

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

LICENCIATURA EM QUÍMICA

ELIZABETH MELLO NEBES

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DE SEMENTES DE
PINHÃO da *Araucária angustifolia***

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2

LONDRINA
2019

ELIZABETH MELLO NEBES

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DE SEMENTES DE
PINHÃO da *Araucária angustifolia***

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina TCC2, do curso de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado.

Orientador: Prof. Dr. Janksyn Bertozzi

LONDRINA
2019



TERMO DE APROVAÇÃO

ELIZABETH MELLO NEBES

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DE SEMENTES DE PINHÃO da *Araucária angustifolia*

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 08 de julho de 2019 como requisito para obtenção do título de Licenciado(a) em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra Alessandra Stevanato

(UTFPR – Departamento Acadêmico de Química)

Prof. Dr Marcelo Hidemassa Anami

(UTFPR – Departamento Acadêmico de Ambiental)

Prof. Dr Janksyn Bertozzi

(UTFPR – Departamento Acadêmico de Química)

]

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Janksyn Bertozzi, pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória.

A minha família, minha mãe Neide, meu pai Martin, minhas irmãs Cristiana, Lilian, em especial a Tatiana e a Ângela pois contribuem com fornecimento de matéria prima e aos meus irmãos João Pedro e Rodrigo que sempre me apoiaram nas horas difíceis.

Ao meu namorado Henrique que esteve sempre ao meu lado nesses últimos meses pacientemente me apoiando e aconselhando.

Ao meu colega de sala, Giulio que ajudou muito, sempre tirando minhas dúvidas.

Aos amigos Andresa, Crislaine, Waldomiro, Lucas, Victoria Jaqueline, João Felipe e Franciele os últimos remanescentes da minha turma.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

NEBES, Elizabeth Mello. **PRODUÇÃO DE CARVÃO A PARTIR DA CASCA DE SEMENTES DE PINHÃO DA *Araucária angustifolia***. 2019. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

A casca da semente da *Araucária angustifolia* apresenta-se como uma boa fonte de matéria prima para produção de carvão ativado devido a sua abundância, composição, sua estrutura vegetal contém uma elevado porcentual de lignina, hemicelulose e celulose. Além disso, o consumo de sua semente é tradicional nos estados do sul do Brasil e sua casca geralmente é descartada. O preparo de carvão ativado é um processo que ocorre em duas etapas, a carbonização do precursor e a ativação. Na segunda etapa do processo, acontecem interações entre diferentes variáveis como: temperatura, tempo e concentração de ativante que podem resultar em modificações nas propriedades de adsorção do carvão. Analisando a influências dessas variáveis por meio de planejamento experimental pode-se otimizar o processo de produção do carvão ativado. Neste trabalho, realizou-se um planejamento composto central rotacional com três fatores (temperatura, tempo, razão/ativante) e cinco níveis codificados, resultando em 18 experimentos. Os experimentos 8 e 10 apresentaram resultados 99,9616%, 99,9884% respectivamente no teste de índice de azul de metileno demonstrando alta eficiência. Verificou-se por meio da análise de variância, Anova, e os resultados do modelo de regressão que os fatores temperatura e razão/ativante são significativos na ativação de carvão proveniente desta biomassa.

Palavras-chave: Carvão Ativado. Casca da semente de pinhão. Delineamento fatorial.

ABSTRACT

NEBES, Elizabeth Mello. Activated charcoal from the bark pinion seeds of *Araucária angustifolia* : 2019. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2018.

The seed bark of *Araucaria angustifolia* is a good source of raw material for the production of activated charcoal due to its abundance, composition, its vegetal structure contains a high percentage of lignin, hemicellulose and cellulose. In addition, the consumption of its seed is traditional in the southern states of Brazil and its bark is usually discarded. Activated charcoal preparation is a two step process, precursor carbonization and activation. In the second step of the process, interactions between different variables such as: temperature, time and concentration of activator that can result in modifications in the adsorption properties of the coal. Analyzing the influences of these variables through experimental planning can optimize the process of production of activated carbon. In this work, a central rotational composite planning was performed with three factors (temperature, time, ratio) and five coded levels, resulting in 18 experiments. Experiments 8 and 10 presented 99.9616%, 99.9884%, respectively, in the methylene blue test, showing high efficiency. It was verified by means of the analysis of variance, Anova, and the results of the regression model that the factors temperature and ratio are significant in the activation of coal coming from this biomass.

Keywords: Activated charcoal. Peel of the pinion seed. Factorial design.

LISTA DE ABREVIATÖES

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

CAs- Carvões ativados

MSR- Metodologia de superfície de resposta

BET- Modelo de isoterma de adsorção Brunauer, Emmett e Teller.

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura cristalina do grafite.....	16
Figura 2: Estrutura química da lignina.....	17
Figura 3: <i>Araucária Angustifolia</i>	18
Figura 4: Estrutura genérica da hemicelulose.....	18
Figura 5: Ilustração do planejamento composto central para otimização.....	21
Figura 6: Biomassa seca e triturada.....	23
Figura 7: Reator de aço inoxidável.....	23
Figura 8: Sistema de conexão reator-tubo de gás nitrogênio.....	24
Figura 9: Resultados da análise termogravimétrica.....	28
Figura 10: Curva de calibração de azul de metileno.....	31
Figura 11: Gráfico de superfície de resposta: x_1 temperatura e x_3 razão ativante..	35

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1: Níveis codificados de temperatura, tempo de ativação e concentração de ativante.

Tabela 2: Rendimento dos carvões ativados

Tabela 3: Planejamento composto central de três fatores e cinco níveis

Tabela 4: Resultados do modelo de regressão

Tabela 5: Resultados do modelo de regressão

Tabela 6: Análise de variância dos efeitos lineares e quadráticos das respostas de adsorção.

Quadro 1: Níveis codificados dos ensaios.

Quadro 2: Rendimento da etapa de carbonização

Sumário

1 Introdução.....	9
2 Objetivos.....	12
3 Justificativa.....	12
4 Referencial Teórico.....	13
4.1 Carvão Ativado.....	13
4.2 Processo de produção.....	14
4.2.1 Etapa de Carbonização.....	14
4.2.2 Etapa de ativação química.....	15
4.3 Precusores.....	16
4. 5 Adsorção.....	18
4.6 Aplicações do carvão ativado.....	19
4.7 Planejamento dos Experimentos.....	22
5. MATERIAIS E METODOS.....	23
5.1 MATÉRIA PRIMA.....	23
5.1.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	23
5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
5.2.1 Análise termogravimétrica.....	24
5.2.2 Pirólise.....	24
5.2.3 Ativação Química.....	25
5.2.4 Planejamento e análise estatística no processo de otimização.....	25
5.2.5 Teste de azul de metileno.....	25
6 . Resultados e discussões.....	28
6.1 Análise termogravimétrica.....	28
6.2 Rendimento.....	29
6.3 Otimização das condições de ativação do carvão.....	31
6.3.1 Experimentos do planejamento composto central rotável.....	31
6.3.3 Efeitos lineares, quadráticos e de interação em relação a adsorção.....	33
6.3.4 Efeitos dos fatores na adsorção.....	35
6.3.5 . Condições ótimas.....	36
7. Conclusões.....	38
Referências.....	38

1 Introdução

O carvão ativado é um material carbonoso que apresenta uma superfície porosa, preparado a partir da carbonização de precursores seguido de um processo ativação (BRUM et.al, 2008). Os precursores são materiais de elevado teor de carbono fixo em sua composição, a produção de CAs a partir de diferentes resíduos orgânicos como bagaço de cana de açúcar, cascas de algodão, de arroz, de castanhas, entre outros é foco de um grande número de trabalhos (RAMOS et al., 2009; GASPARD et al., 2014).

A *Araucária Angustifolia* é uma árvore nativa das florestas subtropicais, a polpa de suas sementes é consumida pela população e as cascas das sementes são compostas por material lignocelulósico, cerca de 40,6 % de lignina, hemicelulose e celulose (REZENDE, 2016).

Esses resíduos tem em sua composição a lignina, celulose e hemicelulose, são fontes renováveis e de baixo custo tornando-se uma alternativa sustentável e econômica para fabricação de carvão ativado (VARGAS et al,2010; BRUM et.al, 2008).

Na primeira etapa da produção, a biomassa é carbonizada em temperaturas superiores a 600 C e atmosfera inerte, num processo denominado carbonização, após essa etapa resta o carbono fixo do material, que é modificado na etapa seguinte através de um processo de ativação química ou física (Vargas et al., 2010).

