{-1} de energia.

A mesma análise termodinâmica envolvendo a Variação de Entalpia-Padrão de Adsorção ($\Delta_{ads}H^o$) apresentada acima também foi realizada para investigar a energia de interação do herbicida Glifosato com o fragmento aleatório do CA (representado pelo modelo do grafeno).

Entretanto, diferentemente do comportamento verificado com o 2,4-D, a molécula de Glifosato, pelo fato de ser pouco maior do que a molécula do 2,4-D e possuir mais sítios de interação, foram simuladas 3 principais interações e suas respectivas energias interacionais (de adsorção).

A Figura 59 apresenta as três principais simulações de interação entre a molécula Glifosato e o grupo epóxi do CA consideradas neste trabalho.

Figura 59. Simulações computacionais de interação Glifosato–Epóxi CA.



Na Figura 59A a simulação de interação ocorreu diretamente entre o átomo de oxigênio do grupo epóxi do CA (densidade de carga negativa (δ^-)) e o átomo de nitrogênio do grupo amina do Glifosato (densidade de carga positiva (δ^+)) numa distância de 3,6 Å. A energia de adsorção da Figura 63A também foi calculada utilizando-se as Equações 30 e 31.

$$CA + Glifosato \Rightarrow Complexo \qquad \text{Equação 30}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{ads}H &= (\Delta H_f^0)_P - (\Sigma \Delta H_f^0)_R \\
\Delta_{ads}H &= (\Delta H_{Complexo}^0) - \left[\left(\Delta H_f^0\right)_{Glifosato} + \left(\Delta H_f^0\right)_{Grafeno}\right] \qquad \text{Equação 31} \\
\Delta_{ads}H &= -806,84 - \left[(-1186,68) + (+441,99)\right] \\
\Delta_{ads}H &= -806,44 - \left(-744,69\right) \\
\Delta_{ads}H &= -62,15\ kJmol^{-1}
\end{aligned}$$

Ao final desta etapa os cálculos apontam para uma interação exotérmica, ou seja, uma interação favorável entre o Glifosato e o grupo epóxi do CA (Simulação 1). Essa adsorção ocorreu com liberação de 62,15 kJ mol^{-1} de energia.

Na Figura 59B a simulação de interação ocorreu entre o átomo de oxigênio do grupo epóxi do CA (δ^-) e, simultaneamente, com os átomos de nitrogênio do grupo amina (δ^+) e o átomo de carbono (δ^+) da carboxila do Glifosato. As interações –O–N– e –O–C– ocorreram numa distância de 4,0 Å e 3,9 Å, respectivamente.

A energia de adsorção da Figura 63B também foi calculada utilizando-se as Equações 30 e 31.

$$CA + Glifosato \Rightarrow Complexo \qquad \text{Equação 30}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{ads}H &= (\Delta H_f^0)_P - (\Sigma \Delta H_f^0)_R \\
\Delta_{ads}H &= (\Delta H_{Complexo}^0) - \left[\left(\Delta H_f^0\right)_{Glifosato} + \left(\Delta H_f^0\right)_{Grafeno}\right] \qquad \text{Equação 31} \\
\Delta_{ads}H &= -805,79 - \left[(-1186,68) + (+441,99)\right] \\
\Delta_{ads}H &= -805,79 - \left(-744,69\right) \\
\Delta_{ads}H &= -61,10\ kJmol^{-1}
\end{aligned}$$

Ao final desta simulação (Simulação 2) os cálculos apontam para uma interação exotérmica, ou seja, uma interação favorável entre o Glifosato e o grupo epóxi do CA. Essa adsorção ocorreu com liberação de 61,10 kJ mol^{-1} de energia.

Na Figura 59C a simulação de interação ocorreu entre o átomo de oxigênio do grupo epóxi do CA (δ^-) e, simultaneamente, os átomos de nitrogênio (δ^+) e de fósforo do Glifosato (δ^+) numa distância de 3,9 Å e 4,5 Å, respectivamente. A energia de adsorção da Figura 30C também foi calculada utilizando-se as Equações 30 e 31.

$$CA + Glifosato \Rightarrow Complexo \qquad \text{Equação 30}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{ads}H &= (\Delta H_f^0)_P - (\Sigma \Delta H_f^0)_R \\
\Delta_{ads}H &= (\Delta H_{Complexo}^0) - \left[\left(\Delta H_f^0\right)_{Glifosato} + \left(\Delta H_f^0\right)_{Grafeno}\right] \qquad \text{Equação 31} \\
\Delta_{ads}H &= -806,84 - \left[(-1186,68) + (+441,99)\right] \\
\Delta_{ads}H &= -806,84 - \left(-744,69\right) \\
\Delta_{ads}H &= -51,79\ kJmol^{-1}
\end{aligned}$$

Ao final desta simulação (Simulação 3) os cálculos apontam para uma interação exotérmica, ou seja, uma interação favorável entre o Glifosato e o grupo epóxi do CA.

