



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CAMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Romario Victor Pacheco Antero

**OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO NANOPOROSO DE ALTA PERFORMANCE
A PARTIR DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS VIA CARBONIZAÇÃO
HIDROTHERMAL**

Goiânia, 2014

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS

CAMPUS GOIÂNIA

MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Romario Victor Pacheco Antero

**OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO NANOPOROSO DE ALTA PERFORMANCE
A PARTIR DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS VIA CARBONIZAÇÃO
HIDROTÉRMAL**

Dissertação Apresentada à Coordenação do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG como Requisito Parcial para a Obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de Processos Sustentáveis.
Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa

Linha de Pesquisa: Tecnologia de Redução e Gerenciamento de Resíduos

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira

Coorientador: Dr. Danni Pereira Barbosa.

Goiânia, 2014

An863o Antero, Romario Victor Pacheco.

Obtenção de carvão ativado nanoporoso de alta performance a partir de resíduos poliméricos via carbonização hidrotermal/ Romario Victor Pacheco Antero. – Goiânia: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2015.

142 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira.

Coorientador: Dr. Danna Pereira Barbosa.

Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Coordenação do Programa de Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

1. Carvão ativado polimérico. 2. Carbonização hidrotermal. 3. Resinas de troca iônica.

I. Oliveira, Sérgio Botelho de (orientador). II. Barbosa, Danna Pereira (coorientador). III. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. IV. Título.

CDD 547.843 4

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CAMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Romario Victor Pacheco Antero

**OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO NANOPOROSO DE ALTA PERFORMANCE A
PARTIR DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS VIA CARBONIZAÇÃO
HIDROTHERMAL**

Dissertação Apresentada à Coordenação do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG como Requisito Parcial para a Obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de Processos Sustentáveis.

Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa

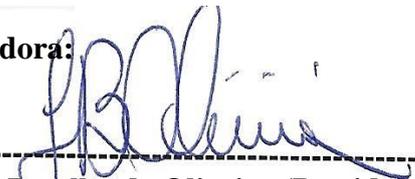
Linha de Pesquisa: Tecnologia de Redução e Gerenciamento de Resíduos

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira

Coorientador: Dr. Danna Pereira Barbosa.

Banca Examinadora:

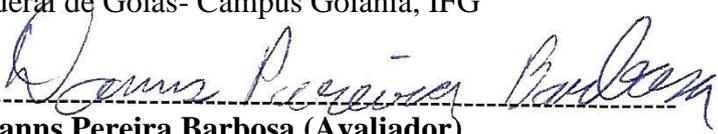
Assinatura



Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira (Presidente e Orientador)

Instituto Federal de Goiás- Campus Goiânia, IFG

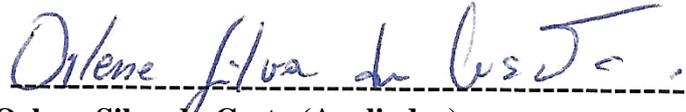
Assinatura



Prof. Dr. Danna Pereira Barbosa (Avaliador)

Pontifícia Universidade Católica de Goiás, PUC-GO

Assinatura



Prof. Dr.ª Orlene Silva da Costa (Avaliador)

Universidade Estadual de Goiás, UEG

Aprovado em:
03 de Dezembro de 2014

A Deus. A meus pais. Aos meus amigos. Vocês são minha fortaleza quando muitas vezes me sinto fraco e impotente. Aos momentos difíceis e às provações... Uma boa história deve ter um momento de superação. Que leva a uma nova jornada. Que leva a um novo caminho e te ajuda a montar as paredes do seu castelo. Momentos em que você precisa agir sozinho e ouvir apenas a voz interior. E você precisa ir além... Alçar novos voos. Sinto-me pronto agora. Então me levanto e acredito em quem sou. Em quem me tornei... Porque quando eu me senti mais fraco, foi exatamente quando me tornei mais forte.

Dedico

AGRADECIMENTOS

 A Deus, por tudo que tem me proporcionado. Pela vida que tem me concedido. Pelos sonhos que me coabitam, me dando força e o espírito para ir exatamente além de mim mesmo. Concedei-me senhor, serenidade necessária para aceitar as coisas que não posso modificar, coragem para modificar aquelas que posso e sabedoria para distinguir uma das outras. Fazei-me enxergar a ciência como uma aventura da raça humana para aprender a viver e a amar o universo onde me encontro. Que eu não seja medíocre para somente contar, mas que eu seja bom também para explicar, superior para demonstrar e grande para inspirar.