A partir da etapa de ativação, o carvão vegetal, torna-se “ativado” devido aumento da quantidade e desobstrução dos poros. As características dos CAs são avaliadas através da determinação de sua área superficial e propriedades físicas de adsorção. Essas propriedades dependem do processo de fabricação do carvão ativado e da biomassa utilizada como precursora (BRUM et al,2008).

Alguns fatores durante este processo poderão influenciar nas características do CAs como: temperatura de ativação, tipo de ativação, razão entre ativante e carvão e o tempo do procedimento de ativação (VARGAS et. al 2010).

Para otimizar o processo é necessário analisar os efeitos dessas variáveis no preparo do CAs, emprega-se técnicas estatísticas multivariadas para estudar as interações dos fatores (temperatura, concentração de ativante e tempo de ativação)

para obter maiores benefícios do produto. (MONTGOMERY,2012; BEZERRA et al., 2008; VARGAS et al., 2010).

A metodologia de superfície de resposta é umas das técnicas de estatísticas multivariadas mais importante para otimização de sistema, para executa-la é necessário planejamento experimental (MONTGOMERY,2012; BEZERRA et al., 2008; VARGAS et al., 2010).

O presente trabalho propõe otimizar o processo de ativação do carvão de casca das sementes da *Araucária angustifolia* por meio do planejamento composto central rodável e utilizando como variáveis os fatores temperatura, tempo de ativação e razão entre ativante e carvão utilizando como variável resposta a capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

2 Objetivos

2. Objetivo geral

- ✓ Otimizar o processo de ativação de carvão a partir das cascas de sementes de pinhão da *Araucária angustifolia*.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Determinar a temperatura mínima de pirolise da biomassa de casca das sementes pinhão da *Araucária angustifolia* através de análise termogravimétrica;
- ✓ Triturar e padronizar a granulometria da casca das sementes pinhão da *Araucária angustifolia*;
- ✓ Pirolisar em atmosfera inerte a casca das sementes de pinhão utilizando os parâmetros determinados por termogravimétrica;
- ✓ Otimizar o procedimento de ativação utilizando o planejamento composto central rotacional com 3 fatores: temperatura, razão do ativante e tempo de ativação;

3 Justificativa

O carvão ativado é amplamente utilizado, na área da saúde, no tratamento de água, adsorção de gases poluentes, entre outras aplicações. Os CAs podem ser obtidos de diferentes precursores, como o carvão mineral e biomassas, todavia o carvão mineral é poluente e não é uma fonte renovável, em vista disso a biomassa é o precursor ideal para obtenção dos CAs pois são fontes renováveis, ecologicamente corretos, tem baixo custo e não contribuem para aumento de CO₂ na atmosfera, a sua composição com altas porcentagens de conteúdo lignocelulósico que resulta em um bom rendimento de massa de carbono fixo.

O preparo do carvão ativado é um processo com influência de diversas variáveis como: temperatura, tempo e concentração do ativante que podem modificar a capacidade de adsorção do carvão. É necessário analisar o efeito de interação dessas variáveis controláveis presentes no processo e seus efeitos sobre a propriedades de adsorção.

A otimização do processo de preparo pode trazer diversas vantagens como a redução de custo, aumento da qualidade do carvão com maior capacidade adsorvente, maior controle do processo.

4 Referencial Teórico

4.1 Carvão Ativado

O carvão ativado (CA) é um material carbonáceo adsorvente utilizado para diferentes finalidades; adsorção de poluentes, tratamento de efluentes em estado gasoso ou líquido, usos medicinais e catálise (BRUM, 2018). A propriedade de adsorção dos CAs é resultado da área superficial altamente porosa formada por uma grande quantidade de poros de diferentes tamanhos interligados (MICHAILOF, 2008).

O termo “ativado” refere-se ao aumento da porosidade e da área superficial durante o processo de ativação, todavia sua área é calculada a partir da capacidade adsorção dos poros, ou seja, para a área total considera-se os sítios que adsorvem as moléculas (SCHETTINO, 2004). As propriedades de adsorventes do carvão ativado são influenciadas pelo processo de ativação e a matéria prima utilizada como precursor (WU et al., 2005).

Os precursores para produção deste material carbonoso mais comuns são: carvão de origem mineral, resíduos orgânicos (bagaço de cana de açúcar, cascas de algodão, de arroz, de castanhas, de sementes) e materiais com grandes quantidades carbono em sua composição (GASPARD et al, 2014).

Na literatura encontram-se vários modelos propostos para estrutura dos CAs, eles são materiais desordenados com estrutura planar do grafite e arranjo molecular hexagonal, dependente do grau de organização dos seus cristais, conforme a figura 1, os átomos de carbono são hibridizados sp^2 com três elétrons distribuídos em orbitais híbridos possibilitando ligações σ e uma ligação π com o elétron livre no orbital

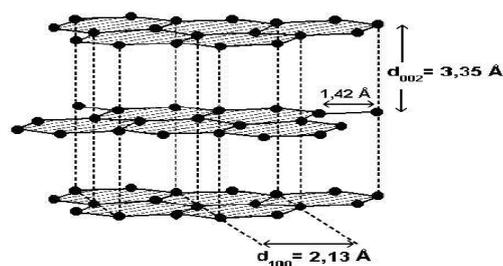


Figura 1: Estrutura Cristalina do grafite.
Fonte: SCHETTINO, 2004.

Os poros presentes na estrutura do CAs são classificados de acordo com União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) conforme o tamanho; microporos (inferior a 2 nm), mesoporos (entre 2 e 20 nm) e macroporos (maior que 20 nm). Os microporos constituem a maior da superfície do Cas, os macroporos apresentam baixa capacidade de adsorção por apresentarem diâmetro maior que as moléculas, os mesoporos são responsáveis pela maior contribuição de adsorção de molécula (ROUQUEROL et al., 1994; SING et al., 1985; NABAIS et al., 2008).

4.2 Processo de produção

A produção de CAs inicia-se com a carbonização do material precursor, previamente selecionado, em temperaturas entre 600°C ~ 900°C em atmosfera inerte, durante a carbonização ou após, o material carbonoso é submetido a ativação química, física ou por métodos não convencionais como ativação por meio de micro-ondas e hidrotermal (GASPARD et al., 2014).

4.2.1 Etapa de Carbonização

Na etapa de carbonização, o material precursor sofre um tratamento térmico na faixa de temperatura de 600 °C ~ 900 °C em atmosfera inerte comumente utilizando fluxo de gás nitrogênio. Durante a pirolise da matéria orgânica, ocorre a remoção de gases H₂, CO₂, CO, CH₄, H₂O e componentes voláteis, resultando na matéria de carbono fixa, uma estrutura porosa primária (Xia; Shi, 2015).

De acordo com Li et al. (2008), a escolha da temperatura da etapa carbonização é importante devido à influência no processo de produção do carvão, em razão de que em algumas faixas de temperatura acontece maior ou menor remoção dos voláteis e da formação de poros.

Os mecanismos da carbonização propostos por Mopoung (2008) são: a 150 °C a água presente no carvão é desorvida, entre 260 °C a 400 °C acontece a despolimerização e a quebra das ligações C-O e C-C e das moléculas de hemicelulose, celulose e lignina, acima de 400°C as moléculas aromáticas começam

a formar camadas e acima de 800°C a decomposição térmica e o rearranjo das moléculas termina, resultando em um esqueleto de carbono.

4.2.2 Etapa de ativação química

Na literatura encontram-se duas formas mais comuns de ativação: a ativação física em que o precursor carbonizado é oxidado por um gás e ativação química em que emprega-se um agente químico para ativar o carvão. Nessa etapa do processo ocorre o aumento da porosidade do carvão, devido a desobstrução a poros e formação de novos. (GASPARD et al, 2014; NABAIS et al.,2008; WIBOWO, 2007).

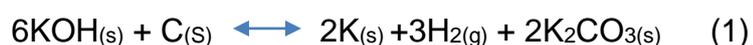
Na ativação física, o material carbonáceo é oxidado por um gás (como dióxido de carbono ou vapor de água). A gaseificação é feita em temperatura média de 800 °C, eliminando os carbonos mais reativos e constituindo uma estrutura porosidade. (XIA; SHI 2015)

No processo de ativação química, inicialmente o material precursor carbonizado é impregnado com um agente químico como, base fortes, sais e ácidos, os mais usados de acordo com a literatura são: hidróxido de potássio (KOH) e ácido fosfórico (H₃PO₄), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de zinco (ZnCl₂), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ácido clorídrico (HCl) entre outros. Após o processo de impregnação, a mistura carvão e ativante é aquecida na faixa temperatura 450°C a 900°C dependendo do tipo ativante. (GASPARD et al.2014).