Porém, esta energia foi a menor quando comparada com as demais energia de adsorção. Essa adsorção ocorreu com liberação de 51,79 kJ mol^{-1} de energia.

Portanto, utilizando as simulações computacionais e levando em conta a interação somente entre as moléculas herbicidas e o grupo epóxi do CA, o 2,4-D foi o herbicida que se adsorveu no CA com maior intensidade, pois liberou a maior quantidade de energia, 98,79 kJ mol^{-1}; contra 62,15 kJ mol^{-1} do Glifosato com o CA.

Do ponto de vista teórico as amostras de CAs produzidas (representadas pelo fragmento de grafeno) são considerados bons adsorventes para remover herbicidas como o Glifosato e o 2,4-D.

Vale ressaltar que outros grupos oxigenados presentes nos CAs, além do grupo epóxi, devem ser considerados, como a carbonila, a cetona e a hidroxila para maiores estudos via Modelagem Molecular Computacional.

Nesse sentido, considerando o processo de adsorção do herbicida 2,4-D nos CAs preparados do bagaço da cana, da casca do coco e do endocarpo do babaçu, está relacionado diretamente com o valor a área superficial específica (S_{BET}) de cada um; de forma que a amostra CA_EB contendo o maior valor de S_{BET} foi capaz de adsorver maior quantidade de 2,4-D com relação às demais amostras.

Entretanto, esse mesmo efeito não necessariamente pode se repetir com todos os tipos de CAs; isto porque cada um possui, além de uma estrutura turbostrática diferente com poros distribuídos aleatoriamente sobre a superfície, podem conter quantidade, tipo e distribuição de grupos ligantes químicos nos sítios do carvão que, certamente, conduzirão a resultados de adsorção diferentes independente do valor da área superficial S_{BET}. Dessa forma, pode-se dizer que nem sempre o CA que possui a maior área superficial S_{BET}, adsorverá a maior quantidade de determinado material, pois deve-se levar em conta outros fatores como o tipo de ativação realizada, o agente ativante, tipo de grupo químico nos sítios da superfície do carvão, quantidade de micro, meso e macroporos na estrutura do CA, etc.

No processo de adsorção utilizando CAs, o fator interacional (interações intermoleculares) deve ser levando em conta, ou seja, tanto a fisiosorção (adsorção por meio físico) quanto a quimiosorção (adsorção por meio de interações intermoleculares), devem ser analisadas juntamente. Pois os resultados teóricos da modelagem molecular computacional apontou uma interação do tipo π-π

empacotamento existente entre o anel aromático do 2,4-D e o anel aromático da estrutura turbostrática dos CAs, contribuindo para uma adsorção de natureza quimiosorção.

Portanto, o processo de adsorção dos herbicidas 2,4-D e glifosato pôde ser melhor compreendido utilizando a ferramenta de modelagem molecular computacional; além dos estudos termodinâmico e cinético.

Capítulo 4

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho ficou comprovado que os resíduos sólidos de biomassas agrícolas, tais como o BC, a CC e o EB, são excelentes precursores (matérias-primas) para síntese de CA por meio da carbonização/ativação física numa única etapa com vapor de água a 800 ºC. Em termos de porosidade (S_{BET}) as amostras CA_CC (991 $m^2 g^{-1}$) e CA_EB (1068 $m^2 g^{-1}$) foram superiores, exceto pela amostra CA_BC (547 $m^2 g^{-1}$), ao CA_BhC (573 $m^2 g^{-1}$) e ao CA_MK (921 $m^2 g^{-1}$). As amostras de CA também apresentaram valores de S_{BET} superiores às mesmas amostras carbonizadas mostrando a relevância do processo de ativação física.

Os CAs preparados foram capazes de remover, por adsorção, o herbicida ácido-diclorofenóxiacético (2,4-D) na fase aquosa. Os valores de eficiência máxima de remoção do 2,4-D chegaram a atingir 99,7%, 97,4% e 94,8% utilizando CA_EB, CA_CC e CA_BC, respectivamente. O processo de adsorção do 2,4-D nos CAs melhor se ajustou de acordo com a isoterma de Langmuir; além das isotermas de Temkin e de Dubinin-Radushkevich que obedeceu a mesma ordem encontrada na porosidade (S_{BET}) dos CAs (CA_EB > CA_CC >CA_BC). A cinética de adsorção que melhor descreve a velocidade de adsorção do 2,4-D nos CAs é de pseudo-segunda ordem considerando a existência de quimiosorção, além da fisiosorção, no processo de adsorção do 2,4-D nos CAs segundo o modelo de Elovich.