 Aos meus pais, Maria Divina e Mario Carvalho, os verdadeiros mestres. Agradecê-los é muito pouco diante de tudo que me deram. Vocês me celebraram com o que tenho de mais precioso: A vida. E como se isso não bastasse, também abriram as portas para o meu futuro e me colocaram diante do mais valioso tesouro: Os estudos. Obrigado pelo incentivo, pela coragem, pela credibilidade e por acreditarem em mim. Vocês me fazem ver o mundo com outros olhos, olhos de sabedoria. Olhos de inteligência... São minha fonte de inspiração. E tê-los comigo é mais que um sonho. É uma dádiva divina. Vocês foram uma fortaleza, quando muitas vezes eu não passei de uma simples areia. Vocês foram uma rocha, quando eu me senti uma minúscula pedra. Vocês foram um jardim, quando eu me senti somente uma pétala.

 Às amigas antigas e aos novos amigos, os coadjuvantes da minha história. Houve momentos em que precisei chorar, e vocês me consolaram. Houve tempos em que sorri, e vocês sorriram comigo. Houve tempos em que briguei, questionei e vocês me apoiaram. Houve tempos em que imaginei estar sozinho, mas vocês lutaram ao meu lado. Obrigado a alguém que foi mais que um amigo, mais que um irmão, mais que um companheiro... Em cada momento que eu sentia-me frágil, você me deu força para seguir frente. Obrigado Thiago Moura.

 À amiga Kamilla de Faria Cândido, pelo companheirismo e pelas lutas que travamos juntos para chegar ao final com êxito, sempre aprendendo e colaborando juntos no decorrer das disciplinas. À amiga Rosana Aparecida de Freitas, pela excelente companhia, pelas trocas de ideias e pelos ótimos papos, tornando os meus sábados e domingos de laboratório encantadores e proveitosos.

🌿 Ao professor Dr. Sérgio Botelho de Oliveira, pelas orientações, pelas correções, pelas provas. Obrigado professor por ter me dado credibilidade e um voto de confiança durante esses dois anos de mestrado.

🌿 Ao professor Dr. Danni Pereira Barbosa, pelo auxílio e orientação.

🌿 Aos professores das disciplinas, com muitos dos quais aprendemos o verdadeiro sentido da palavra mestre... Aquele que elogia em público e corrige em particular. O verdadeiro mestre corrige sem ofender e orienta sem humilhar. Também houve aqueles que não foram nem professores e nem mestres. A eles também o meu agradecimento, porque aprendi como jamais ser.

🌿 À secretária do mestrado Leila Ninon, pelas idas à FAPEG para entrega de relatórios, pelas ótimas conversas e pelas trocas de chocolate europeu. Tenho certeza que um dos melhores momentos de toda a turma foi vivenciado ao lado dessa pessoa incrível e encantadora. Leila com enorme simplicidade, carisma e elegância conquistou a todos e acabou se immortalizando na memória de cada um... E hoje quando iniciar uma nova fase da vida, poderei olhar para trás e contar a história de uma pessoa incrível, que me fez enxergar que as ideias das pessoas são pedaços da sua felicidade.

🌿 À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de Goiás (FAPEG) pela bolsa de mestrado e pelo financiamento da pesquisa.

🌿 Aos responsáveis pela coordenação do programa *No Waste* no Brasil e na Alemanha pela oportunidade de intercâmbio na *University of Applied Sciences Trier, Umwelt-Campus Birkenfeld*, Alemanha. Uma viagem engrandecedora e desafiadora. Uma viagem na qual aprendi que a vida é uma jornada e pode levar você a qualquer lugar que você escolher, contanto que você aprenda. Você achará tudo aquilo que precisa saber (seja forte). Você consegue (agente firme). Apenas não desista de você mesmo. Ninguém pode parar você. Eu aprendi isso. Eu sei disso.

🌿 Obrigado a todos que de alguma maneira contribuíram para que eu conseguisse chegar até aqui.