A fase de impregnação resulta em extenuação da estrutura do material carbonoso, que apresenta um acréscimo de elasticidade e inchaço dos grânulos de carvão decorrente da reação de hidrólise que acontece durante essa etapa. (GASPARD et al.2014).

A ativação química com hidróxido de potássio é muito comum, visto que este composto alcalino tem demonstrado ser muito seletivo no processo de ativação, pois provoca reações localizadas no material orgânico carbonizado tornando-se mais eficaz para materiais com estrutura grafítica (MOPOUNG, 2008).

Segundo Lillo-ródenas, Cazorla-amorós e a Linares-solano (2003), o mecanismo de reação entre hidróxido de potássio e o material precursor são encontrados na literatura e a reação global estequiométrica é:



Os compostos carbonato de potássio e óxido de potássio resultantes da reação, são reduzidos a potássio metálico em temperaturas acima 700 °C no processo de ativação.

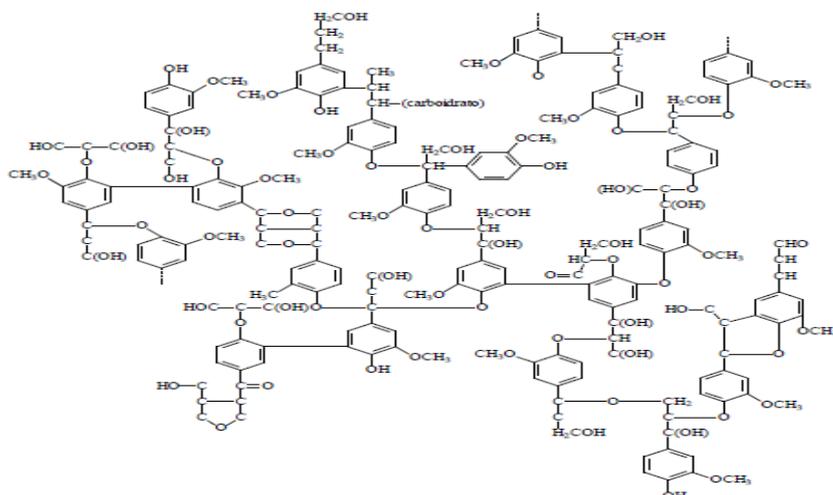
De acordo com literatura, as variáveis mais analisados durante o processo ativação química são: o tempo de ativação, temperatura e concentração de ativante, entretanto a temperatura de ativação mais comum é 700 °C , o tempo de ativação é 60 minutos a 120 minutos e a razão ativante/carvão 1:1, 1:2, 1:3 (LILLO-RÓDENAS et al., 2008;NABAIS et al.,2008;HAMEED et al., 2008)

4.3 Precursores

Os carvões ativados são fabricados a partir de materiais que apresentam em sua estrutura grande quantidade de carbono e poucos componentes inorgânicos em sua composição. Encontra-se na literatura diversos materiais empregados como precursor para obtenção carvão ativado como: carvão mineral, casca de coco, semente de açaí, resíduo de café, bagaço da cana de açúcar, casca de arroz, entre outros (GASPARD et al, 2014; RAMOS et al,2009).

Uma forma de minimizar os custos da produção de carvão é utilizando resíduos agrícolas como matéria prima, essas biomassas geralmente em sua constituição tem grandes quantidades de lignina, hemicelulose e celulose e são ecologicamente corretos pois sua utilização não contribuem para o aumento da acumulação de CO₂ na atmosfera. As características texturais e propriedades de adsorção do CAs são dependentes da composição vegetal e a quantidade hemicelulose, lignina (figura 2) e celulose que a matéria prima possui. (GASPARD et al, 2014; DIAS et.al,2007

Figura 2: Estrutura química da Lignina
Fonte: Vargas (2010)



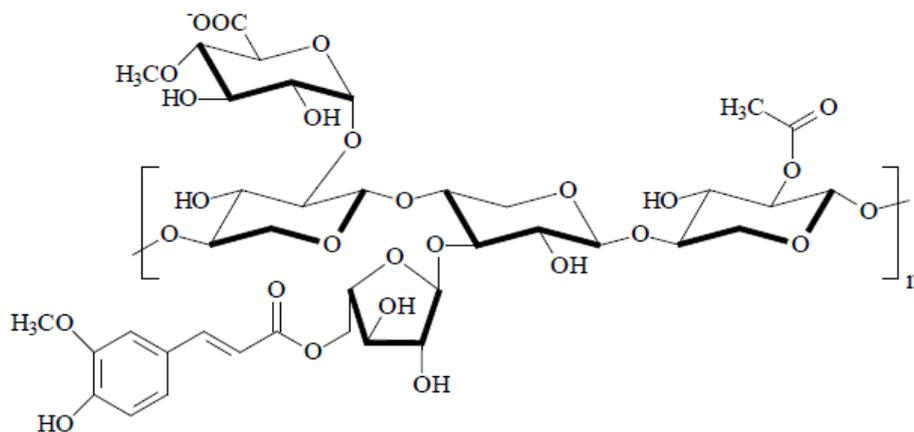
A *Araucária angustifolia* (Figura 3) popularmente conhecida como Pinheiro do Paraná ou Pinheiro brasileiro. Encontrada nas florestas subtropicais, é uma árvore gimnosperma e os indivíduos dessa espécie alcançam em média 40 metros de altura por 2,5 metros de diâmetro e que produz suas sementes expostas sem a proteção de um fruto, também chamados de pseudofrutos (Resende,2016).

Figura 3: *Araucária angustifolia*
Fonte: Arquivo pessoal



As sementes são conhecidas como pinhão, possui uma polpa que é rica em amido e consumida pela população após cocção. Sua casca é descartada, tornando-se resíduo orgânico. A caracterização em relação ao teor de cinzas e umidade apresenta conteúdo lenhocelulósico, cerca de 40,6% de holocelulose (hemicelulose Figura 4 e celulose) (Resende,2016).

Figura 4: Estrutura genérica da hemicelulose
Fonte: Vargas (2010)



4.4 Adsorção

A adsorção é processo de transferência de substâncias em duas fases como líquido-líquido, sólido-líquido. As moléculas adsorvidas são os adsorvatos e a substância que adsorve é o adsorvente. As propriedades adsorventes de um material dependem de sua constituição (GISI et al., 2016).

As substâncias são adsorvidas por meio das interações eletrostáticas ou não eletrostáticas. Existem dois tipos de adsorção: a química (quimissorção) e a física (fissorção). A quimissorção ocorre por intermédio de ligações químicas entre as moléculas e a superfície, formando monocamadas, a fissorção através das interações de Van der Walls resultando em um processo reversível e a formação de multicamadas. (SCHETTINO,2004)

A energia de livre do processo é negativo, que permite os dois tipos de interações eletrostáticas e não eletrostáticas. As interações eletrostáticas ocorrem quando o adsorvato está dissociado em solução eletrolítica, as forças envolvidas podem ser atrativas ou repulsivas dependendo da densidade de carga do adsorvato. As forças envolvidas nas interações não eletrostáticas são atrativas e os tipos interações são: Van der Walls, ligações de hidrogênio e hidrofóbicas (DIAS, 2008).

Além disso, determinadas características do adsorvato interferem na capacidade de adsorção do carvão ativado: o tamanho da molécula que possibilita o acesso aos poros, a solubilidade e os substituintes das moléculas aromáticas que podem ser doadores ou receptores de elétrons e interferir nas interações eletrostáticas (MORENO-CASTILHA,2003).

De acordo GISI et al. (2016) um sistema sólido-líquido, como carvão ativado e uma solução aquosa, a adsorção resultaria na remoção do soluto e sua acumulação na superfície e o soluto não adsorvido entraria em estado de equilíbrio dinâmico com o adsorvido pela superfície sólida.

4.5 Aplicações do carvão ativado

Os CAs são amplamente usados para diferentes aplicações na indústria. Por serem adsorventes versáteis e de baixo custo são empregados para descolorir, purificar, filtrar, desintoxicar e desodorantizar em indústrias farmacêutica, alimentícia, química entre outras. A razão para tal versatilidade deve-se a grande área superfície

que apresenta uma diversidade de tamanho de poros resultando na adsorção de adsorvatos em diferentes estados físicos matéria (SING,2014; VARGAS,2010).