As simulações utilizando a MMC ofereceram informações bastante relevantes e estratégicas com relação à energia de adsorção das moléculas herbicidas glifosato e 2,4-D com grupo epóxi presente na superfície dos CAs preparados. Essa interação foi do tipo exotérmica e mais intensa na adsorção do 2,4-D/CA (liberação de 98,79 kJ mol^{-1}) do que com glifosato/CA (liberação de 62,15 kJ mol^{-1}) na melhor condição de simulação.

Portanto, o reaproveitamento de resíduos de biomassa agrícola é estratégico; pois torna o processo de síntese de CA sustentável, mais econômico e menos poluente; além de produz, é claro, um "*Carvão Ativado Verde*" ou "*Biocarvão Ativado*" com qualidade superior ao dos CAs que existem atualmente no mercado.

RECOMENDAÇÕES

É evidente que cada resíduo de biomassa se comporta de forma peculiar frente ao processo de produção de carvão ativado. Nessa perspectiva é necessário que um estudo mais específico e detalhado das variáveis que podem afetar a produção de carvão ativado seja realizado.

Variáveis importantes como a: (a) temperatura do forno no patamar, (b) o tempo em que a amostra permanece na temperatura do patamar e (c) a quantidade total de água injetada para a ativação física afetam, significativamente, o rendimento da produção e a "qualidade" do carvão ativado em termos de área superficial específica.

Nessa direção, é importante que avanços sejam feitos com o objetivo de otimizar o processo de produção de carvão ativado em escala de bancada para cada tipo de biomassa. A otimização desse processo requer que as variáveis citadas sejam estudadas e relacionadas entre si para que o carvão produzido seja o de maior qualidade possível, ou seja, que possua a maior área superficial possível (maior porosidade).

Portanto, com a otimização da produção de carvão ativado para cada biomassa será possível estabelecer as melhores condições para produção de carvão ativado. Essa informação será estratégica caso a produção seja ampliada para uma escala maior.

A segunda recomendação é iniciar a produção de carvão ativado, tendo como precursores os resíduos de biomassa agrícola, na escala piloto ou semi industrial. A produção em maior escala possibilitará aproveitar uma quantidade ainda maior de resíduo de biomassa, o que do ponto de vista ambiental é excelente; além de fornecer para o mercado um carvão ativado com qualidade superior ao dos carvões comerciais

A produção em grande escala desses "*Carvões Verdes*" possibilitará sua aplicação direta nos seguintes setores:

- Tratamento avançado de água em grandes dimensões.

- Utilização para filtração de água de hemodiálise.

- Remoção de defensivos agrícolas presentes em vasilhames utilizados nas propriedades rurais de baixa renda.

- Produção de cartuchos para purificação de água natural (bruta ou filtrada) em experimentos envolvendo coluna de leito-fixo.

REFERÊNCIAS B IBLIOGRÁFICAS

[1] Cai, J., et al. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 76, p. 309-322, 2017.

[2] Sanna, A. Advanced biofuels from thermochemical processing of sustainable biomass in Europe. BioEnergy Resource, v. 7, p. 36-47, 2014.

[3] International Energy Agency, Key World Energy Statistics 2015. Retrieved at https://www.iea.org/publications/freepublication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf) acesso em fevereiro de 2018.

[4] Loh, Y. R., Sujan, D., Rahman, M. E., Das, C. A. Sugarcane bagasse – The future composite material: a literature review. Resources, Conservation and Recycling, v. 75, p. 14-22, 2013.

[5] Nanda, S. K., Dalai, A. K. Biomass – An overview on classification, composition and characterization. Biomass-Process Convers Biorefin, p. 1-35, 2013.

[6] Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Homepage: http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos. 2015. Acessado em fevereiro de 2018.

[7] União da Indústria de Cana de Açúcar (UNICA). Homepage: http://www.unicadata.com.br/. Acesso em fevereiro de 2018.

[8] Larissa Bombardi Mies. Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Européia. São Paulo: FFLCH – USP. 2017. 296 p.

[9] Lopes, T.R., Cipriano, D.F., Gonçalves, G.R., Honorato, H.A., Junior, M.A.S., Cunha, A.G., Emmerich, A.G., Freitas, J.C.C. Multinuclear resonance study on the ocurrence of phosphorus in activated carbons prepared by chemical activation of lignocellulosic residues from babassu production. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 5, p. 6016-6029, 2017.

