



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA**

Leandro Santos Queiroz

**Utilização de carvão ativado produzido a partir do resíduo do
processamento do Açaí para remoção de Ferro (III) em água**

Belém/PA

2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA**

Leandro Santos Queiroz

**Utilização de carvão ativado produzido a partir do resíduo do
processamento do Açaí para remoção de Ferro (III) em água**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado para a obtenção do título de
Bacharel em Química, Instituto de
Ciências exatas e naturais, Universidade
Federal do Pará.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Emmerson
Ferreira da costa

Belém/PA

2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA**

Leandro Santos Queiroz

**Utilização de carvão ativado produzido a partir do resíduo do
processamento do Açaí para remoção de Ferro (III) em água.**

Data da apresentação: ____/____/____

Conceito: _____

Banca examinadora

Prof. Dr. Carlos Emmerson Ferreira da costa
(Faculdade de Química /ICEN/UFPA - Orientador)

Prof. Dr. Luiz Kleber Carvalho de Souza
(Departamento de Química /ICE/UFAM -)

Prof. Dr. Waldinei Rosa Monteiro
(Faculdade de Química /ICEN/UFPA - Membro)

**Bélem-PA
2016**

AGRADECIMENTOS

Á DEUS embora muitas das vezes não merecesse, sei que ele sempre esteve comigo.

Ao meu pai, Raimundo Favacho Queiroz exemplo de homem trabalhador que fez de tudo para que nada faltasse aos seus filhos.

Á minha mãe, Raimunda Regina Borges Santos minha rainha, obrigado pelos incentivos nas horas ruins e boas, sem ela nada disso seria possível.

Ao Dr. Carlos Emmerson Ferreira da Costa não somente pela dedicação, paciência e orientação deste trabalho, mas por acreditar no potencial dos seus alunos desde a iniciação científica. Espelho para seus alunos, um exemplo de vida e profissional.

Aos meus irmãos Luiz Carlos Santos Queiroz e Larissa Santos Queiroz pelas brigas e risadas.

Ao Dr. Luiz Kleber Carvalho de Souza meu primeiro contato com pesquisa científica, dedicação em pessoa. Obrigado pelos ensinamentos e momentos de descontrações no laboratório.

Aos professores Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho, Dr. José Roberto Zamian, Dr. Adriano Nascimento e Dr. Waldinei Monteiro pelos incentivos.

Aos amigos de turma (Marcos, Adriano, Keila, Lorena, Maricelia, Luanna, Tiago e Viviane) pelos estudos, trabalhos e brincadeiras realizados durante 4 anos e meio.

Aos amigos do Laboratório de Óleos Vegetais e Derivados (Claudia, Erika, Vanessa, Fernanda, Samantha, Prof. Everaldo, Taiane, Katiane, e Moisés) pelos trabalhos realizados e brincadeiras.

Aos amigos do LAPAC (Lorena, Willison, Erica, Dr. Rogério, Dr. Miguel e Dr.(a) Patrícia e Prof. Paulo)

Aos velhos amigos do LCO (Rafael Bastos, Ozeias, Kelly, Franklin e Rafael Pontes).

RESUMO

O resíduo do processamento do fruto do açaí, foi utilizado para produção de carvão ativado, para a remoção de ferro (III) em solução aquosa em comparação com o carvão comercial. O carvão ativado foi preparado carbonizando a biomassa a 600°C, seguida de ativação química, com KOH 50% (m/m), nas proporções de 1:1 e 5:1 KOH/carvão em massa (CAK1 e CAK5) respectivamente. Os resultados de TG/DTG dos carvões apresentaram baixos teores de cinzas (<7%). Dados de adsorção-dessorção de N₂ mostraram que ativação por KOH influenciou diretamente nas propriedades texturiais dos carvões produzidos (área superficial, volume e tamanho de poros) alcançando 2744 m².g⁻¹ de área superficial. Foram criados sítios ácidos na superfície dos carvões como uma maneira de ampliar a variedade de compostos adsorvidos por eles. A criação desses sítios ácidos consiste no tratamento com HNO₃ sob microondas, criando grupos oxigenados tal como: Carboxílicos, Fenólicos e Lactônicos em suas superfícies. Estes óxidos foram caracterizados pelo método de Boehm e FT-IR. Os ensaios de adsorção foram realizados em (pH 5, tempo de contato 30 minutos, dosagem de adsorvente 1g.L⁻¹, concentração de ferro (III) 50 ppm). A capacidade de remoção de ferro para os carvões produzidos ficou acima de 55% enquanto para o carvão comercial essa capacidade ficou abaixo de 36%.

Palavras-chave: Resíduo do processamento do açaí, carvão ativado, remoção de metal.

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1. Possíveis estruturas de óxidos na superfície do carvão ativado	17
FIGURA 2. Curva TG/DTG do caroço do açaí	22
FIGURA 3 Curva TG/DTG dos carvões	23
FIGURA 4. Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ (a) e distribuição de tamanho de poros (b) dos carvões ativados..	24
FIGURA 5. Espectro de FT-IR de CAK1 e CAK1-M.....	26
FIGURA 6. Espectro de FT-IR de CAK5 e CAK5-M	26
FIGURA 7. Espectro de FT-IR do Carvão Comercial e Carvão Comercial-M.	33
FIGURA 7. Curva de calibração de Ferro (III).....	27
FIGURA 8. Porcentagem de Remoção de Ferro (III) dos carvões.....	29

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1. Teor de cinzas dos carvões.....	23
TABELA 2. Rendimento e parâmetros texturais dos carvões	24
TABELA 3. Grupos ácidos na superfície dos carvões.....	25
TABELA 4. Quantidade remanescente de Fe (III).....	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
g	Grama
s	Segundos
L	Litro
%	Porcentagem
mg	miligrama
Fe (III)	Ferro (III)
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria derivada
ADS-DSS N2	Adsorção-dessorção de N ₂
FT-IR	Infravermelho com transformada de Fourier
UV-VIS	Ultravioleta- Visível

SUMÁRIO

	Página
1.INTRODUÇÃO	11
2.OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Ferro.....	13
3.1.1 Ocorrência.....	13
3.1.2 Problemas provocados pelo metal.	13
3.1.3 Tecnologias para remoção de Ferro	14
3.2 Carvão Ativado.....	15
3.2.2 Modificação do carvão ativado	16
3.3 Biomassa Residual Amazônica: Caroco do Açaí.	17
4.MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 Obtenção da matéria prima	19
4.2 Preparação do carvão ativado.....	19
4.2.1 Granulometria das partículas da Biomassa.....	19
4.2.2 Carbonização da Biomassa.....	19
4.2.3 Processo de ativação do carvão.....	19
4.3 Caracterizações dos Carvões	20
4.3.1 Estudo da Termodecomposição.....	20
4.3.2 Caracterização Morfológica.....	20
4.3.3 Determinação dos Grupos Ácidos por Titulação Boehm	20
4.3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	21
4.4 Adsorção de Ferro (III)	21
4.4.1.1 Solução padrão de Ferro (III)	21
4.4.1.2 Curva de Calibração.....	21
4.4.1.3 Análise das amostras	21
5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1 Análises Termogravimétricas	22

5.2 Adsorção-Dessorção de Nitrogênio.....	23
5.3 Grupos ácidos na superfície do carvão	24
5.4 Análise de Infravermelho (FT-IR)	25
5.5 Adsorção de íons Fe (III).....	26
6.CONCLUSÃO	29
7.REFERÊNCIAS.....	30

1. INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas que o mundo vem enfrentando é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica. Especificamente no estado do Pará, a poluição por íons de ferro é um dos mais sérios problemas ambientais. Efluentes, resultados de tarefas domésticas e atividades indústrias induzem mudanças consideráveis nas propriedades físicas e químicas das águas. Dessa forma a remoção de ferro da água é um desafio importante para a comunidade científica.