Comercialmente, encontram-se os CAs do tipo pó e granular, que com frequência são empregados no tratamento de água para purificação, esses CAs necessitam apresentar uma área superficial tamanhos de poros adequados para remoção dos poluentes como pesticidas, toxinas, corantes, resíduos industriais (SING,2014).

Consta na literatura muitos estudos sobre a aplicação de carvão ativado e tratamento de água: para remoção de corantes como azul de metileno (VARGAS et al.,2010) (WU; TSENG,2007), remoção de corantes (WU; TSENG, 2007), adsorção de composto fenólicos (MICHAILLOF, 2008), remoção de metais e compostos clorados (GASPARD et al., 2014).

Outra aplicação é a remoção, separação e armazenamento de gases poluentes, os carvões ativados com superfície microporosa tem a capacidade de adsorver as moléculas desses gases evitando a liberação na atmosfera. Além disso, Cas são empregados na recuperação de solventes orgânicos que são utilizados na fabricação de plásticos, borrachas, fibras sintéticas e tintas de impressão e na área medicinal são destinados para tratamento de intoxicações (SING, 2014).

4.6 Planejamento dos Experimentos

A otimização de um sistema tem como finalidade obter maior quantidade de benefícios a partir dele. Na Química Analítica, o termo otimização, significa monitorar as variáveis que interferem determinado processo e obter uma melhor resposta experimental. Para otimizar os experimentos emprega-se as técnicas multivariadas estatísticas (BEZERRA et al., 2008).

Na realização de experimento, uma das maiores dificuldades é apontar quais variáveis influenciam na propriedade de interesse, bem como a interação dessas variáveis no sistema. Visto isso, uso do planejamento experimentos viabiliza a verificação dessas interações no processo (BEZERRA et al., 2008; Barros et.al,2001).

As variáveis ou fatores são classificados como qualitativos (tipo de catalisador, reagente, equipamentos) e quantitativos (temperatura, tempo, pH,). São chamadas de

controláveis (fatores manipulados no processo) e incontroláveis (fatores sem manipulação) (MONTGOMERY,2012; Barros et.al,2001).

Uma das técnicas estatísticas multivariadas utilizada para analisar variáveis qualitativas e quantitativas e suas respostas é a metodologia de superfície de resposta (MSR). A MSR é um conjunto de dados matemáticos e estatísticos baseado no ajuste de modelos empíricos aos dados experimentais resultante de um planejamento experimental empregando funções polinomiais, lineares ou quadráticas para caracterizar o processo, foi elaborada por Box e Wilson (1951) e colaboradores na década de 50, o termo foi criado após a perspectiva gráfica do modelo matemático (BEZERRA, et al., 2008).

De acordo com Vargas et al.(2010), Montgomery (2012) e Bezerra et al.,(2008) as funções lineares são utilizadas em modelos mais simples para sua execução, os resultados do sistema necessitam ser ajustados são dado pela equação:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^K \beta_i X_i + \varepsilon$$

Onde k é o número de fatores, β_0 é uma constante, β_i é o coeficiente dos parâmetros lineares, X_i são as variáveis e ε são os resíduos dos experimentos. A superfície de resposta das funções lineares não devem apresentar curvatura, para analisar a curvatura utiliza-se um modelo polinomial que contém termos adicionais para descrever os efeitos das interações dos fatores em análise, é um modelo de segunda ordem demonstrado na seguinte equação (Vargas, 2010); Montgomery (2012) e Bezerra et al.,(2008) :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon + \sum_{1 \leq i < j}^K \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Onde β_{ij} é o coeficiente de interação. A determinação do pontos máximos e mínimos é por intermédio de uma função polinomial quadrática dado por (Bezerra et al.,(2008), Vargas (2010), Montgomery (2012):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j}^K \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Onde β_{ii} é coeficiente quadrático. Para utilização da MSR é necessário um planejamento simétrico, alguns modelos de planejamentos mais conhecidos com: planejamento fatorial em três níveis, planejamento Box-Behnken, planejamento composto central e planejamento de Doelert. Em um processo com duas ou mais variáveis, o planejamento composto central apresenta excelentes resultados, uma vez que são analisados todas combinações possíveis de níveis dos fatores no processo. A definição do efeito do fator é alteração na variável resposta produzida por uma mudança no nível do fator. Os níveis dos fatores são os valores da variável em qual o experimento deve ser realizado (MONTGOMERY,2012).

Segundo Bezerra et al.,(2008) o planejamento de composto central foi elaborado por Box e Wilson é um planejamento fatorial que é dividido três partes:

- Planejamento fatorial fracionário
- Um parte axial em formato de estrela em que os pontos estão a determinada distância do centro.
- Um ponto central com as repetições dos ensaios.

Segundo Vargas(2010) e Bezerra(2008), o planejamento segue as seguintes características; os fatores são analisados em cinco níveis codificados(- α ,-1,0,+1,+ α) que permitem a transformação dos fatores em coordenadas dentro de uma escala dimensional, os valores de α que representa a rotabilidade do planejamento dependem da quantidade de variáveis e podem ser calculados a partir da equação 2:

$$\alpha = 2^{(k-p/4)} \quad (2)$$

Além disso, os números 1,41,1,68 e 2,00 são utilizados para duas, três ou quatro variáveis conforme a figura 5, número experimental segue a seguinte equação:

$$N = k^2 + 2k + cp \quad (3)$$

Onde K é número de fatores e cp o número de repetições do ponto centra(VARGAS,2010; BEZERRA et al, 2008).

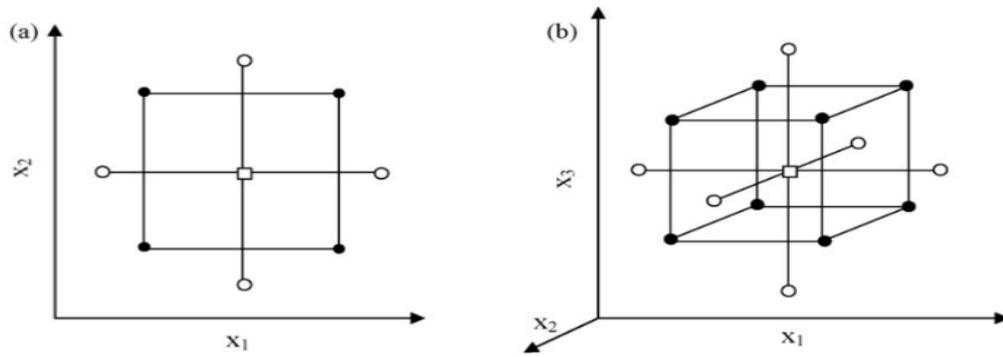


Figura 5: Ilustração do planejamento composto central para otimização. a) Duas variáveis ($\alpha = 1,41$) e b) três variáveis ($\alpha = 1,68$). (●) Pontos do planejamento, (○) pontos axiais, (□) pontos centrais.

Fonte: Bezerra et. al, (2008)

Além das aplicações em otimizações de processos químicos o planejamento composto fatorial é utilizado na elaboração de fórmulas de novos produtos, avaliação dos parâmetros do processo que afetam a qualidade, seleção de parâmetros de um sistema para obtenção de melhores resultados, avaliação de materiais alternativos.

5. MATERIAIS E METODOS

5.1 MATÉRIA PRIMA

A matéria prima utilizada para preparação do carvão foi a casca da semente de pinhão da *Araucária angustifolia*. As cascas (figura 6) foram recolhidas na comunidade local e lavadas em água corrente e finalizou-se com água destilada, posteriormente colocou-se para secar a 105°C em uma estufa da marca Quimis, após a secagem, a casca foi triturada e realizou-se a padronização granulométrica na faixa de 150~300 µm em agitador eletromagnético da marca BERTEL e armazenou-se em ambiente seco e em temperatura ambiente.

Figura 6- Biomassa seca e triturada
Fonte: Arquivo pessoal



5.1.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os materiais utilizados para a produção de carvão foram um reator cilíndrico de aço inoxidável horizontal (Figura 7) com comprimento de 17,5 cm e 4,5 cm de diâmetro com duas tampas rosqueáveis com orifícios em ambas para permitir a entrada e saída do gás nitrogênio inserido dentro de uma mufla marca ZEZIMAQ modelo 2000F. Para passagem do fluxo de nitrogênio gasoso, utilizou-se um tubo de cobre de 1/4 conectado ao reator em uma extremidade e na outra o cilindro de gás nitrogênio (figura 4).