[10] Teresa J. Bandosz. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Interface Science and Technology – Volume 7. The City College of New York. New York, USA. 2006, 571 p. ISBN 9780123705365.

[11] Purnomo, C. W., Salim, C., Hinode, H. Preparation and characterization of activated carbon from bagasse fly ash. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 91, p. 257-262, 2011.

[12] Adinaveen, T., Kennedy, L. J., Vijaya, J. J., Sekaran, G. Studies on structural, morphological, electrical and electrochemical properties of activated carbon prepared from sugar cane bagasse. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19, p. 1470-1476, 2013.

[13] Harry Marsh and Francisco Rodríguez-Reinoso. Activated Carbon. [S.l.:]: Elsevier, 2006. 536 p. ISBN 9780080444635.

[14] Long H, Li X, Wang H, Jia J. Biomass resources and their bioenergy potential estimation: a review. Renewable Sustainable Energy Reviews, v. 26, p. 344–352, 2013.

[15] Rubin E. M. Genomics of cellulosic biofuels. Nature, v. 454, p. 841–845, 2008.

[16] Brown R. C. Biorenewable resources: engineering new products from agriculture. J. Ind. Ecol., v. 7, p. 227–228, 2003.

[17] Kubilay T., Selhan K., Sema B. A review of hydrothermal biomass processing. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 40, p. 673-687, 2014.

[18] Haghighi, M. S., et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 27, p. 77-93, 2013.

[19] Flauzino Neto, W. P. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – soy hulls. Industrial Crops and products, v. 42, p.480-488, 2013.

[20] Ioannidou, O., Zabaniotou, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, 2007.

[21] Kondo, T.; J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics, v. 35, p. 717, 1997.

[22] Cavalcante, Messias Soares. A verdadeira história da cachaça. São Paulo: Sá Editora, 2011. 608p. ISBN 9788588193628.

[23] Sun, Y., Cheng, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for etanol production: a Review. Bioresour. Technol., v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.

[24] Sixta, H. Handbook of Pulp. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006.

[25] Peng, F., et al. Fractional study of alcali-soluble hemicelluloses obtained by graded ethanol precipitation from sugar cane bagasse. J. Agric. Food Chem., v. 58, n. 3, p. 1768-1776, 2009.

[26] Hassuani, S. J., Leal, M. R. L. V., Macedo, I. C. Biomassa power generation: sugar cane bagasse trash – Piracicaba: PNUD-CTC, Série Caminhos para Sustentabilidade, 2005.

[27] Virtual Palm Encyclopedia. 2009.

[28] Barros, João de. Da Ásia de João de Barros Dos feitos que os Portugueses fizeram no descobrimento, e conquista dos mares, e terras do oriente. Década Terceira. Lisboa : Na Régia Officina Typografica, 1777-1788. Biblioteca Nacional Digital.

[29] EMBRAPA, Babaçu - Programa Nacional de Pesquisa. Brasília: EMBRAPA, 1984.

[30] Antônio Vivacqua Filho. Babaçu: aspectos sócios, econômicos e tecnológicos. Brasília: Universidade de Brasília, 217p, 1968.

[31] Emmerich, Francisco Guilherme. Modelo granular, percolação resistividade, RSE e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: aplicação ao endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200 °C. Campinas: Instituto de Física "Gleb Wataghin", tese de Doutorado apresentada em 08 de Julho de 1987.

[32] Universidade Federal do Piauí. Projeto Babcoäll. http://www.leg.ufpi.br/noticia.php?id=29475.

[33] Teixeira, M. A. Babassu: a new approach for an ancient Brazilian biomass. Biomass and Bioenergy, v. 32, n. 9, p. 857-864, 2008.

[34] Freitas, J. C. C., Emmerich, F. G., Bonagamba, T. J. High-resolution solid state NMR study of the occurrence and thermal transformations of silicon-containing species in biomass materials. American Chemical Society, 2000.

[35] Jair do Amaral Filho. A Economia Política do Babaçu: um estudo da organização da extrato-indústria do babaçu no Maranhão e suas tendências. São Luís: SIOGE - Serviço de Imprensa e Obras Gráficas do Estado, 312 p., 1990.

[36] Vieira, A. P., et al. Epicarp and mesocarp of babassu (Orbignya speciosa): characterization and application in copper phtalocyanine dye removal. Journal of the Brazilian Chemical Society, Brazilian Chemical Society, v. 22, n. 1, p. 21-29, 2011.

[37] Teixeira MA. Babassu - A new approach for an ancient Brazilian biomass. Biomass Bioenergy 2008;32:857-864. doi:10.1016/j.biombioe.2007.12.016.