**A Todos Vocês
Muito Obrigado.**

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

“...Quando você deixar a terra ninguém vai ligar para o que você twittou. Ninguém vai ligar para que foto você postou. Eles vão ligar para o que você deixa aqui nessa terra. Eles vão ligar para as vidas que você salvou, as pessoas que você tocou. Eles vão ligar para aquela pequena coisa inspiradora, e eles vão olhar e saberão que não estavam sozinhos. Então seja isso por cada um hoje... Não deixe que as máquinas e a tecnologia o leve para um lugar que você não pertence. O mundo precisa que você tenha pensamentos loucos na sua cabeça. Precisa que você siga os seus sonhos. E que lute por eles todos os dias. Não deixe de fazer por achar que isso nunca vai dar certo. Não pense que não é possível acontecer por que é. Então ande por aí distribuindo todo amor e compaixão que você tem em tudo que fizer e todo pedacinho de arte que você deixa. Apenas faça, e você será feliz.”

Stefanie Germanota

RESUMO

As resinas de troca iônica constituem um dos avanços científicos mais importantes do século XX, com aplicabilidades em múltiplas áreas. No entanto, após um período de uso, as capacidades de troca dessas resinas finalizam-se, e o material se torna um resíduo polimérico. Dessa forma, o trabalho em desenvolvimento trata do estudo para reutilização de resinas exauridas na síntese de Carvão Ativado Polimérico (CAP) a partir de Carbonização Hidrotermal (HTC), uma técnica sustentável para a produção de materiais carbonáceos. Inicialmente, partículas de Sty-DVB com diâmetros entre 125- 250 μm e 45- 90 μm , sulfonadas e não sulfonadas, foram modificadas em um reator de carbonização hidrotermal (HTC). Nessa etapa, análises de microscopia óptica dos produtos demonstraram perda da integridade física, fraturas e rupturas em grande parte das partículas, inviabilizando várias condições de reação, tais como o trabalho em temperaturas superiores a 190 °C e em meios altamente alcalinos e ácidos. De maneira geral, constatou-se que o controle morfológico e carbonização não foram alcançados e, conseqüentemente, a ativação. No segundo momento, empregaram-se apenas partículas de Sty-DVB sulfonadas, com diâmetro 125-250 μm e o método HTC foi aplicado na etapa de ativação das micropartículas submetidas a tratamentos térmicos e químicos. Nessa etapa, também se avaliou a obtenção de CAP a partir de resinas exauridas de leito misto e resinas exauridas de troca iônica da indústria petroquímica. Durante a ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado, as partículas apresentaram integridade física, contração, enegrecimento e brilho, semelhantes àquelas obtidas por meio de ativação física. Associado a essas últimas, o CAP hidrotermal apresentou textura e forma análoga, sendo possível evidenciar em ambos, a formação de fendas superficiais e pequenas escavações. Comparando os dois métodos de ativação, a ativação HTC se mostrou mais rentável e econômica, permitindo obter materiais com melhores características que aqueles obtidos a partir da metodologia clássica de ativação física, empregando menores temperaturas. Os materiais obtidos a partir de ativação hidrotermal apresentaram menos danos na superfície, manutenção da morfologia das partículas e maior rendimento. A partir da metodologia HTC o CAP mais eficiente é produzido quando se usa o copolímero Sty-DVB sulfonado, calcinado a 400 °C e tratado com $\text{KOH } 0,35 \text{ mol.L}^{-1}$ (Cap-II) anterior à ativação hidrotermal, condições que possibilitaram a formação de uma grande quantidade de grupos oxigenados na superfície do material final, sugerindo sua potencial aplicação como suporte de catalisadores em reações industriais.

Palavras-chave: Carvão ativado polimérico; carbonização hidrotermal; resinas de troca iônica; estireno-divinilbenzeno.