Diversos processos têm sido sugeridos para remoção de ferro da água tais como, oxidação (Fe: 5-10 ppm), troca iônica (Fe < 0,5 ppm) entre outros. No entanto, a maioria desses processos de remoção têm desvantagens, tais como a contínua entrada de produtos químicos, custos elevados, e remoção incompleta do metal (Mohamed E. et al., 2007).

A adsorção é um processo muito eficaz para várias aplicações e o sólido adsorvente mais comumente utilizado é o carvão ativado, que é largamente usado para remoção de metais e matéria orgânica da água (Ioannidou *et. al.*, 2007; Pathania *et. al.* 2013). Carvão ativado é produzido pela ativação química ou física de qualquer material carbonáceo tal como; caroços e bagaços de frutas, resíduos de madeira e entre outros (Ioannidou *et. al.*, 2007). Caracterizado pela sua grande área superficial específica de (500- 3000 m².g⁻¹), volume e tamanho de poros ajustáveis que conferem ao carvão ativado a propriedade de adsorção.

Carvão ativado também possui diferentes grupos funcionais em sua superfície incluindo grupos ácidos como: carboxílicos, fenólicos e lactônicos, na qual as propriedades de adsorção são fortemente influenciadas pelo tipo e quantidade destes grupos funcionais. Esse grupos ácidos podem ser criados submetendo o carvão com agentes oxidantes (Y. Chun *et al.*, 2007; J. Rivera *et al.*, 2011). Uma importante aplicação de carvão ativado modificado (presença de grupos funcionais na superfície do carvão) é remoção de contaminantes orgânicos da água (El-Shafey *et.al.* 2016; V. Srihari *et. al* 2009).

Uma alternativa de diminuir os custos com a produção de carvão ativado é a utilização de caroço do açaí, no qual o estado é o principal produtor desse fruto. Seus caroços são descartados em locais inapropriados e têm pouca utilidade industrial. (De Souza, L. 2014).

O presente trabalho apresenta a utilização do caroço do açaí na produção de carvão ativado e fazer a modificação destes com HNO₃ sobre microondas que serão usados para remoção de íons férricos (Fe³⁺) da água em comparação com um carvão retirado do filtro comercial de purificação de água.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Estudo da capacidade de adsorção de ferro (III) pelos carvões ativados e modificados oriundo do caroço do Açaí

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produção de carvão ativado a partir do caroço do açaí por meio de razões agente ativante/precursor
- Modificar a superfície dos carvões ativados e comercial
- Avaliar os teores de cinzas dos carvões ativados e do carvão comercial por (TG/DTG)
- Determinar as propriedades texturiais dos carvões ativados e do carvão comercial pelas isotermas de ADS-DSS de N₂
- Avaliar as bandas de absorção dos carvões por FTIR
- Quantificar os grupos ácidos na superfície dos carvões pela titulação de Boehm
- Quantificar o teor de ferro (III) remanescente após a adsorção
- Comparar os carvões ativados produzidos e o carvão comercial

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ferro

3.1.1 Ocorrência.

O ferro é o segundo metal mais comum na crosta terrestre, apenas em menor quantidade que o alumínio. Suas fontes são minerais escuros (máficos) como: magnetita, biotita, pirita, piroxênios, anfibólios e no ambiente natural, a origem desse elemento pode estar relacionada a depósitos orgânicos, detritos de plantas, podendo associar-se a colóides ou húmus, o que dá a cor amarelada à água (Lima, 2003).

Segundo Richter e Azevedo Netto (1991), teores elevados de ferro são encontrados, com maior frequência nos seguintes casos:

- Águas superficiais, com matéria orgânica, nas quais o ferro se apresenta ligado ou combinado com a matéria orgânica e, frequentemente, em estado coloidal;
- Águas subterrâneas (poços, fontes e galerias de infiltração), agressivas (pH baixo, ricas em gás carbônico e sem oxigênio dissolvido), sob a forma de bicarbonato ferroso dissolvido;
- Águas poluídas por certos resíduos industriais ou algumas atividades de mineração.

Encontrado em águas naturais de pH baixo e na ausência de oxigênio, o ferro encontra-se na formas quimicamente reduzidas (Fe^{+2}). Quando o material é oxidado pela aeração ou pela aplicação de cloro, o mineral é precipitado conferindo a água uma aparência de vermelho a preto. Em águas superficiais o ferro geralmente está presente na forma Fe(III) . Em camadas profundas de alguns reservatórios com pouco oxigênio dissolvido ou em águas subterrâneas, está na forma de Fe(II) , Fe(OH)^+ ou na forma de quelatos.

3.1.2 Problemas provocados pelo metal.

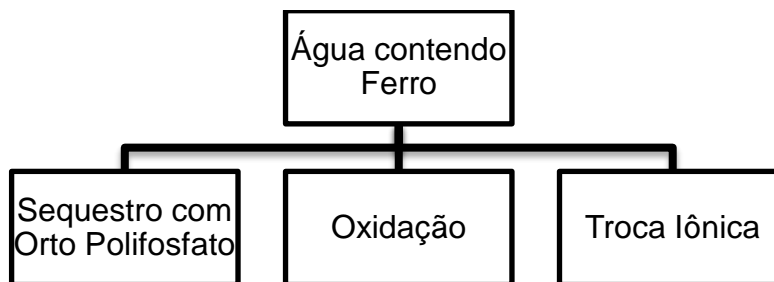
A presença de ferro na água distribuída à população causa sérios inconvenientes, tais como: manchas em roupas e utensílios sanitários; sabor desagradável; interferência em processos industriais; podem causar depósitos e incrustações em canalizações; favorecem o aparecimento de bactérias ferruginosas. A matéria orgânica, representada principalmente pelas substâncias húmicas, associa-se facilmente com metais e óxidos formando complexos, os quais modificam as espécies metálicas em solução, geralmente reduzindo os íons metálicos livres. (RICHTER et. al., 1991).

Ao ser ingerido em altas concentrações o ferro pode se acumular no organismo

podendo causar doença como: a hemocromatose. A Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde, de 12 de dezembro de 2011, estabelece como valores máximos permitidos 2,4 mg.L⁻¹ de ferro total (Brasil 2011).

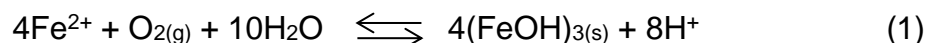
3.1.3 Tecnologias para remoção de Ferro

O tratamento para remoção de ferro geralmente envolve: oxidação que pode ser (pelo ar, cloro ou ozônio seguido por filtração); precipitação química seguida por filtração, ou, ainda, troca iônica. O fluxograma 1, ilustra resumidamente as principais tecnologias para a remoção de ferro da água.