[38] Emmerich, F. G., Luengo, C. Babassu charcoal: a sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. Biomass and Bioenergy, v. 10, n. 1, p. 41-44, 1996.

[39] Lima, J. R. D. O. Biodiesel de babaçu (Orbignya sp.) obtido por via etanólica. Química Nova, Sociedade Brasileira de Química (SBQ), v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

[40] Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 10.004/2004.

[41] Zimdhal, R. L. Fundamentals of Weed Science. 6ª Ed. San Diego, EUA: Academic Press, 1993, 450 p.

[42] Pedrazzoli, D. S., Herrmann, G. R. Defensivos Agrícolas Naturais: uso e perspectivas - Análise do Mercado de Defensivos Agrícolas Naturais. Brasília-DF, EMBRAPA, 2016. ISBN 978-85-7035-642-0.

[43] Food and Agriculture Organization of the United Nations – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura. Homepage: www.fao.org. 2015. Acesso em fevereiro de 2018.

[44] Van Bruggen, A. H. C. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. Science of The Total Environment, v. 616-617, p. 255-268, 2018.

[45] Herrera-Herrera, A. V. Pesticides and herbicides: types, uses and determination of herbicides. Encyclopedia of Food and Health, p. 326-332, 2016.

[46] IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Homepage: www.ibama.org.br. Acesso em fevereiro de 2018.

[47] Pelaez, V. A (des)coordenação de políticas para a indústria de agrotóxicos no Brasil. Revista Brasileira de Inovação, v. 14, Campinas (SP), p. 153-178, 2015.

[48] Islam, F. Potencial impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. Environment International, v. 111, p. 332-351, 2018.

[49] Cotillas, S., et al. Removal of 2,4-D herbicide ins soils using a combined process based on washing and adsorption electrochemically assisted. Separation and Purification Technology, v. 194, p. 19-25, 2018.

[50] Hammer, C. L., Tukey, H. B. The herbicidal action of 2,4-D dichlorophenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxiacetic acid on bindweed. Science, 100, 154-155, 1944.

[51] Marth, P. C., Mitchell, J. W. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid as a diferential herbicide. Bot. Gaz. 106, 224-232, 1944.

[52] Pokorny, R. Some chlorophenoxyacetic acids. J. Amer. Chem. Soc., 63, 176, 1941.

[53] Santos, J. C. Determination of rice herbicides, their transformation products and clofibric acid using on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography with diode array. Journal of Chromatography A, v. 879, p.3-12, 2000.

[54] Amarante, J. Determination of 2,4-dichlorofenoxyacetic acid and its major transformation product in soil samples by liquid chromatographic analysis. Talanta, v. 60, p. 115-121, 2003.

[55] British Crop Protection Council. The Pesticide Manual: incorporating the agrochemicals handbook. 10. ed. Surrey: Tomlin, 1994. 1341p.

[56] Aksu, Z., Kabasakal, E. Batch adsorption of 2,4-dichloropenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. Separation and Purification Technology, 35, 223-240, 2004.

[57] Ova, D., Ovez, B. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions via adsorption in the presence of biological contamination. J. Environmental Chemical Engineering, 1, p. 813-821, 2013.

[58] Ruhl, A. S. Targeted testing of activated carbons for advanced wastewater treatment. Chemical Engineering Journal, 257, p. 184-190, 2014.

[59] Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R. J. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. Journal of Colloid and Interface Science, 297, p. 434-442, 2006.

[60] Wang, J., Feng, H., Yu, H. Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber. Journal of Hazardous Materials, 144, p. 200-207, 2007.

[61] Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon, v. 42, pp. 83-94, 2004.

[62] Srivastava, B., Jhelum, V., Basu, D. D., Patanjali, P. K. Adsorbents for pesticide uptake from contaminated water: a review. Journal of Scientific & Industrial Research, v. 68, p. 839-850, 2009.

[63] Prado, A.G. S., Vieira, E. M. Avaliação das quantidades crônicas do herbicida 2,4-D aplicadas no solo baseada em estudos de adsorção/dessorção. Associação Brasileira de Química, São Paulo, v. 47, n. 3, p. 239-246, 1998.

[64] BRASIL. Ministério de Saúde. Portaria n.1469/GM. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, DF, p.19-23, 1º janeiro de 2001, Seção 1. Homepage: http://portalweb02.saude.gov. br/saude/. Acesso em janeiro de 2018.

[65] Devipriya, S., Yesodharan, S. Photocalytic degradation of pesticide contaminated water. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, v. 86, p. 309-348, 2005.