ABSTRACT

The ion exchange resins constitute one of most important scientific advances of the twentieth century, with applicability in multiple areas. However, after a period, the exchange capacities of these resins are finalized, and the material becomes a polymeric waste. In this way, the research in development refers to the study of the use of exhausted resins in the synthesis of Polymeric Activated Carbon (PAC) from Hydrothermal Carbonization (HTC), a sustainable technique for the production of carbonaceous materials. Initially, Sty-DVB particles with diameters between 125- 250 μm and 45-90 μm , sulfonated and not sulfonated, were modified in a hydrothermal carbonization reactor (HTC). At this stage, optic microscopy products showed loss of physical integrity, fractures and ruptures in large part of the particles, preventing various reaction conditions how to work in temperatures that exceed 190 ° C and in highly alkaline and acidic media. In general, it was found that the morphologic control and carbonization have not been achieved and consequently, the activation. In the second phase, we used only sulfonated Sty-DVB with 125-250 microns diameter and the HTC method was applied in the activation stage of the calcined and carbonized microparticles after treatment. At this phase, we also evaluate the obtaining of PAC from exhausted resins of mixed bed and exhausted ion exchange resins of the petrochemical industry. During the hydrothermal activation of sulfonated Sty-DVB, the particles showed physical integrity, contraction, darkening and brightness similar to those obtained by physical activation. Associated to the latter, the hydrothermal PAC presented texture and similarly form, it being possible to observe in both the formation of surface cracks and small excavations. Comparing the two activation methods, HTC activation was more cost effective and economical, possibility to obtain materials with better characteristics than those obtained from classical methods of physical activation, using lower temperatures. The materials obtained from hydrothermal activation exhibited less surface damage, maintaining the particle morphology and higher yield. From the HTC method, the more efficient PAC is made when using sulfonated copolymer Sty-DVB, calcined at 400 ° C and treated with KOH 0.35 mol L⁻¹ (CAP-II) before hydrothermal activation, conditions that enabled the formation of a large quantity of oxygen groups on the surface of the final material, suggesting its potential use as supported catalysts in industrial reactions.

Keywords: Polimeric activated carbon; hydrothermal carbonization; ion exchange resin, styrenedivinybenzene

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema representativo para a troca iônica entre as resinas (insolúvel) e a solução.....	41
Figura 2- Esquema representacional para a reação de copolimerização de estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB).	44
Figura 3- Esquema representativo do processo de sulfonação das resinas Sty-DVB.	45
Figura 4- Esquema da microestrutura do carvão ativado	50
Figura 5- Etapas individuais envolvidas em cada metodologia para obtenção de carvão ativado.	53
Figura 6- Possíveis estruturas para os grupos oxigenados presentes na superfície dos carvões ativados.....	54
Figura 7- Processo natural de formação de carvão natural.....	59
Figura 8- Esquema representativo do processo de carbonização hidrotermal.	61
Figura 9- Composição do reator HTC: (a) exterior; (b) interior; (c) suporte circular de alumínio com isolamento térmico de lã de vidro; (d) manômetro; (e) controladores de temperatura; (f) sistema em uso.....	72
Figura 10- Fluxograma detalhado para as etapas de síntese e ativação envolvidas nos tratamentos hidrotermais do copolímero Sty-DVB.	75
Figura 11- Fluxograma detalhado para etapas envolvidas na ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto e resinas residuais de troca iônica.	76
Figura 12- Fluxograma detalhado para as etapas envolvidas na síntese hidrotermal das microesferas de Sty-DVB.....	77
Figura 13- Fluxograma detalhado para as etapas envolvidas na ativação hidrotermal das micropartículas de Sty-DVB sulfonadas.	79
Figura 14- Esquema de formação do CAP a partir de tratamento com agente químico e ativação hidrotermal.	80
Figura 15- Esquema representativo para o processo de lavagem e neutralização das amostras após ativação hidrotermal.....	85
Figura 16- Metodologias empregadas para caracterização das amostras obtidas nas duas fases da pesquisa.....	89
Figura 17- Componentes presentes na configuração do aparelho utilizado para realização dos testes de partícula.....	92