Fluxograma 1. Técnicas para remoção de Ferro da água.

No entanto deve-se conhecer a capacidade da instalação de tratamento, o pH da água e a presença de outros contaminantes que determinam o processo mais econômico para cada caso. Por exemplo, a troca iônica só é recomendada quando a concentração de ferro é muito baixa (0,5 mg.L⁻¹). Dentre estes o mais utilizados é oxidação do metal. A oxidação consiste em adicionar á água contendo Ferro (II) um oxidante tal como: O₂ (concentração de ferro > 5 mg.L⁻¹), Cl₂ (concentração de ferro < 2 mg.L⁻¹), KMnO₄, Ozônio e entre outros. Após a reação ocorre a formação de precipitado que pode ser separado por filtração, reações (1),(2),(3). Se água já contiver Ferro (III), basta elevar o pH acima de 6,5 que ocorre a precipitação (Richter *et. al.*, 1991)



A desvantagem da técnica de oxidação além de utilizar um agente químico, é quando o metal está complexado com matéria orgânica, ao qual dificulta o processo de oxidação. Um método eficiente para remoção destes complexos é adsorção em carvão ativado.

3.2 Carvão Ativado

Carvão ativado é um material composto predominantemente de carbono, consiste em segmentos de folhas de grafeno ligados aleatoriamente, essas folhas possuem tamanhos diferentes e graus de imperfeições (presença de heteroátomos, buracos, não paralelismo (MARSH *et. al.* 2006)).

Devido sua elevada área superficial e estrutura de poro bem desenvolvida, possui amplas aplicações como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisadores. O carvão ativado é um dos adsorventes mais importantes do ponto de vista industrial. Interessam as mais diversas áreas industriais tais como: o tratamento de água, processamento de alimentos, produtos farmacêuticos, produtos químicos, petróleo, nuclear e automóvel, devido às suas propriedades de adsorção.

A formação de diferentes tamanhos de poros apresentado pelo carvão ativado, podem ser classificados, segundo a IUPAC. Microporo possui tamanho de poro menor que 2 nm, mesoporos poros de 2 a 50 nm e macroporo possui tamanho de poro maior que 50 nm (SING, 1982).

Qualquer material carbonáceo pode ser utilizado para a produção de carvão ativo, entretanto para diminuir os custos com a síntese, recomenda-se utilizar materiais que são rejeitos industriais, que tenham pouca utilidade ou nenhuma, dando um valor agregado a estes. Dentre estes materiais destacam-se caroços de frutas, cascas de frutas, resíduos de petróleos e rejeitos de madeira. Vale ressaltar que as propriedades físico-químicas do carvão ativo dependem ambos do precursor (matéria-prima) bem como do regime de ativação (física ou química). Os itens abaixo indicam os fatores para escolha da matéria-prima favorável para a produção de carvão ativado (M. DIAZ *et. al.* 2006).

- Alto rendimento em carvão ativo com alta capacidade de adsorção, alta densidade e dureza.
- Baixa quantidade de inorgânicos: diminuem a capacidade de adsorção
- Abundância e custo: O material de partida influenciará no preço final da síntese, disponibilidade é fator primordial para a síntese.

Dessa forma a busca por matérias-primas que tenham disponibilidade e que diminuam o custo da síntese do carvão ativo são essências.

3.2.1 Métodos de ativação

O processo de ativação divide-se em ativação física e química. A ativação física consiste em aquecer o material na presença gases oxidante tal como: CO₂, vapor de

água, ar sintético ou misturas desses. Por outro lado a ativação química consiste na mistura da matéria-prima com espécies químicas tal como: KOH, H₃PO₄ e ZnCl₂ sob tratamento térmico.

A espécie química mais utilizada pela indústria para ativação e a utilização via KOH. A ativação química oferece muitas vantagens uma vez que é realizado em uma única etapa, combinando carbonização e ativação, realizada em baixas temperaturas resultando em um melhor desenvolvimento da estrutura de poros (O. Ioannidou *et. al* 2006).

Segundo Wang e Kaskel há três mecanismos aceitos para ativação por KOH:

- Lixiviação do carbono estrutural por compostos de potássio através de reações redox, no qual a ativação química é responsável pelo desenvolvimento da porosidade;
- Gaseificação do carbono estrutural por gases (H₂O e CO₂) formados devido as complexas reações entre KOH e carbono;
- Intercalação de K metálico entre camadas de carbono resultando na expansão dessas camadas.

3.2.2 Modificação do carvão ativado

Carvão ativado tem sido comprovado ser um eficiente adsorvente para remoção de uma variedade de poluentes orgânicos ou inorgânicos em solução aquosa. Enquanto a eficácia do carvão ativado como adsorvente é bem documentado, pesquisas com carvão ativado modificado vêm ganhando notoriedade devido a afinidade com certos contaminantes inorgânico, facilitando sua remoção da água (Shuheng Y. *et.al.*, 2016).

É essencial entender os fatores que influenciam na adsorção dos carvões ativados modificados para o melhor desempenho do material. Esses fatores são área superficial volume de poros, distribuição de tamanho de poro e a presença dos grupos presentes na superfície do carvão.

O uso de agentes oxidantes é um dos métodos mais utilizados para modificação da superfície do carvão. A oxidação pode ser em fase gasosa (ar, oxigênio ou ozônio) ou em fase líquida com (HNO₃, H₂O₂, NaOCl, KMnO₄ entre outros). A maioria dos trabalhos científicos indicam que o tratamento com H₂O₂ produz mínimas modificações texturiais. Enquanto o tratamento com HNO₃ mostra fortes efeitos com alta concentração de ácido. Tais como: Diminuição da área superficial e volume de poro e aumento da acidez do material devido a criação de grupos oxigenados (J. Riveira *et. al.*,2011).

A Figura 1 ilustra algumas possíveis estruturas presente na superfície do carvão após sua modificação. Grupos carboxílicos (a) podem dar anidridos carboxílicos (b). Grupos carboxílicos ou grupos hidroxílicos, grupos carbonílicos podem condensar a lactonas (c) ou formar lactois (d). Grupos hidroxílicos simples (e), grupos carbonílicos isolados (f) ou arranjados em quinonas (g) e finalmente o oxigênio como heteroátomo entre carbonos. Outros tipos de grupos oxigenados são muito difíceis de detectar (H.P. BOEHM 1994).