[66] Santos, J. C. Determination of rice herbicides, their transformation products and clofibric acid using on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography with diode array. Journal of Chromatography A, v. 879, p.3-12, 2000.

[67] Herbicide Action Course: an intensive course on the activity, selectivity, behavior, and fate of herbicides in plants and soils. West Lafayette. Purdue University, 2003. 975 p.

[68] Bridi, D., *et al.*, Glyphosate and Roundup® alter morphology and behavior in zebrafish. Toxicology, v. 392, p. 32-39, 2017.

[69] Mercurio, P. Glyphosate persistence in seawater. Marine Pollution Bulletin, v. 85, p. 385-390, 2014.

[70] Fauvelle, V. Glyphosate and AMPA passive sampling in freshwater using a microporous polyethylene diffusion sampler. Chemosphere, v. 188, p. 241-248, 2017.

[71] Gasnier, C. Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines. Toxicology, v. 262, p. 184-191, 2009.

[72] Clair, E., Mesnage, R., Travert, C., Séralini, G. A glyphosate-based herbicide induces necrosis and apoptosis in mature rat testicular cells *in vitro* and testosterone decrease at lower levels. Toxicology *In Vitro*, v. 26, n. 2, p. 269-279, 2012.

[73] Thongprakaisang, S. Glyphosate induces human breast cancer cells growth via estrogen receptors. Food Chemical Toxicology, v. 59, p. 129-136, 2013.

[74] Yousef, *et al*. 1995.

[75] Séralini, G. Republished study: long-term toxicity of a Roundup herbicide and a Roundup-tolerantgenetically modified maize. Environmental Science Europe, v. 24, p. 14-31, 2014.

[76] Júnior, O. Efeito de sub-doses de 2,4-D na produtividade de uva Itália e susceptibilidade da cultura em função de seu estádio de desenvolvimento. Engenharia Agrícola, v. 37, p. 35-40, 2007.

[77] Zhang, J. Carbon science in 2016: status, challenges and perspectives. Carbon, v. 98, p. 708-732, 2016.

[78] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of American Chemistry Society, v. 2, n. 60, p. 309-319, 1938.

[79] Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of American Chemistry Society, v. 9, n. 40, p. 1361-1403, 1918.

[80] van Heek, K. W., Mülhen, H. J. Fundamental issues in control of carbon reactivity. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1991.

[81] Linares-Solano, A., C. Salinas-Martínez de Lecea, D. Cazorla-Amorós, I. Martin-Gullon, Energy Fuels, v. 14, p. 142, 2000.

[82] Linares-Solano, A. I. Martin-Gullon, C. Salinas-Martínez de Lecea, B. Serrano. Fuel, v. 79, p. 635, 2000.

[83] John C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, David W. Hand, Kerry J. Howe, George Tchobanoglous. Water Treatment: Principles and design, 3rd edition, p. 1920, 2012. ISBN 978-0-470-40539-0.

[84] Sidney Seckler e Ferreira Filho. Tratamento de água: concepção, projeto e operação de estações de tratamento. Elsevier Editora Ltda. 2017. ISBN: 978-85-352-8740-0.

[85] M. Benítez-Guerrero, J. López-Becero, P. E. Sánchez-Jimenez, J. Pascual-Cosp, Comparison of thermal behavior of natural and hot-washed sisal fibers on their main components: cellulose, xylan and lignin. TG-FTIR analysis of volatile products, Thermochimica Acta 581 (2014) 70-86.

[86] Jenkins, B. M., Bakker, R. R., Wei, J. B. On the properties of washed straw. Biomass and Bioenergy, v. 10, p. 177-200, 1996.

[87] Turn, S. Q., Kinoshita, M., Ishimura, D. M. Removal of inorganic constituents of biomass feedstocks by mechanical dewatering and leaching. Biomass and Bioenergy, v. 12, p. 241-252, 1997.

[88] Arvelakis, S., Koukios, E. G. Physicochemical upgrading of agroresidues as feedstocks for energy production via thermochemical conversion methods. Biomass and Bioenergy, v. 22, p. 331-348, 2002.

[89] Vinodhini, P. A., *et al*. FTIR, XRD and DSC studies of nanochitosan, celulose acetate and polyethylene glycol blend ultrafiltration membranes. International Journal of Biological Macromolecules. n. 104, p. 1721-1729, 2017.

[90] Gani, A., Naruse, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. Renewable Energy, v. 32, p. 649-661, 2007.

[91] Freitas, J. C. C., Bonagamba, t. J., Emmerich, F. G. Investigation of biomass- and polymer-based carbon materials using ^{13}C high-resolution solid-state NMR. Carbon, n. 39, p. 535-545, 2001.