Figura 18- Micrografia óptica digital do copolímero Sty-DVB (125-250 μm) antes e após processo de sulfonação: (a) Partículas anteriores à sulfonação e (b) Partículas sulfonadas...	96
Figura 19- Micrografia óptica obtida a partir dos cinco experimentos iniciais de síntese hidrotérmica com aumento de 75x: (a) Sin-H1; (b) Sin-H2; (c) Sin-H3; (d) Sin-H4 e (e) Sin-H5.	97
Figura 20- Micrografia óptica digital do experimento Sin-H6 com aumento de 100x detalhando a fragmentação das partículas na forma de semiesfera e quarto de esfera.....	98
Figura 21- Micrografia óptica para amostras após síntese hidrotermal com aumento de 75x: (a) Sin-H7; (b) Sin-H8 e (c) Sin-H9.	98
Figura 22- Micrografia óptica digital obtida a partir da amostra Sin-H10 com aumento de 75x.	99
Figura 23- Micrografia óptica digital para amostras de CAP após ativação hidrotermal com HNO_3 aumentadas em 75x: (a) Cap-D3, destacando partícula fragmentada e com formação de fendas e (b) Cap-N2.	105
Figura 24- Micrografia óptica digital para amostras de CAP após ativação hidrotermal com KOH aumentadas em 75x: (a) Cap-I3, destacando das partículas fragmentadas; (b) Cap-C3 e (c) Cap-K2.	106
Figura 25- Micrografia óptica digital das amostras de CAP com aumento de 100x: (a) Cap-Af, (b) Cap-N2 e (c) Cap-K2.....	106
Figura 26- Micrografia eletrônica de varredura para amostras de carvão ativado polimérico com ampliação de 40x: (a) Cap-C3; (b) Cap-D3; (c) Cap-I4; (d) Cap-O3; (e) Cap-K2 e (f) Cap-Af.	108
Figura 27- Micrografia eletrônica de varredura para as amostras de carvão ativado polimérico com ampliação de 500x: (a) Cap-C3; (b) Cap-I4; (c) Cap-O3 e (d) Cap-Af.	109
Figura 28- Micrografia eletrônica de varredura exemplificando a formação de fendas na superfície das partículas: (a) Cap-K2, com ampliação de 450x e (b) Cap-N2, com ampliação de 40x destacando as partículas com fendas e (c) Cap-N2, com ampliação de 300x da partícula com fenda dupla.....	110
Figura 29- Micrografia eletrônica de varredura da amostra Cap-C3 destacando a formação de partículas seccionadas na forma de quarto de partícula e semiesfera, (a): com aumento de 40x e (b): Partícula seccionada na forma de semiesfera, com ampliação de 300x.....	111
Figura 30- Micrografia óptica digital da resina residual de leito misto após calcinação, com aumento de 100x: (a) Cap-M5, com destaque de partículas com coloração amarronzada e (b)	

Cap-M6, destacando as partículas com a superfície interna exposta, fragmentadas e com pontos de clivagem119

Figura 31- Imagem fotográfica do sobrenadante formado durante a lavagem ácida (HCl - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) das resinas de leito misto após ativação hidrotermal.119

Figura 32- Micrografia óptica digital das amostras de resina residual de troca iônica da indústria petroquímica após ativação hidrotermal, ampliada em 100x: (a) Cap-P4, destacando as partículas fragmentadas e (b) Cap-P2, demonstrando a superfície brilhosa dos materiais após ativação hidrotermal.121

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

[B]: Concentração da base mantida em contato com as amostras;

[HCl]: Concentração do ácido adicionado à alíquota da solução reagente durante a titulação.

µm: Micrômetro.

CA: Carvão Ativado.

CAP: Carvão Ativado Polimérico.

DVB: Divinilbenzeno

FTIR: Fluorescência por transformada de Fourier.

g: Grama.

h: Hora.

HTC: Carbonização Hidrotermal.

Kcal: Quilocaloria

m: Massa do material sintetizado empregado nas análises.

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

mg: Miligrama.

mL: mililitro.

mm: Milímetro.

n_{fsc}: Número de moles funcionais na superfície do material carbonáceo, que reagiram com a base durante a fase de mistura

nm: Nanômetro.

°C: Grau Celcius.

PE: Polieletrólitos.

PET: Tereftalato de polietileno.

pH: Potencial Hidrogeniônico.

Sty: Estireno

Sty-DVB: Estireno-divinilbenzeno.

TG: Termogravimetria

Va: Alíquota do filtrado submetida à titulação.

Vb: Volume da base mantida em contato com as amostras

VHCl: Volume total do ácido adicionado à alíquota da solução reagente durante a titulação

XPS: Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X.

LISTA DE AMOSTRAS OBTIDAS

Cal-01: Micropartículas de Sty-DVB (125-250 μm) sulfonadas, calcinadas a 250 $^{\circ}\text{C}$ (10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) por 2 h.

Cap-Af: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação física da amostra Car-01. Ativação realizadas sob fluxo ascendente de nitrogênio (20,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) saturado com vapor d'água.