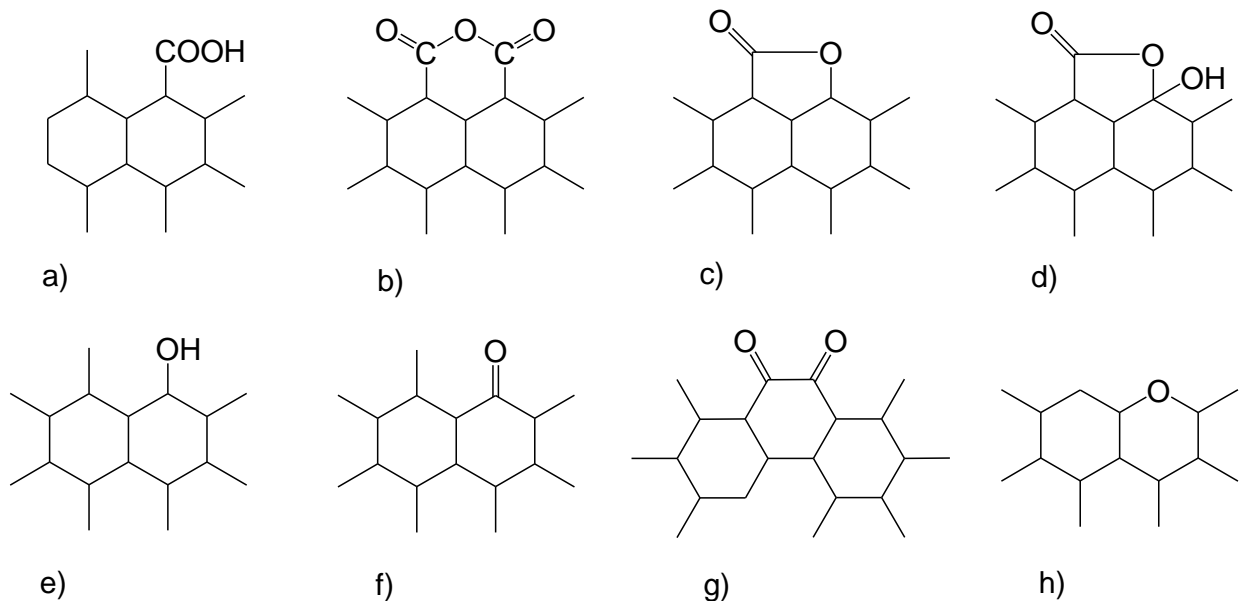


Figura 1. Possíveis estruturas de óxidos na superfície do carvão ativado

Os grupos de (a) a (e) possuem valor de constante de acidez bastante diferente uns dos outros, o que permite que eles sejam diferenciados por volumetria ácido-base. A força ácida dos grupos diminui na seguinte ordem: carboxílicos > lactônicos > fenólicos.

3.3 Biomassa Residual Amazônica: Carvão do Açaí.

A floresta Amazônica, localizada no norte do Brasil, é a maior floresta tropical do planeta, sendo também conhecida por sua rica biodiversidade e certas peculiaridades que a difere de outras regiões no país. Devido a sua ampla vegetação inúmeras pesquisas científicas vêm sendo realizadas para determinação de propriedades específicas que visem uma aplicação para a sociedade de forma barata que tenha disponibilidades de recursos e que seja ecologicamente correta.

Deste modo, uma aplicação barata é a utilização de biomassa residual para a produção de carvão ativo, uma vez que a matéria-prima apresenta baixo custo, abundância, além de ser renovável, e que na maioria das vezes, não possuem destino apropriado. Os constituintes predominantes na biomassa residual são lignina, celulose

e hemicelulose, aos quais são determinantes na produção de carvão ativo (Sud *et. al.* 2008; M. DIAZ *et. al.* 2006).

Os resíduos industriais são considerados grande problema para empresas, sociedade e governo. O armazenamento e descarte de resíduos são uma grande preocupação uma vez que os custos são altos, devido ao volume a ser manipulado ou estocado. Com a finalidade de minimizar os problemas com os descarte de resíduos foi criada a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a política nacional de resíduos sólidos.

Uma biomassa abundante no estado do Pará para a produção de carvão ativado é o caroço do açaí, uma biomassa que é o rejeito do processamento do fruto do açaí. O açaí é o fruto do açazeiro (*Euterpe oleracea* Mart.), nativo da Amazônia brasileira e o Estado do Pará é o principal centro de dispersão natural dessa palmácea.

A produção do Açaí é uma das atividades mais importantes para o estado do Pará. Somente na cidade de Belém, existem cerca de 3 mil estabelecimentos que comercializam o açaí já processado, atendendo a um consumo diário de 440 mil quilos do fruto (IBGE, 2007) e gerando aproximadamente 365 toneladas por dia de lixo orgânico, constituído principalmente de caroços. Apesar de todos os seus benefícios, o caroço do Açaí gera impactos ambientais. Cerca de 80% do total de açaí processado transforma-se em resíduo, ainda sem destinação econômica adequada, sendo jogados sem nenhum tratamento nas ruas, rios e lixões (FARINAS *et. al.* 2009).

Portanto a produção de carvão ativo a partir de biomassa residual deverá fornecer uma fonte renovável, abundante, agregar valor e ajudar a reduzir problemas ambientais, além de substituir fontes precursoras na produção de carvão ativo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção da matéria prima

Os caroços do açaí que foram utilizados como biomassa precursora para a produção de carvão ativado foi obtido no mercado Ver-o-Peso situado em Belém, Pará. O filtro de carvão comercial foi obtido em um supermercado de Belém-PA.

4.2 Preparação do carvão ativado

4.2.1 Granulometria das partículas da Biomassa

Os caroços de açaí foram secos em estufa a 100 °C modelo (Q317M-42), em seguida triturados, utilizou-se uma granulometria com partículas menores que 60 mesh marca (Bronzinox).

4.2.2 Carbonização da Biomassa

A biomassa resultante foi carbonizada em temperatura de 600°C com fluxo de nitrogênio 80 mL.min⁻¹, razão de aquecimento 10°C.min⁻¹ por 60 minutos.

4.2.3 Processo de ativação do carvão

O procedimento de ativação com KOH consistiu em adicionar solução de hidróxido de potássio KOH 50% m/m, nas proporções de 1:1 e 5:1 KOH/carvão em massa. Em seguida as misturas foram submetidas ao processo de pirólise, com dois patamares de aquecimento, de 130°C por 720 minutos e 850°C por 60 minutos, sobre fluxo de 80 mL.min⁻¹ de nitrogênio e razão de aquecimento 10°C.min⁻¹.

Após esse processo os carvões foram lavados com 50 mL de ácido clorídrico HCl 1M e lavados água deionizada até pH constante e colocados em estufa a 100°C por 12 horas e depois pesado.

A amostra obtida foi rotulada com CA (carvão ativado) seguido da abreviação do agente ativante (K) e a proporção em peso de KOH/carvão, por exemplo, CAK1.

4.2.4 Modificação do Carvão Ativado

0,07 g de carvão e 35 mL de HNO₃ 8M foram misturados em balão de fundo chato e colocados no microondas sobre as condições fixas: Potência 400 W e tempo 20 min. Após esse processo deixou-se esfriar o balão a temperatura ambiente e então lavou-se com água até pH 7.

As amostras foram nomeadas colocando-se um "M" no final, indicando a modificação no carvão. Por Exemplo CAK1-M.

4.3 Caracterizações dos Carvões

4.3.1 Estudo da Termodecomposição

As análises termogravimétricas foram realizadas no aparelho DTG 60H fabricado pela Shimadzu. Para avaliação do teor de cinza do caroço do açaí, dos carvões ativados e o comercial com a programação de 10°C/min até 900°C com fluxo de 50 mL.min⁻¹ de ar sintético.