[92] Foston, M. Advances in solid-state NMR of cellulose. Current opinion in biotechnology. n. 27, p. 176-184, 2014.

[93] Poletto, M., Zattera, A. J., Santana, R. M. C. Structural differences between wood species: evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis. Journal of Applied Polymer Science, 2012.

[94] Thierry Ramos Lopes. Utilização de RMN no estado sólido numa abordagem multinuclear para estudo de materiais carbonosos porosos. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Espírito Santo. Departamento de Física. Vitória/ES. 2017.

[95] K. Haddad, M. Jeguirim, S. Jellali, C. Guizani, L. Delmotte, S. Bennici, L. Limousy, Combined NMR structural characterization and thermogravimetric analyses for the assessment of the AAEM effect during lignocellulosic biomass pyrolysis, Energy 134 (2017) 10-23.

[96] Xie, X., *et al.*, Characterization of carbons derived from cellulose and lignin and their oxidative behavior. Bioresource Technology, v. 100, p. 1797-1802, 2009.

[97] El Harmoudi, H., *et al*. Removal of 2,4-D from aqueous solutions by adsorption processes using two biopolymers: chitin and chitosan and their optical properties. Optical Materials, v. 36, p. 1471-1477, 2014.

[98] Liu, W., Yang, Q., Yang, Z., Wang, W. Adsorption of 2,4-D on magnetic graphene and mechanism study. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 509, p. 367-375, 2016.

[99] Pandiarajan, A., Kamaraj, R., Vasudevan, S., Vasudevan, S. OPAC (Orange peel Activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxiacetic acid herbicides from water: Adsoprtion, kinectic modelling and thermodynamic studies. Bioresource Technology 261 (2018) 329-341.

[100] Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J Am Chem Soc 38 (1916) 2221-2295.

[101] Freundlich, H.M.F. Über die adsorption in lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 57 (1906) 385-470.

[102] Wang, T., Yang, W., Song, T., Li, C., Zhang, L., Wang, H., Chai, L. Cu-doped Fe3O4 magnetic adsorbent for arsenic: synthesis, property and sorption application. RSC Adv. 5 (2015) 50011-50018.

[103] Zheng, H. Liu, D. Zheng, Y., Liang, S., Liu, Z. Sorption isotherm and kinectic modelling of aniline on cr-bentonite. J. Harzard. Mater. 167 (2009) 141-147.

[104] Gunay, A., Arslankaya, E., Tosun, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinectics. J. Hazard. Mater. 146 (2007) 362-371.

[105] Daniel Harris. Análise Química Quantitativa. Editora LTC, 3526p., 9ª Ed., 2017.

[106] Teoh, Y.P., Ali Khan, M., Choong, T.S.Y. Kinect and isotherm studies for lead adsorption from aqueous phase on carbon coated monolith. Chem. Eng. J. (2013) 217 248-255.

[107] Zhang, F., Du, N., Song, S., Hou, W. Mechano-hydrothermal synthesis of SDS intercalated LDH nanohybrids and their removal efficiency for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution. Mater. Chem. Phys. 152 (2015) 95-103.

[108] Zhang, H., Liu, Q., Wang, J., Yan, H., Jinga, X., Zhanga, B. Preparation of magnetic calcium silicate hydrate for the efficient removal of uranium from aqueous systems. RSC Adv. 5, 2015, 5904-5912.

[109] Kim, T. Y., Kim, S. J., Cho, S. Y. Adsorption and separation characteristics of herbicides onto activate carbon. Adsorption, v. 11, p. 217-221, 2005.

[110] Lin J., Zhan, Y., Zhu, Z. Adsorption characteristics of copper (II) ions from aqueous solution onto humic acid-immobilized surfactant-modified zeolite. Colloid Surface A, 284 (1-3), 9-16, 2011.

[111] Pap S., Knudsen T.S., Radonic J., Maletic S., Igic S.M., Sekulic M.T. Utilziation of fruit processing industry waste as green activated carbon for the treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated water. Journal of Cleaner Production 162, 958-972, 2017.

[112] Hasley, G.D. The role of surface heterogeneity in adsorption. Adv. Catal. 4, 259-269, 1952.

[113] Weber Jr, W.J., Morris, J.C. Kinectics of adsorption of carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 (1963) 31-59.

[114] Yue, Y., Zhang, Y., Zhou, L., Qin, J., Chen, X. In vitro study on the binding of herbicide glyphosate to human serum albumin by optical spectroscopy and molecular modeling. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, v. 90, p. 26-32, 2008.