Figura 7: Reator de aço inoxidável
Fonte: Jaqueline Boligon(2015)



Figura 4: Sistema de conexão reator- tubo de gás nitrogênio.
Fonte: Arquivo pessoal



5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.2.1 Análise termogravimétrica

Para analisar o comportamento térmico da amostra realizou-se análise termogravimétrica. A massa de 18,535 mg de biomassa seca foi submetida a aquecimento na faixa de 0°C a 900°C a uma taxa de 10°C min⁻¹ sob o fluxo de gás nitrogênio de 20 cm³ min⁻¹ em um analisador termogravimétrico marca SHIMADZU modelo TGA 51 H/51 pertencente a Universidade Tecnológica Federal do Paraná câmpus Londrina.

5.2.2 Pirólise

Para realizar a pirolise da matéria prima padronizada, colocou-se aproximadamente 10 gramas de biomassa triturada no interior do reator de aço inoxidável e foi inserido no dentro da mufla marca ZEZIMAQ modelo 2000 F e conectado ao tubo de cobre que estava interligado ao cilindro de gás nitrogênio. A temperatura e tempo de aquecimento para carbonização foi de 900°C por 2 horas sob o fluxo de gás nitrogênio em uma vazão de 150 mL min⁻¹.

5.2.3 Ativação Química

Na etapa de ativação, homogeneizou-se o material carbonoso resultante da pirolise com hidróxido de potássio (KOH) e 10 mL de água, logo após a mistura foi colocada em uma cuba de ultrassom marca CRISTÓFOLI com frequência ultrassônica de 42 KHz por 20 minutos. As concentrações de hidróxido de potássio que foram utilizadas nos experimentos estão descritas na Tabela 1. Posteriormente realizou-se a secagem do carvão impregnado na estufa a 105°C por 24 horas.

Após o período de 24 horas, inseriu-se o carvão impregnado seco no interior do reator de aço inoxidável que foi introduzido dentro da mufla e aquecido por períodos de tempo e temperatura para cada carvão conforme a Tabela 1 e submeteu-se a um fluxo de gás nitrogênio com vazão de 150 mL min⁻¹.

Para retirar os resíduos de hidróxido de potássio e outros compostos inorgânicos existentes no carvão ativado, após o resfriamento do reator, a mistura resultante do processo de ativação foi lavada com solução de HCl 1,0 mol/L, seguida de lavagens com água de destilada até alcançar o pH próximo ou igual a 6,0. No final de cada lavagem o carvão ativado foi filtrado a vácuo. Ao término das etapas de lavagem, o carvão ativado foi colocado na estufa 105 °C por 24 horas posteriormente foi armazenado em frascos de vidro.

5.2.4 Planejamento e análise estatística no processo de otimização.

A otimização do processo de ativação foi realizada através da construção de uma superfície de resposta gerada através de experimentos de um delineamento fatorial compósito central rotacional com 5 níveis, sendo otimizada as variáveis temperatura de ativação, tempo de ativação e razão ativante/carvão (tabela 1).

Tabela 1: Níveis codificados de temperatura de ativação, tempo de ativação e concentração de ativante para o processo de ativação do carvão.

Níveis codificados	Temperatura(C°)	Tempo de ativação (minutos)	Razão Ativante/carvão
1,68	943,9	120	7
1	833,9	103,8	5,79
0	672	80	4
-1	510	56,19	2,21
-1,68	400	40	1

O planejamento composto central rotacional realizado com 18 experimento sendo 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais (dois pontos axiais, em cada eixo das variáveis, distantes 1,68 do centro do planejamento) e 4 replicatas no ponto central (Quadro 1).

Quadro 1: Codificação dos Ensaios

Níveis Codificados			
experimento	temperatura	tempo	razão
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	1,68
18	0	0	-1,68
14	0	0	0
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	-1,68

5.2.5 Teste de azul de metileno

A metodologia utilizada foi a de Cruz Junior (2010) para teste de adsorção de azul de metileno com algumas adaptações. Foi pesado 0,1 g de cada carvão ativado em triplicata e inseriu-se em frascos erlenmeyers de 125 mL e adicionou-se 50 mL de solução de azul de metileno 1200 mg L^{-1} , logo em seguida foram agitados por 60 minutos a 150 rpm. Ao termino da agitação, coletou-se 15 mL da mistura de cada frascos e centrifugou-se por 10 minutos com auxílio de tubos para centrifuga de 20 ml e. A leitura foi realizada em um espectrofotômetro modelo GTA 96 no comprimento de onda 665 nm e as amostras foram diluídas quando necessário de forma que as absorbâncias se apresentassem dentro da faixa de concentração da curva analítica.

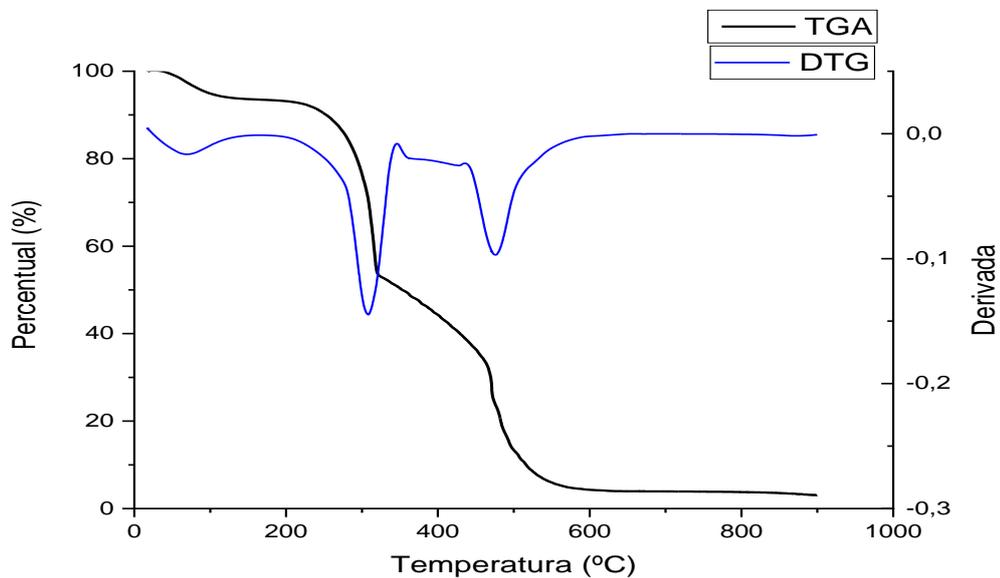
A construção da curva de calibração de azul de metileno foi realizada através da diluição da solução 1200 mg L^{-1} para as concentrações de: 0,24 ;0,48 ;1,20 ;2,40 ;4,8; 6,0; $12,0 \text{ mg L}^{-1}$.

6 . Resultados e discussões

6.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica analítica em qual a massa é controlada em razão do tempo ou da temperatura (YANG et al. 2007). Os resultados obtidos da análise termogravimétrica da casca da semente de pinhão estão representados no figura 9 a seguir

Figura 9: Resultados análise termogravimétrica



A primeira variação do processo em aproximadamente 100 °C é referente dessorção da água presente no material que corresponde a aproximadamente 5% de massa. A segunda variação apresenta decomposição de materiais voláteis, os gases SO₂, CO₂, NO₂, H₂, em aproximadamente 300 °C representando a maior perda de massa nessa faixa de temperatura.

A faixa de variação de 300 °C a 500 °C na Figura 9, observou-se a decomposição das moléculas lignocelulósicas que compõe o precursor corresponde a aproximadamente 70% de acordo com Yang et al., (2007) a hemicelulose degrada-se na faixa de temperatura entre 230~315 °C, a celulose entre 325 °C~400 °C. A degradação da lignina é um processo lento e ocorre entre 160 °C a 900 °C.

A estabilização da perda de massa do precursor ocorreu a partir de 600 °C e o percentual resultante do processo é de 4 %.

Mattos(2016) realizou análise termogravimétrica nas cascas da sementes de *Araucária Angustifolia* e relatou três variações no termograma: a primeira variação de temperatura na faixa de 50°C~a 100°C representou a perda da água, a segunda na faixa de ~350°C a decomposição da holocelulose e a terceira ~450°C a degradação da lignina.

Os resultados da análise termogravimétrica foram utilizados para a escolha da temperatura da etapa de carbonização e obtenção da matéria de carbono fixo.