4.3.2 Caracterização Morfológica

A área superficial, distribuição e volume de poros do CAK1, CAK5 e do carvão comercial foram obtidos por adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K em analisador volumétrico modelo Tristar II 3020 fabricado pela Micromeritics. Área superficial específica foi determinada pelo método B.E.T (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938) através das isotermas de adsorção de nitrogênio na faixa de pressão relativa de 0,05-0,15, o volume total de poro foi estimado a partir da quantidade adsorvida em $p/p^0 = 0,98$ (KRUK, 2001). Antes da análise as amostras foram tratadas a 200° C por 2 horas sob vácuo.

4.3.3 Determinação dos Grupos Ácidos por Titulação Boehm

Foram preparadas soluções padrão das bases: hidróxido de sódio, carbonato de sódio e bicarbonato de sódio, todas a 0,10 mol.L⁻¹. Também foi preparada solução padrão de ácido clorídrico 0,10 mol.L⁻¹. Adicionou-se em 3 erlenmeyers de 250 mL, 0,25 g de carvão e 30 mL de uma das bases. As misturas de CA e solução de base foram fechadas e colocadas sob agitação, por 24 horas à temperatura ambiente. Após filtração da mistura, uma alíquota de 5 mL do filtrado foi misturada com excesso de 10 mL da solução de HCl e titulada por retorno com solução padrão de NaOH 0,10 mol.L⁻¹, usando-se o indicador fenolftaleína. Um teste em branco foi executado (sem adição do adsorvente).

A quantidade de grupos ácidos (G.A) em mmol.g⁻¹ foi determinado a partir da diferença entre volume de NaOH gasto na amostra e o branco. Conforme a equação 1:

$$G. A = \frac{V_t \times M_b \times (V_a - V_b) / V_{al}}{m}$$

Onde,

V_t = Volume inicial da Base (mL)

M_b = Concentração de NaOH (mol.L⁻¹)

V_a = Volume gasto de NaOH na titulação (mL)

V_b = Volume do Branco (mL)

V_{al} = Volume da alíquota do filtrado tomado p/ titulação (mL)

m = massa de carvão (g)

A quantidade de grupos Carboxílicos, Fenólicos e lactônicos foram encontrado assumindo que NaOH neutraliza grupos Carboxílicos, Lactônicos e Fenólicos e que Na₂CO₃ neutraliza grupos carboxílicos e lactônicos e NaHCO₃ neutraliza somente grupos carboxílicos (BOEHM, 2002).

4.3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises de infravermelho foram realizadas em espectrofotômetro por transformada de Fourier (FT-IR), modelo (Nicolet IS5). Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Para esta análise, foram preparadas pastilhas, sendo as amostras prensadas mantendo-se uma razão 1:100 entre a massa do carvão e do brometo de potássio (KBr).

4.4 Adsorção de Ferro (III)

O processo de adsorção foi realizado utilizando uma solução 50 ppm de Ferro III em temperatura de 25°C, pH 5, dosagem de adsorvente 1 g.L⁻¹ sob agitação por 30 minutos. Após o processo a mistura foi filtrada e então amostra de água foi coletada para quantificação no UV-VIS modelo (Evolution array).

4.4.1 Quantificação de ferro (III)

4.4.1.1 Solução padrão de Ferro (III)

Para quantificação de ferro (III) foi feita uma solução 1000 ppm de sulfato férrico amoniacal. Em seguida adicionou-se 10 mL de HCl concentrado e diluído com água destilada á 1 litro.

4.4.1.2 Curva de Calibração

Para curva de calibração foram feitas diluições da solução padrão 1000 ppm nas concentrações de 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 ppm em balões volumétricos de 100 mL. Após adicionou-se 10 mL de solução de KSCN 20% (m/m) e em seguida 6 mL de HNO₃ 4 mol.L⁻¹ e aferiu-se o balão com água destilada. Em seguida foi feita leitura da absorbância em 480 nm.

4.4.1.3 Análise das amostras

Para cada amostra de água transferiu-se uma alíquota de 80 mL para um balão volumétrico de 100 mL. Adicionou-se 10 mL de solução KSCN 20%, em seguida 6mL de HNO₃ 4 mol.L⁻¹ e aferiu-se o balão. Em seguida foi feita leitura da absorbância em 480 nm.

5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises Termogravimétricas

A figura 2 ilustra a termodecomposição do caroço do açaí em atmosfera de ar sintético, em que os principais componentes são hemicelulose, celulose e lignina. A hemicelulose e celulose decompõem-se mais rapidamente (220–350°C) e (350-450°C) respectivamente, enquanto a lignina mais lentamente em uma ampla faixa de temperatura (160-900°C) (Haiping Yang, et. al., 2007). Uma perda inicial de massa de (7,16%) entre (25-150°C) devido à umidade. Logo em seguida ocorre a desvolatilização (59,76%) e combustão (23,96%) do carvão entre (200°C - 315°C) e (370°C - 477°C) respectivamente. Finalmente uma pequena perda (7,65%) de massa entre (477°C - 554°C) relacionado a resíduo de carbono.

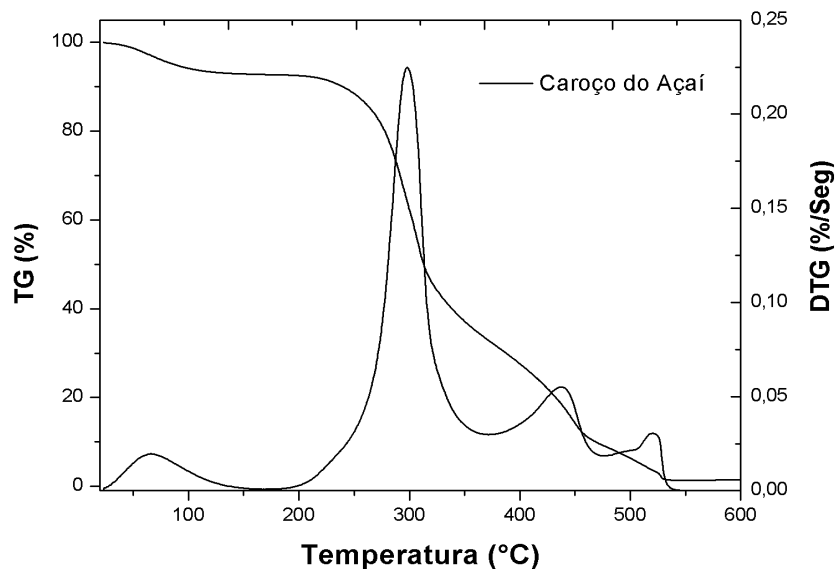


Figura 2. Curva TG/DTG do caroço do açaí.

A figura 3 ilustra a termodecomposição de CAK1, CAK5 e Carvão comercial. A combustão dos carvões ocorre de maneira diferente da biomassa. A curva TG e DTG, na figura 3, ilustra que há apenas 2 eventos, o primeiro relacionado a umidade, o segundo (400°C - 700°C) relacionado a desvolatilização e então a combustão dos voláteis do carvão com perda de massa de (92,70%) para CAK1, (86,56%) para CAK5 e (90,10%) para o carvão comercial.