[115] Hassinen, T., Peräkylä, M. New energy terms for reduced protein models implemented in an off-lattice force field. Journal Computational Chemistry, v. 22, p. 1229, 2001.

[116] Shih, J. H., Chen, C. L. Molecular dynamics simulation of bisphenol: a polycarbonate. Macromolecules, v. 28, p. 4509, 1995.

[117] Rocha, G. B. RM1: A reparametrization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br and I. Journal of Computational Chemistry, v. 27, p. 1101, 2006.)

[118] Stewart, J. J. Optimization of parameters for semiempirical methods V: modification of NDDO approximations and application to 70 elements. Journal of Molecular Modeling, v. 13, p. 1173, 2007.

[119] Oliveira, O. V., Gonçalves, A. S. Quantum chemical studies of Endofullerenes ($M@C_{60}$), where M = H_2O, Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+} e Ca^{2+}. Computational Chemistry, v. 2, p. 51-58, 2014.

[120] Gonçalves, A. S., França, T. C. C., Oliveira, O. V. Computational studies of acetylcholinesterase complexed with fullerene derivates: a new insight for Alzheimer

disease treatment. Journal of Biomolecular Structure and Dynamics, p. 1538-0254 (online), 2015.

[121] Haddad, K. Combined NMR structural characterization and thermogravimetric analyses for the assesment of the AAEM effect during lignocellulosic biomass pyrolysis. Energy, v. 134, p. 10-23, 2017.

[122] Brinkman, A. Correlating cellulose nanocrystal particle size and surface area. Langmuir, v. 32, p. 6105-6114, 2016.

[123] Haw, J. F., Maciel, G. E., Schroeder, H. A. Carbon-13, nuclear magnetic resonance spectrometric study of wood and wood pulping with cross polarization and magic-angle spinning. Analytical Chemistry, American Chemical Society, v. 56, n. 8, p. 1323-1329, 1984.

[124] Foston, M. Advances in solid-state NMR of cellulose. Current Opinion in Biotechnology, v. 27, p. 176-184, 2014.

[125] X-ZQ, Xi ZP, Zhou Y, Luo Z. padrões de difração de grafite e carbono turbostrático. Carbon 2007; 45: 1686-95. doi: 10.1016 / j.carbon.2007.03.038.

[126] M.S. Solum, R.J. Pugmire, M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Evolution of carbon structure in chemically activated wood, Carbon 33 (1995) 1247-1254.

[127] J.C.C. Freitas, A.G. Cunha, F.G. Emmerich, solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) methods applied to the study of carbon materials. In: L.R. Radovic (Ed.). Chemistry and Physics of Carbon, 31 CRC, Press, Boca Raton, 2012, pp. 85-170.

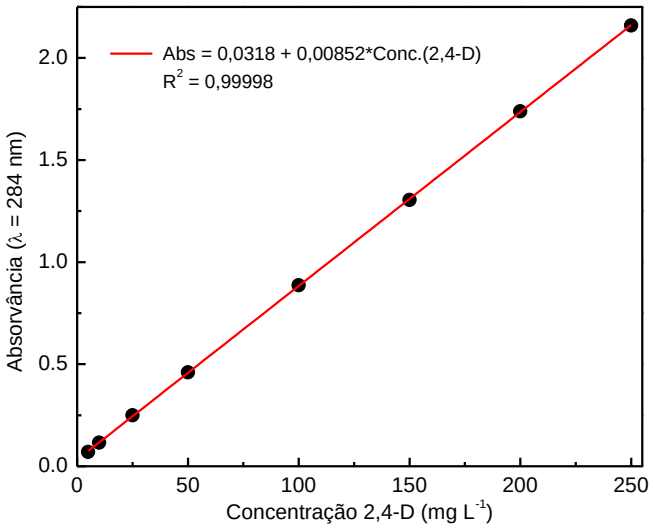
[128] Li Z.Q, Lu C.J, Xia Z.P, Zhou Y, Luo Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. Carbon 2007;45:1686-95. doi:10.1016/j.carbon.2007.03.038.

[129] Dubinin, M. M., Radushkevich, L. V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. 55, 331-333, 1974.

[130] Gunay, A., Arslankaya, E., Tosun, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinects. J. Hazard. Mater. 146, 362-371, 2007.

[131] Buffle, J. Complexation reactions in aquatic systems: na analytical approach. Chichester: J. Wiley/Ellis Horwood Ltda., 1988.

[132] Ronaldo Ferreira do Nascimento. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

APÊNDICE

Curva Analítica construída para quantificação do herbicida 2,4-D nos ensaios de adsorção utilizando os carvões ativados.