6.2 Rendimento

O rendimento obtido da etapa de carbonização foi superior 30%, demonstrando que a casca da semente de pinhão é um boa alternativa de fonte para carvão ativado pelos resultados de sua pirolise (Quadro 2), indicando que a biomassa é composta de uma quantidade razoável de material lignocelulósico, visto que a matéria de carbono fixo é resultante da degradação deste material.

Quadro 2: Rendimento da etapa de carbonização

Pirólise	Rendimento
1	34,72%
2	30,48%
3	30,55%
4	30,56%
5	31,1%
6	32%
7	31,90%
8	30,28%
Média	31, 45%
Desvio padrão	1,475

O rendimento da pirolise depende da quantidade de material lignocelulósico presente na biomassa carbonizada, Li et al., (2008), carbonizou as cascas de coco e o resultado obtido foi 20,96% de carbono fixo, Michailof et al.(2008), realizou pirolise na casca de Oliveira e o rendimento foi de aproximadamente 25%, Hirata et al.,(2002)

produziu carvão ativado a partir da borra de café e obteve 29,05 % de rendimento na etapa de carbonização.

O rendimento dos carvões ativados com os valores de temperatura, tempo e razão do ativante estão podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Rendimento dos carvões ativados

Experimento	Temp (°C)	Tempo (min)	Razão ativante/carvão	Rendimento(%)
1	510	56,19	2,21	60,2 %
2	834	56,19	2,21	50,8%
3	510	103,8	2,21	83,90%
4	834	103,8	2,21	50,70%
5	510	56,19	5,79	71,0%
6	834	56,19	5,79	46%
7	510	103,8	5,79	47%
8	834	103,8	5,79	32%
9	400	80	4	75%
10	944	80	4	65%
11	672	40	4	62%
12	672	120	4	58%
13	672	80	7	61%
18	672	80	1	77,80%
14	672	80	4	59%
15	672	80	4	56,70%
16	672	80	4	57,7%
17	672	80	4	58,8%
18	672	80	1	77,80%

Ocorreu variação no rendimento nesta etapa de 46% a 77,80% demonstrando a influência dos fatores analisados no produto. Dois experimentos apresentaram rendimento incomum, o carvão 8 com rendimento de 32% e carvão 3 com 83,90%. A variação de temperatura e concentração do ativante e tempo podem interferir no rendimento dos CAs, Aznar (2011) analisou carvões ativados com H_3PO_4 em diferentes condições de ativação de temperatura (500 °C, 600°C e 700°C) e porcentagem de ativante (30%,40%,50%) obteve rendimentos na faixa de 35 % a 50%. Vargas (2010) otimizou o processo de preparo de carvão ativado com NaOH e obteve rendimentos com variação de 9,66 e 20,59% .

Wu, Tseng e Juang (2005), produziram carvão ativado com KOH a temperatura 780 °C por uma hora e obtiveram rendimento de 14,9% para madeira de pinho e 22,7% para casca de pistache.

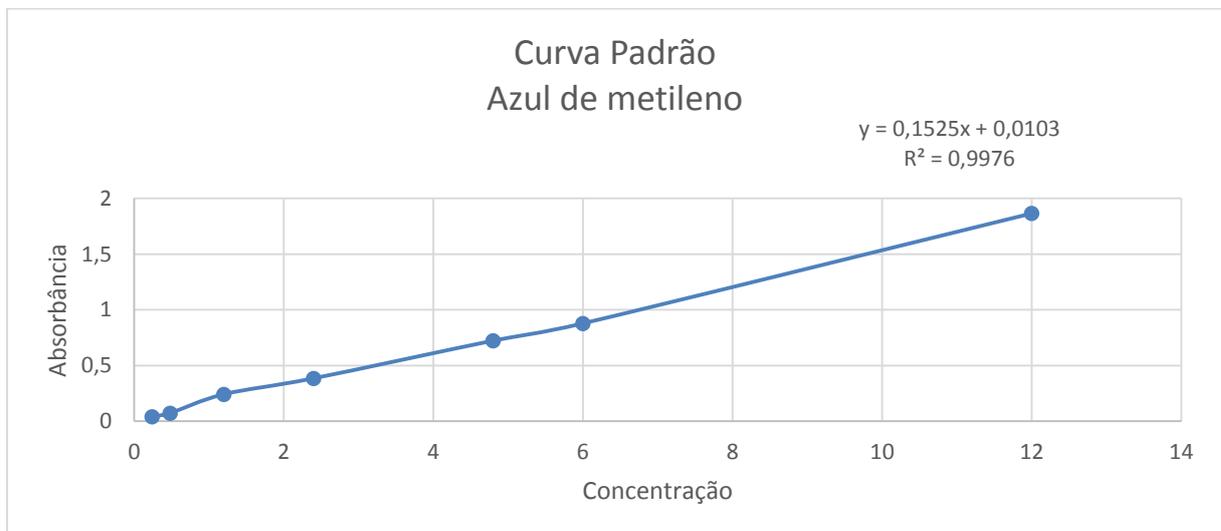
6.3 Otimização das condições de ativação do carvão

6.3.1 Experimentos do planejamento composto central rodável

O planejamento composto central rodável foi estabelecido com 18 experimentos sendo 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais (dois pontos axiais, em cada eixo das variáveis, distantes 1,68 do centro do planejamento) e 4 replicatas no ponto central. O experimentos foram organizados de forma aleatória para prevenção erros sistemáticos e balancear o efeito das variáveis não-controláveis do sistema. Para identificar o erro puro e variância no sistema foram realizadas quatro repetições do ponto central (VARGAS, 2010; BEZERRA et.al 2008; NASCIMENTO et al., 2015).

Os valores das variáveis utilizados para cada experimento e os sinais dos níveis codificado (+1,0,-1) que são os valores inferiores e os -1,68 e 1,68 que representam os eixos cartesianos (x, y, z) (Vargas, 2010). Para analisar a capacidade de adsorção dos carvões ativados, foi realizado o teste do índice de azul de metileno e elaborou-se uma curva de padrão para os experimentos (Figura 10) .

Figura 10: Curva de calibração de Azul de metileno.



Calculou-se com a equação da reta da curva padrão a adsorção de azul de metileno por grama de carvão, a concentração era 600 mg de azul de metileno e os resultados do teste estão descritos Tabela 3:

Tabela 3: Planejamento composto central de três fatores e cinco níveis.

Ordem	$X_1^{(a)} (x_1)^{(b)} (^\circ\text{C})$	$X_2^{(a)} (x_2)^{(b)} (\text{min})$	$X_3^{(a)}(x_3)^{(b)}$	Adsorção(mg/g) (600 mg/L) ^(c)	Adsorção(%)
1	510 (-1)	56,19(-1)	2,21(-1)	71,750	11,958%
2	834 (1)	56,19(-1)	2,21(-1)	168,470	28,078%
3	510(-1)	103,8 (1)	2,21(-1)	5,080	0,847%
4	834 (1)	103,8 (1)	2,21(-1)	251,530	41,921%
5	510(-1)	56,19(-1)	5,79(1)	61,910	10,318%
6	834(1)	56,19 (-1)	5,79(1)	561,690	93,615%
7	510(-1)	103,8 (1)	5,79(1)	64,640	10,773%
8	834(1)	103,8 (1)	5,79(1)	599,770	99,961%
9	400 (-1,68)	80(0)	4(0)	35,680	5,946%
10	944 (1,68)	80(0)	4(0)	599, 930	99,988%
11	672 (0)	40(-1,68)	4(0)	279, 500	46,583%
12	672(0)	120(1,68)	4(0)	419,289	69,881%
13	672(0)	80(0)	7(1,68)	246,066	41,011%
14	672(0)	80(0)	4(0)	290, 874	48,479%
15	672(0)	80(0)	4(0)	328,579	54,763%
16	672(0)	80(0)	4(0)	329,125	54,854%
17	672(0)	80(0)	4(0)	339,508	56,584%
18	672(0)	80(0)	1(-1,68)	82,680	13,780%

(a)Valores reais: x_1 : Temperatura; x_2 Tempo; x_3 Razão ativante.(b) Valores codificados (c)Concentração de azul de metileno .

O planejamento fatorial apresenta diversas vantagens, a partir dele é possível realizar inferências sobre os fatores, empregando um modelo de regressão, no experimento convencional as mudanças são realizadas uma de cada vez, no fatorial são a variação dos fatores é simultânea (Nascimento et al.,2015).