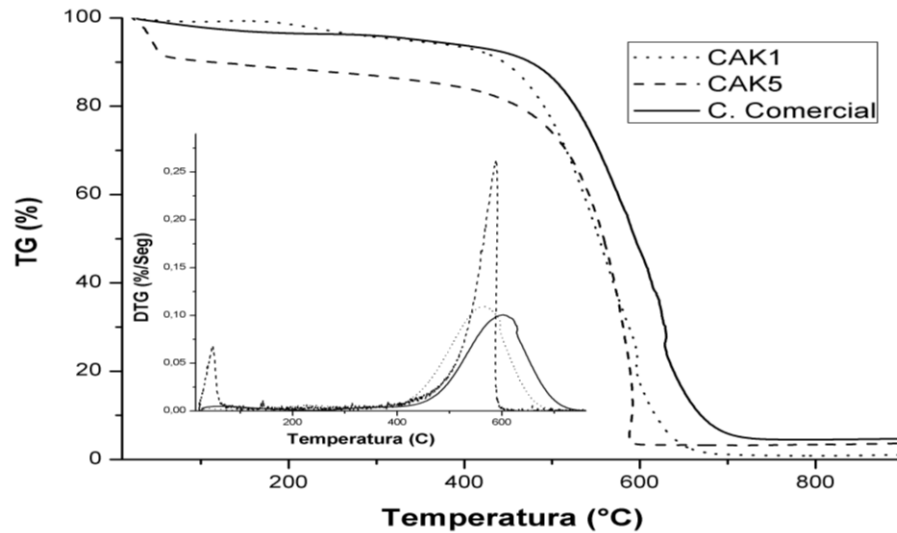


Figura 3. Curva TG/DTG dos carvões.

Os teores de cinzas para os materiais estão ilustrados na tabela 1. O Carvão comercial apresentou teor de cinzas maior do que CAK1 e CAK5 e evidentemente a ativação por KOH aumentou o teor de cinzas do carvão.

Tabela 1. Teor de cinzas dos carvões.

Amostra	Caroço do açaí	CAK1	CAK5	C. Comercial
Cinza (%)	1,75	2,02	3,27	6,6

5.2 Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

De acordo com a classificação da IUPAC (SING 1982) as isotermas ilustradas na figura 4 (a), são classificadas como tipo I, em que há um aumento na quantidade adsorvida de N₂ abaixo de $p/p^\circ = 0,1$, devido ao enchimento dos poros dos carvões por nitrogênio gasoso, com o passar dessa pressão relativa os poros mostram-se completamente preenchidos, confirmado pela não alteração ou pouca alteração do volume adsorvido.

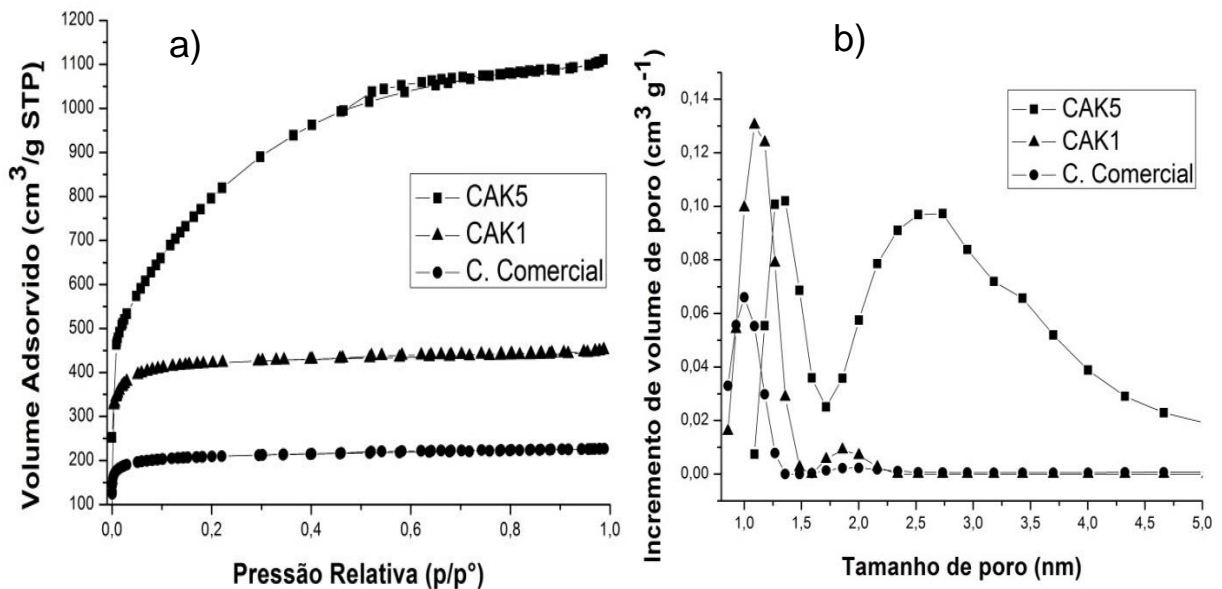


Figura 4. Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ (a) e distribuição de tamanho de poros (b) dos carvões ativados.

A quantidade adsorvida de nitrogênio aumenta com o aumento da razão KOH/carvão, comparando-se com o carvão comercial as quantidades adsorvidas de CAK1 e CAK5 duplicaram e quintuplicaram respectivamente, alcançado 450 e 1000 cm³/g, devido a maior área superficial e volume total de poros de CAK1 e CAK5, ilustrado na tabela 1. O aumento da razão KOH/carvão provocou a criação de pequenos mesoporos, CAK5, figura 2(b). As propriedades de adsorção do carvão são determinadas, por ambos tamanho e distribuição de microporos, mesoporos e macroporos. Tamanho de poro pequeno não aprisionam grandes moléculas e poros largos podem não aprisionar pequenas moléculas (Ahmedna 2004). O tamanho de poros dos carvões caracteriza-os como materiais microporosos segunda a classificação da IUPAC (SING 1982). Os Rendimentos dos carvões estudados, na tabela 1, estão de acordo com os relatados por (Luiz Kleber 2014).

Tabela 2. Rendimento e parâmetros estruturais dos carvões.

Carvão	Rendimento (%)	Área Superficial (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Tamanho do poro (nm)
CAK1	67	1462	0.70	1.10; 2.00
CAK5	45	2774	1.72	1.17; 2.34
C. Comercial	-	727	0.35	1.00; 2.00

5.3 Grupos ácidos na superfície do carvão

A tabela 3 apresenta os resultados da investigação dos grupos ácidos pelo

método Boehm. Cada resultado apresentado e dado com a média aritmética de três determinações. A separação por grupos de CAK5, Carvão Comercial e Carvão comercial modificado, até o presente momento não foram determinados. Observa-se que todos os carvões apresentam acidez em sua superfície, e que após a modificação com HNO₃ sob microondas, para CAK1 e CAK5 essa acidez praticamente aumentou cinco vezes. Interessantemente a modificação aumentou consideravelmente a quantidade de grupos fenólicos. A ordem foi Fenólicos > Carboxílicos > Lactônicos, como em CAK1-M. O carvão comercial apresentou uma elevada acidez e apresentou um certa resistência ao ataque com HNO₃, não seguindo a tendência dos carvões produzidos neste trabalho, como ilustrado no Carvão Comercial. Os dados de titulação do Boehm podem ser corroborados com dados de FT-IR, tópico 5.4.