Cap-C1: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01 tratada com KOH (0,35 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Cap-C2: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01 tratada com KOH (0,70 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Cap-C3: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01 tratada com KOH (1,40 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Cap-D1: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01 tratada com HNO_3 (0,35 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Cap-D2: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação da amostra Car-01 tratada com HNO_3 (0,70 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Cap-D3: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01 tratada com HNO_3 (1,40 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Cap-I1: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Sul-01 calcinada a 400 $^{\circ}\text{C}$ e tratada com KOH (0,35 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Cap-I2: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Sul-01 calcinada a 450 $^{\circ}\text{C}$ e tratada com KOH (0,70 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Cap-I3: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Sul-01 calcinada a 450 $^{\circ}\text{C}$ e tratada com KOH (1,40 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Cap-I4: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Sul-01 calcinada a 400 $^{\circ}\text{C}$ e tratada com KOH (1,40 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Cap-K1: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01. Tratamento hidrotermal realizado com KOH (pH 9,0).

Cap-K2: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação da amostra Car-01. Tratamento hidrotermal realizado com KOH (pH 10,0).

Cap-M1: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de leite misto, calcinadas (30 min/350 $^{\circ}\text{C}$) e tratada com KOH (0,35 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Cap-M2: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto, calcinadas (30 min/350 °C) e tratada com KOH (0,70 mol.L⁻¹).

Cap-M3: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto, calcinadas (180 min/350 °C) e tratada com KOH (0,35 mol.L⁻¹).

Cap-M4: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto calcinadas (180 min/350 °C) e tratada com KOH (0,70 mol.L⁻¹).

Cap-M5: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto calcinadas (30 min/350 °C) e tratada com KOH (1,40 mol.L⁻¹).

Cap-M6: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto, calcinadas (180 min/350 °C) e tratada com KOH (1,40 mol.L⁻¹).

Cap-N1: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01. Tratamento hidrotermal realizado com HNO₃ (pH 5,0).

Cap-N2: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01. Tratamento hidrotermal realizado com HNO₃ (pH 2,0).

Cap-O1: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Sul-01 calcinado a 400 °C e tratada com HNO₃ (0,35 mol.L⁻¹).

Cap-O2: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Sul-01 calcinada a 400 °C e tratada com HNO₃ (0,70 mol.L⁻¹).

Cap-O3: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Sul-01 calcinada a 400 °C e tratada com HNO₃ (1,40 mol.L⁻¹).

Cap-P1: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de troca iônica, calcinadas durante 30 min a 400 °C e tratada com KOH (0,35 mol.L⁻¹).

Cap-P2: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de troca iônica, calcinadas durante 30 min a 400 °C e tratada com KOH (0,70 mol.L⁻¹).

Cap-P3: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de troca iônica, calcinadas durante 30 min a 450 °C e tratada com KOH (0,35 mol.L⁻¹).

Cap-P4: Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de troca iônica, calcinadas durante 30 min a 450 °C e tratada com KOH (0,70 mol.L⁻¹).

Car-01: Cal-01 carbonizada a 900 °C/3 h (5 °C.min⁻¹) sob fluxo de nitrogênio (100 mL.min⁻¹).

Sin-H1: Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB (125-250 µm) com HNO₃ (pH 3,0), a 180 °C por 2 h.

Sin-H2: Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB (125-250 µm) com HNO₃ (pH 3,0), a 180 °C por 4 h.

Sin-H3: Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB (125-250 μm) com HNO_3 (pH 3,0), a 180 °C por 8 h.

Sin-H4: Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB (125-250 μm) com KOH (pH 10,0), a 180 °C por 2 h.

Sin-H5: Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB (125-250 μm) com KOH (1,0 mol.L⁻¹), a 190 °C por 10 h.

Sin-H6: Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB (125-250 μm) com KOH (1,0 mol.L⁻¹), a 180 °C por 12 h.

Sin-H7: Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB sulfonado (125-250 μm) com HNO_3 (3,0 mol.L⁻¹), a 200 °C por 12 h.

Sin-H8: Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB sulfonado (125-250 μm) com HNO_3 (pH 3,0), a 210 °C por 12 h.

Sin-H9: Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB sulfonado (125-250 μm) com HNO_3 (pH 6,0), a 180 °C por 2 h.