De acordo com Reddy et al., (2015), a metodologia de superfície de resposta é um ferramenta estatística usada para otimização de sistemas com número mínimo de experimentos, em seus estudos realizou otimização do processo de ativação com 15 experimentos.

Analisando a Tabela 3, verifica-se a influência da mudança dos fatores na capacidade de adsorção do CAs, a faixa de valores de adsorção é de 5,085 a 599,930 mg/g. As maiores adsorções observadas foram do experimento 8 realizado sob as

condições de ativação 835 °C; 103,8 minutos; 5,79: 1 de razão ativante/carvão e o experimento 10 com as seguintes condições 944 °C, 80 minutos e 4:1 apresentaram adsorção 599,770 e 599,930 mg/g respectivamente.

Vargas(2010) avaliou a produção de carvão por meio de planejamento composto rodável central e observou que a mudança das condições resultaram em variação na área superficial de BET e no rendimento dos CAs.

6.3.3 Efeitos lineares, quadráticos e de interação em relação a adsorção

A análise de variância é um método estatístico que fragmenta em um conjunto de dados a variação total para examinar as hipóteses dos parâmetros do modelo (HUIPING et al.,2007). Os resultados do modelo de regressão dos experimentos para avaliar os efeitos lineares, quadráticos e de interação das três variáveis estão descritos na tabela 4, 5 e 6.

Tabela 4: Resultados do modelo de regressão

	Estimativa	Erro Padrão	Valores t	Valor-P
Intercepto	329,1560	27,3229	12,049	2,081e-06 ***
X1	170,4659	14,8169	11,5048	2,954 e ⁻⁰⁶ ***
X2	21,3489	14,8169	1,4408	0,1875969
X3	77,1600	14,819	5,2076	0,0008148***
X1:x2	23,1338	19,3507	1,1955	0,2661241
X1:x3	86,4663	19,3507	4,4684	0,0020877**
X2:X3	3,0512	19,3507	0,1577	0,8786150
X1 ²	-14,4878	15,4118	-0,9400	0,374064
X2 ²	-3,2172	15,4118	-0,2088	0,8398596
X3 ²	-67,4959	15,4118	-4,3795	0,0023503**

Na tabela 4 está descrito os valores resultantes do modelo de regressão, observa-se que o intercepto, x₁(temperatura), x₃(razão ativante/carvão), x₃² e x₁:x₃ (interação de temperatura com razão ativante/carvão), apresentam valores de p inferiores 0,05 mostrando que são fatores significantes (destacado em vermelho na tabela), entretanto x₂(tempo), x₁:x₂, x₂:x₃, x₁², x₂² tem os valores de p superiores a 0,05 demonstrando que não são significativos.

Verificou-se por meio da análise de dados que existe interação entre fatores e a significância dos efeitos lineares de x₁ e x₃, os altos valores da estimativa indicam

sua importância no processo, no entanto x_1 é maior que x_3 apontando que a temperatura tem maior significância que a razão ativante no processo.

Reffas et al., (2010) impregnou carvões com diferentes quantidades de H_3PO_4 para investigar a influência do fator razãoativante/carvão na área superficial e na adsorção, os resultados foram significativos, o aumento da área superfície de BET e na quantidade de mesoporos foi proporcional ao acréscimo de ativante, Prahas et al.,(2008) também observou aumento da área superficial e adsorção na temperatura mais alta de seus experimento.

Aznar (2011) identificou o efeito da interação dos fatores da temperatura e concentração de ativante, relatou que em seus experimentos as amostras com concentração de 50% obtiveram acréscimo na área superficial conforme o aumento da temperatura.

Os efeitos dos coeficientes confirmam a interação entre temperatura e concentração do ativante e apenas o fator concentração do ativante tem efeito quadrático significativo, todavia o valor de x_3^2 é negativo indicando que o aumento da concentração pode diminuir a capacidade de adsorção.

Vargas (2010) obteve na análise de variância, os efeitos quadráticos negativos e significativos em (x_1^2) e (x_2^2) e constatou que os dois fatores contribuem para a diminuição da área superficial em valores fora da região experimental. Na tabela 5, contém os fatores significantes da tabela 4 e que foram utilizados para elaboração do modelo de regressão quadrática ajustado.

Tabela 5: Resultados do modelo de regressão

	Estimativa	Erro padrão	Valores t	Valor-P
Intercepto	329,1560	27,3229	12,049	2,081e-06
X1	170,4659	14,8169	11,5048	2,954 e ⁻⁰⁶
X3	77,1600	14,819	5,2076	0,0008148
X1:x3	86,4663	19,3507	4,4684	0,0020877
X3 ²	-67,4959	15,4118	-4,3795	0,0023503

O modelo de regressão quadrático elaborado com os efeitos lineares e quadráticos apontados pela análise de dados do experimento para adsorção é dado pela equação quadrática a seguir:

$$Y = 313,420 + 170,466x_1 + 77,160x_3 - 64,443x_3^2 + 86,466x_1x_3$$

O efeito quadrático x_3^2 é negativo indicando que o fator concentração do ativante pode diminuir a capacidade de adsorção em proporções fora da faixa experimental. Segundo Tan, Ahmad e Hameed (2008) no modelos empíricos ajustados para adsorção de azul de metileno, os termos da equação com positivos significam efeito sinérgico e negativos efeito antagônico.

Na tabela 6 apresenta a análise de variância, Anova, para o modelo quadrático ajustado, avaliando o valor-p para o ajuste de modelo constata-se que o valor é maior que 0,05 portanto não tem significância, logo não há falta de ajuste no modelo.

De acordo Nascimento et al.,(2015) a partir da análise de variância, Anova, verifica-se a variância total representada no modelo de regressão e estatisticamente significativo ao nível de confiança, a estimativa dos parâmetros do modelos é por meio da análise da regressão, assim pode-se compreender diferentes mecanismos envolvidos na adsorção como, capacidade de adsorção e taxas de reação.

Tabela 6: Análise de variância dos efeitos lineares e quadráticos das respostas de adsorção.

	G.L. ^(a)	SQ ^(b)	QM ^(c)	Razão de F	Valor-P
X_1, X_3	2	477.736	238.868	83,5039	3,815e ⁻⁰⁸
X_3^2	1	56.431	56.431	19,7273	0,0006649
$X_1:X_3$	1	59.811	59.811	20,9090	0,0005231
Resíduos	13	37.187	2.861		
Ajuste de modelo	4	19.879	4.970	2,5841	0,1090366
Erro puro	9	17.308	1.923		

^(a)G.L.: Grau de liberdade; ^(b) S.Q :Soma quadrática; ^(c) Q.M: Quadrado Médio

6.3.4 Efeitos dos fatores na adsorção

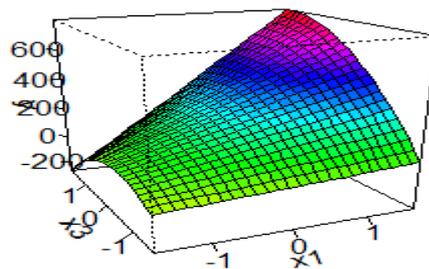
Os efeitos dos fatores, temperatura e concentração do ativante interferem na capacidade de adsorção de acordo com Figura 11. O ativante químico degrada o material carbonoso, desobstruindo e produzindo poros por meio da desidratação, a temperatura intensifica as taxas de reações entre carvão e ativante. (GASPARD et al., 2014; Vargas, 2010)

Reddy et al., (2015) produziram carvão ativado a partir das sementes de palmas em diferentes condições de temperatura, tempo e concentração e afirmaram que temperatura de ativação e o tempo ativação mostraram ser significativos na adsorção de azul de metileno. Por outro lado, temperatura muito baixas, pode não ocorrer um aumento satisfatório de quantidade de poros reduzindo a capacidade de

adsorção, Pereira et al.(2008), investigou a remoção de corantes por carvões ativados em baixa temperatura que removeram quantidades de corantes iônicos abaixo do esperado.

O aumento da razão ativante resulta em acréscimo na capacidade adsorção, Wu e Tseng (2008) verificou o aumento da adsorção de corantes em carvões ativados com maior razão ativante, fato que também foi constatado por Prahas et al.(2007), que ao avaliar o carvão ativado proveniente de resíduos de jaca observou que com aumento da temperatura e da quantidade de ativante ocorreu maior formação de mesoporos e o alargamento de microporos para mesoporos resultando em maior adsorção na superfície dos CAs.

Figura 11: Gráfico de superfície de resposta: x_1 temperatura e x_3 razão ativante.