Tabela 3. Grupos ácidos na superfície dos carvões.

Carvão	Carboxílicos (mmol/g)	Lactônicos (mmol/g)	Fenólicos (mmol/g)	Acidez total (mmol/g)
CAK1	0,42	0,24	0,20	0,86
CAK1-M	1,65	0,75	3,08	5,48
CAK5	0,56	0,10	0,40	1,06
CAK5-M	-	-	-	6,12
Carvão Comercial	-	-	-	1,80
Carvão Comercial-M				2,52

5.4 Análise de Infravermelho (FT-IR)

Observa-se que os espectros de FT-IR dos carvões sem modificação (CAK1, CAK5 e Carvão Comercial) é constituído por bandas de baixas absorções. Todos os carvões sem modificação apresentaram duas bandas de absorção uma em 1650 cm⁻¹, correspondente à ligação (C=O) de grupos carbonílicos próximos de grupos hidroxílicos (enols) e outra banda em 1400 cm⁻¹ correspondente a ligação (O-H). Os espectros de FT-IR dos carvões com modificação (CAK1-M, CAK5-M e Carvão Comercial-M) apresentaram três bandas de absorção. A primeira aproximadamente 1800 cm⁻¹ da ligação (C=O) de grupos lactônicos. A segunda em 1650 cm⁻¹, correspondente à ligação (C=O) de grupos carbonílicos próximos de grupos

hidroxílicos (enols) e outra banda em 1500 cm^{-1} correspondente a ligação (O-H), figura 5. Esses resultados podem ser confirmados através das titulações de Boehm (tabela 3) que indicaram a presença de grupos ácidos nas superfícies dos carvões.

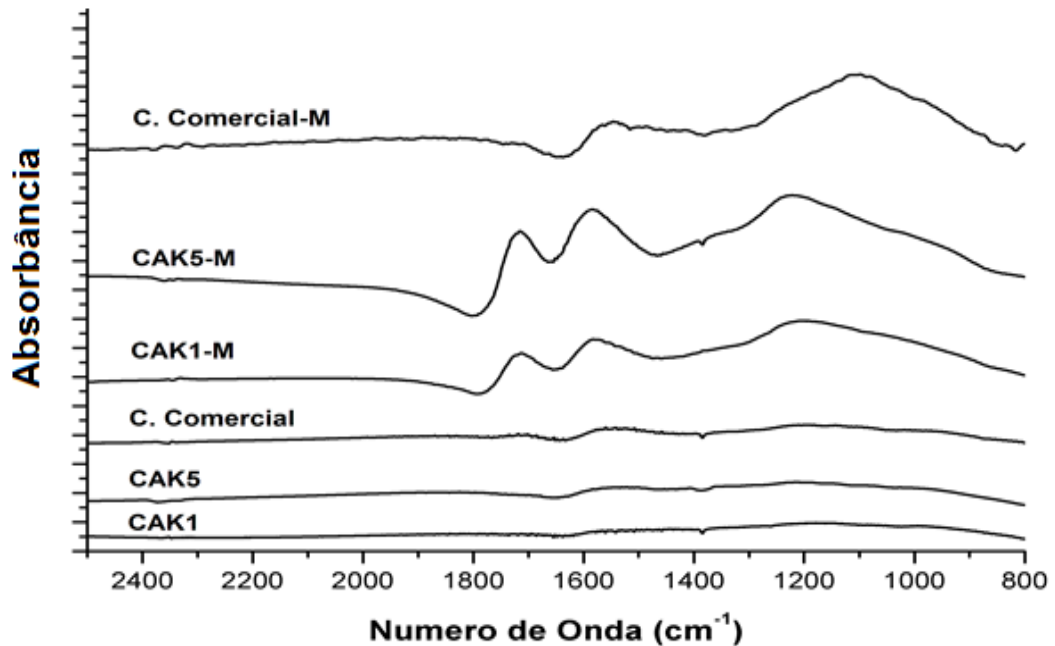


Figura 5. FTIR dos carvões

5.5 Adsorção de íons Fe (III)

A figura 7 ilustra a curva de calibração nas concentrações de 0 a 70 ppm, obtida para a quantificação de ferro (III) no UV-VIS. Com a equação da reta, foi possível quantificar o teor de ferro presente nas amostra de ferro após a adsorção, o R^2 bem próximo de 1, indicando alta linearidade dos pontos .

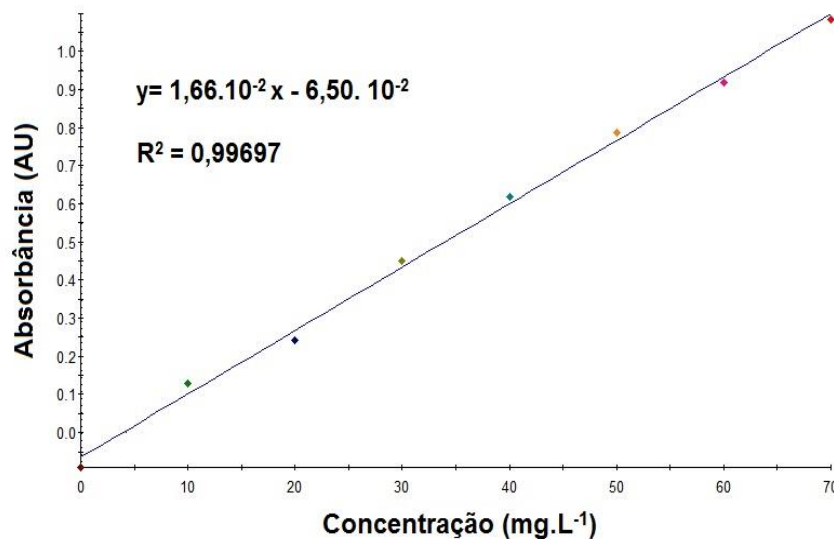


Figura 8. Curva de calibração de Ferro (III).

A tabela 4 ilustra a quantidade remanescente de ferro (III) após a adsorção de

30 min, pH 5 e dosagem de adsorvente 1 g/L, contração de ferro (III) 50 ppm.

Tabela 4. Quantidade remanescente de Fe (III).

Carvão	Fe III (ppm)
Carbonizado	17,9
CAK1	12,5
CAK1-M	19,5
CAK5	11,1
CAK5-M	26,0
Carvão Comercial	37,2
Carvão Comercial-M	42,8

A figura 8 ilustra a porcentagem de remoção de Ferro (III), pelos carvões. O experimento de adsorção foi realizado com um solução teórica de 50 ppm de Fe (III), no entanto, sua concentração real foi determinado através do UV, dando uma concentração de 58 ppm de Ferro (III), sendo assim os cálculos de porcentagem de remoção foram calculados utilizando essa concentração.

Observa-se na figura 8 que a carbonização do caroço do açaí apresentou valores satisfatórios de remoção (69,2 %), uma vez que a biomassa não sofreu nenhum tipo de transformação (ativação ou modificação da superfície) apresentado valores maiores do que CAK1-M, CAK5-M e Carvão Comercial e Carvão Comercial-M. Interessantemente mesmo com o aumento da área superficial, volume total de poro e criação de mesoporos, como em CAK5, ilustrado na tabela 2, não resultaram em um aumento significativo na capacidade de remoção (CAK1 = 78,5% e CAK5 = 80,8%). Após a modificação dos carvões ativos a capacidade de remoção diminui, no entanto ressalta-se que a criação de grupos ácidos foi feita visando ampliar a variedades de compostos removidos pelo material.