6.3.5 . Condições ótimas

As condições ótimas podem ser observada na Figura 11. O gráfico mostra os pontos de temperatura (x_1) e razão (x_3) que resultaram em maior adsorção, os níveis codificados (1,1) representam a temperatura 834 °C, 5,79 de razão ativante/carvão. O experimento 8 foi realizado nessas condições e obteve o resultado 99,96% de adsorção de azul de metileno.

Em condições semelhantes Tan, Ahmad e Hameed (2008), obtiveram o carvão ótimo nos pontos temperatura 816 °C , tempo 1 hora de ativação e a razão de 3,9 de hidróxido de potássio com rendimento de 15,5% e capacidade de adsorção de azul de metileno de 434,78 mg/g, Reddy et al., (2015) otimizou o processo de ativação por meio da metodologia de superfície de resposta e os pontos ótimos de suas análises

foram 500°C; razão de ativante 3,1 e o 71,4 min resultando em 445,7 mg/g de capacidade de adsorção e em uma área superficial de BET de 846,7 m²/g.

7. Conclusões

A casca da semente de pinhão *Araucaria Angustifolia*, demonstrou ser um boa alternativa para fabricação do carvão ativado, sua composição com uma quantidade considerável de material lignocelulósico possibilitou um rendimento satisfatório na etapa de carbonização.

Os carvões ativados preparados apresentaram resultados satisfatórios na adsorção de azul de metileno, indicando o aumento e a formação de poros. O experimento 10 e 8 adsorveram quase 100% do azul metileno contido na aliquota de 50 mL da solução de azul de metileno 1200 mgL^{-1} , o que indica a necessidade de ajuste da massa de carvões em trabalhos futuros. O planejamento composto central rodável obteve resultados significativos sobre o processo de ativação do carvão, por meio desses dados foi possível investigar e confirmar pela análise de variância e metodologia de superfície de resposta a influência da temperatura e da razão ativante/carvão e elaborar um modelo de regressão quadrática. Com essas informações é possível adequar os sistemas futuros para desenvolvimento de CAs com maior capacidade de adsorção do corante de azul de metileno.

Referências

AZNAR, Javier Sanchez. **Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation**. Master Thesis (Master degree in Chemical Engineering) – KTH Chemical Science and Engineering, Stockholm, 2011.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. . **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. São Paulo: Unicamp, 2001.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical. **Talanta**, v. 76, p. 965-977, 2008.

BOLIGON, Jacqueline. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel**. 2015. 80 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Tecnologia Federal do Paraná, Londrina, 2015.

BRUM, S.S.; BIANCHI, M.L.; SILVA, V.L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v 31, no. 5, 1048-1052, 2008.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CRUZ JUNIOR, O.F. **Produção de Carvão Ativado a Partir de Produtos Residuais de Espécies Nativas da Região Amazônica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

FUENTE, E.; MENÉNDEZ, J. A.; DÍEZ, M. A.; SUÁREZ, D.; MONTES-MORÁN, M. A. Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 107, p. 6350-6359, 2003.

GASPARD, Sarra; PASSÉ-COUTRIN, Nady; DURIMELL, Axelle; CESAIRE, Thierry; JEANE-ROSE, Valérie. Activated Carbon from Biomass for Water Treatment. **Green Chemistry Series**, Guadeloupe, n.25,p.46-105, 2014.

GISI, Sabino de et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials And Technologies**, v. 9, p.10-40, set. 2016.

HEYLMANN, Kelly Kathleen A. **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssigo no tratamento de efluente têxtil**. 2015. 74 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

HIRATA, Mizuho et al. Adsorption of Dyes onto Carbonaceous Materials Produced from Coffee Grounds by Microwave Treatment. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 254, n. 1, p.17-22, out. 2002.

HUIPING, Li et al. Technologic parameter optimization of gas quenching process using response surface method. **Computational Materials Science**, v. 38, n. 4, p.561-570, fev. 2007

LI, Wei et al.. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. **Industrial Crops And Products**, v. 28, n. 2, p.190-198, set. 2008.

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

LOZANO-CASTELLÓ, D. et al. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. **Carbon**, v. 45, n. 13, p.2529-2536, nov. 2007.

LINHARES, Felipe de Aguiar; MARCÍLIO, Nilson Romeu; MELO, Pedro Juarez. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia Cum Industria**, Caxias do Sul, v. 4, n. 2, p.74-79, 10 out. 2016.

MATTOS, Bruno D. et al. Thermosetting composites prepared using husk of pine nuts from *Araucaria angustifolia*. **Polymer Composites**, v. 39, n. 2, p.476-483, 19 fev. 2016.

MICHAILOF, C.; STAVROPOULOS, G. G.; PANAYIOTOU, C. Enhanced adsorption of phenolic compounds, commonly encountered in olive mill wastewaters, on olive husk derived activated carbons. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6400-6408, 2008.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8th ed. New York: J. Wiley, 2012. 757 p.

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p.83-94, 2004.

MOPOUNG, S.. Surface Image of Charcoal and Activated Charcoal from Banana Peel. **Journal Of Microscopy Society Of Thailand**, S. Mopoung, p.15-19, 2008.

NABAIS, J. V.; CARROTT, P.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; LUZ, V.; ORTIZ, A. L. Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp. **Bioresource Technology**, v.99, p. 7224-7231, 2008.

NASCIMENTO, Ronaldo F. et al.. **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: UFC, 2014.

PARANÁ, Instituto Ambiental do Paraná. **No Paraná, pinhão gera renda para pequenos produtores**. 2016. Disponível em: <<http://www.iap.pr.gov.br/2016/06/933/No-Parana-pinhao-gera-renda-para-pequenos-produtores.html>>. Acesso em: 26 jun. 2018.

PEREIRA, Elaine et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl_3 como agente ativante. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p.1296-1300, 28 jul. 2008.

RAMOS, Paulize H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (pva) do café. **Química Nova**, Lavras, v. 32, n. 5, p.1139-1143, 2009.

REDDY, K. S. K.; SHOAIBI, A. AI; SRINIVASAKANNAN, C.. Preparation of porous carbon from date palm seeds and process optimization. **International Journal Of Environmental Science And Technology**, v. 12, n. 3, p.959-966, 8 jan. 2014.

REFFAS, A.; BERNARDET, V.; DAVID, B.; REINERT, L.; BENCHEIKH LEHOCINE, M.; DUBOIS, M.; BATISSE, N.; DUCLAUX, L. Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and NylosanRed N-2RBL. **Journal of Hazardous Materials**, v 175, 779–788, 2010.

REZENDE, Stephany Cunha de. **Valorização da casca do pinhão, um subproduto da semente de Araucaria angustifolia, para produção de materiais poliméricos**. 2016. 110 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar). Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2016.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 66, p. 1739-1758, 1994.

SCHETTINO JUNIOR, Miguel Ângelo. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH**. 2004. 78 f. Tese (Doutorado em Física) Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

SHERP, Philippe; MACHADO, Bruno. CHAPTER 1. Carbon (Nano) materials for Catalysis. **Catalysis Series: Carbon (Nano) materials for catalysis**. p.1-45, 2015.

SING, Kenneth S.w. Adsorption by Active Carbons. **Adsorption By Powders And Porous Solids**, p.321-391, 2014.

TAN, I; A AHMAD,; HAMEED, B. Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**,v. 137, n. 3, p.462-470, 15 abr. 2008

VARGAS, Alexandro Manolo de Matos. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS OBTIDOS A PARTIR DE VAGENS DE FLAMBOYANT (*Delonix regia*) MEDIANTE ATIVAÇÃO QUÍMICA COM NaOH**. 2010. 88 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

VARGAS, Alexandro M.m. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p.722-730, abr. 2011.

WIBOWO, N.; SETYADHI, L.; WIBOWO, D.; SETIAWAN, J.; ISMADJI, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, 146, 237–242, 2007.

WU, Feng-chin; TSENG, Ru-ling. High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 152, n. 3, p.1256-1267, abr. 2008.

XIA, Changlei; SHI, Sheldon Q.. Self-activation for activated carbon from biomass: theory and parameters. **Green Chemistry**,v.18, n. 7, p.2063-2071, 2016.

YANG, Haiping et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, n.2-13, p.1781-1788, ago. 2007.

YEUNG, Po-ting et al. Preparation and characterization of bio-safe activated charcoal derived from coffee waste residue and its application for removal of lead and copper ions. **Rsc Advances**, v. 4, n. 73, p.1-10, 15 ago. 2014.