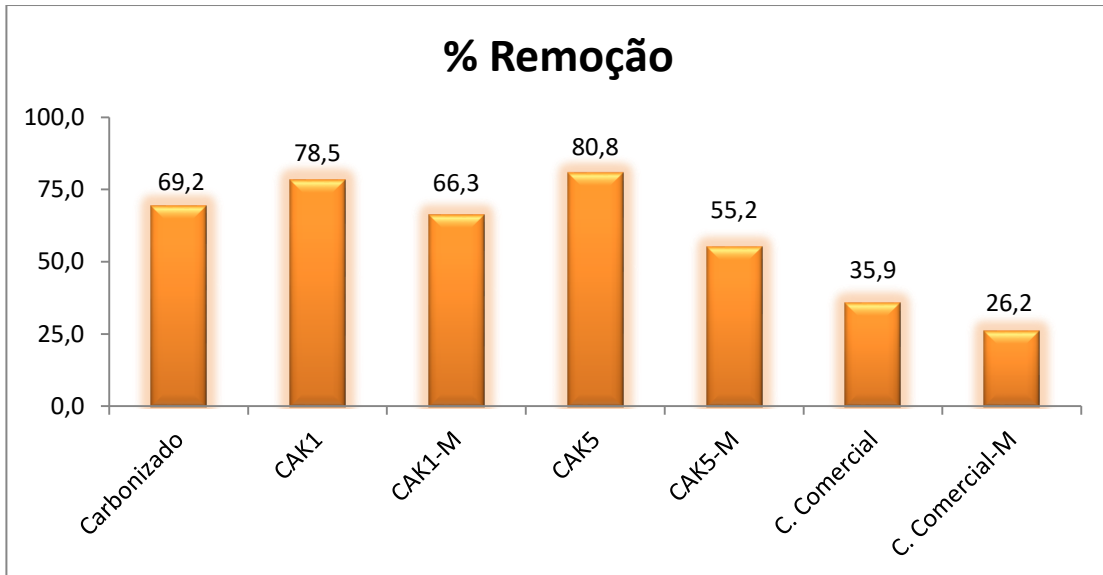


Figura 8. Porcentagem de Remoção de Ferro (III) dos carvões.

6. CONCLUSÃO

O trabalho mostrou que a biomassa residual amazônica, o caroço do açaí, oriundo do processamento do fruto do açaí, pode ser usado com matéria-prima para a produção de carvão ativo, através do método de ativação química por KOH. A abundância no Estado do Pará e o baixo custo de síntese são fatores que contribuem para a produção desse material.

A introdução de óxidos na superfície do carvão foi possível devido ao tratamento dos carvões com HNO_3 sob microondas, confirmados sua detecção através da correlação entre o método de Boehm e FT-IR.

A capacidade elevada de adsorção de Ferro (III) pelos carvões produzidos (>55%) em detrimento com o comercial (<36%) torna-os promissores para adsorção de metal. É interessante ressaltar que os carvões produzidos aqui podem ser aplicados em outras áreas como no setor energético e catálise.

7. REFERÊNCIAS

Boehm, H. P. "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons." **Carbon** 32.5 (1994): 759-769.

BRASIL, Casa Civil (2010) **Lei Nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010.**

Boehm, H. P. "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment." **Carbon** 40.2 (2002): 145-149.

El-Shafey, E. I., et al. "Preparation and characterization of surface functionalized activated carbons from date palm leaflets and application for methylene blue removal." **Journal of Environmental Chemical Engineering** 4.3 (2016): 2713-2724.

FARINAS C. S., SANTOS R. R. M., NETO V. B., PESSOA J. D. C. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. Aproveitamento do Caroço do Açaí como Substrato para a Produção de Enzimas por Fermentação em Estado Sólido. São Carlos, SP 2009.

Marsh, Harry, and Francisco Rodríguez Reinoso. *Activated carbon*. Elsevier, 2006.

MOHAMED E., ET AL. "Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H." **The Egyptian Journal of Aquatic Research** 41.2 (2015): 155-164.

IBGE. Produção da extração vegetal e da silvicultura: Belem - PA, Brasil, 2007. Disponível em: [http://www.ibge.gov.br/servidor_arquivos_est/default.php?caminho=./pub/Producao_Agricola/Producao_da_Extracao_Vegetal_e_da_Silvicultura_\[anual\]/2007>](http://www.ibge.gov.br/servidor_arquivos_est/default.php?caminho=./pub/Producao_Agricola/Producao_da_Extracao_Vegetal_e_da_Silvicultura_[anual]/2007>).

Acesso em: 21 de julho de 2016.

IOANNIDOU, O., AND A. ZABANIOTOU. "Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review." **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 11.9 (2007): 1966-2005.

J. Rivera, M. Sánchez, V. Gómez, P.M. Álvarez, M.C.M. Alvim, J.M. Dias. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. **Journal of Hazardous Materials**. 187 (2011) 1–23.

KRUK, M.; JARONIEC, M. Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. **Chemistry of Materials**, v.13, n. 10, p. 3169-3183 2001.

LIMA, I. V. Ferro. In: AZEVEDO, F.A. de; CHOSIN, A.A. da M. Gerenciamento de toxicidade. São Paulo: Atheneu, 2003.

Luiz Kleber C. de SOUZA, produção de carvão ativado baseado em resina fenólica e carvão microporoso a partir do caroço do açaí e sua aplicação na captura de CO₂. 2014 68 p. Tese (Doutorado em Química)- ICEN, Universidade Federal do Pará, Belém. 2014

MARSH, HARRY, AND FRANCISCO RODRÍGUEZ REINOSO. *Activated carbon*. **Elsevier**, 2006.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. "Portaria MS nº 2914, de 12/12/2011.: Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade." (2011).

Pathania, Deepak, Shikha Sharma, and Pardeep Singh. "Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast." **Arabian Journal of Chemistry** (2013).

RICHTER, C.A.; AZEVEDO NETTO, J.M. de. *Tratamento de água: tecnologia atualizada*. 1991. São Paulo, Edgard Blüschner

SING, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, p. 2201-2218. 1982

Sud, Dhiraj, Garima Mahajan, and M. P. Kaur. "Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review." **Bioresource technology** 99.14 (2008): 6017-6027.

V.Srihari, Ashutosh Das. Adsorption Of Phenol From Aqueous Media By An AgroWaste (*Hemidesmus Indicus*) Based Activated Carbon. **Applied Ecology And Environmental Research** 2009, 7(1): 13-23.

Yao, Shuheng, et al. "Removal of Pb (II) from water by the activated carbon modified by nitric acid under microwave heating." **Journal of colloid and interface science** 463 (2016): 118-127.

Yin, Chun Yang, Mohd Kheireddine Aroua, and Wan Mohd Ashri Wan Daud. "Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions." **Separation and Purification Technology** 52.3 (2007): 403-415.