Sin-H10: Microesferas de carbono sintetizadas a partir do Sty-DVB sulfonado (45-90 μm), pré-tratado em estufa (180 °C/2 h) e submetido à carbonização hidrotermal com HNO_3 (pH 3,0), a 180 °C por 2 h.

Sul-01: Micropartículas de Sty-DVB (125-250 μm) sulfonadas

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Pesquisas recentes envolvendo o uso de carvão ativado.	49
Quadro 2- Principais aspectos relacionados à técnica de carbonização hidrotermal.	60
Quadro 3- Principais produtos obtidos a partir da tecnologia de carbonização hidrotermal. .	62
Quadro 4- Materiais precursores empregados nas etapas subsequentes da pesquisa.....	71
Quadro 5- Aparelhos utilizados para obtenção e caracterização dos materiais.	73
Quadro 6- Identificação dos reagentes empregados e respectivas especificações.	73
Quadro 7- Condições avaliadas para a síntese hidrotermal das microesferas de Sty-DVB....	77
Quadro 8- Condições avaliadas na ativação hidrotérmica das microesferas de Sty-DVB carbonizadas e tratadas com KOH em diferentes concentrações.	80
Quadro 9- Condições avaliadas na ativação hidrotérmica das microesferas de Sty-DVB Sulfonadas, carbonizadas e tratadas com HNO ₃ em diferentes concentrações.	81
Quadro 10- Condições avaliadas na ativação hidrotérmica das microesferas de Sty-DVB sulfonadas e carbonizadas.	81
Quadro 11- Condições avaliadas na ativação hidrotermal das microesferas de Sty-DVB sulfonadas, calcinadas e tratadas com KOH em diferentes concentrações.	82
Quadro 12- Condições avaliadas na ativação hidrotermal das microesferas de Sty-DVB sulfonadas, calcinadas e tratadas com HNO ₃ em diferentes concentrações.	82
Quadro 13- Condições avaliadas na ativação hidrotérmica dos resíduos de resina de leite misto após tratamento com KOH em diferentes concentrações.	83
Quadro 14- Condições avaliadas na ativação hidrotérmica dos resíduos de resina de troca iônica da indústria petroquímica após tratamento com KOH.....	84
Quadro 15- Identificação das amostras obtidas a partir da sulfonação e carbonização do Sty-DVB.....	85
Quadro 16- Identificação das amostras obtidas na síntese hidrotermal das microesferas de carbono à base de Sty-DVB.	86
Quadro 17- Identificação das amostras obtidas na ativação hidrotérmica do Sty-DVB sulfonado, carbonizado e tratado com KOH e HNO ₃	86
Quadro 18- Identificação das amostras obtidas na ativação hidrotérmica do Sty-DVB sulfonado e carbonizado, sem tratamento químico.	87
Quadro 19- Identificação das amostras obtidas na ativação hidrotérmica do Sty-DVB sulfonado, calcinado e tratado com KOH e HNO ₃	87

Quadro 20- Identificação da amostra obtida na ativação física com vapor d'água do Sty-DVB sulfonado.	88
Quadro 21- Identificação das amostras obtidas na ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto.	88
Quadro 22- Identificação das amostras obtidas a partir da ativação hidrotermal das resinas residuais de troca iônica da indústria petroquímica.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Identificação das amostras obtidas durante a síntese hidrotérmica das microesferas de carbono à base de Sty-DVB.....	96
Tabela 2- Perda de massa verificada nas amostras de Sty-DVB sulfonado após tratamento térmico.....	103
Tabela 3- Amostras de CAP obtidas a partir da ativação hidrotermal das microesferas de Sty-DVB sulfonadas.....	104
Tabela 4- Caracterização de Funcionalidades Ácidas na Superfície de Diferentes Amostras Analisadas.....	112
Tabela 5- Identificação das amostras obtidas a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto.	118
Tabela 6- Identificação das amostras obtidas a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais da indústria petroquímica.	120

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Perfil térmico para a superfície externa e internamente ao reator de carbonização hidrotermal.	94
Gráfico 2- Variações da pressão observada durante a carbonização hidrotermal da amostra Sin-H7.....	101
Gráfico 3- Análise potenciométrica dos meios reacionais empregados na ativação hidrotermal.	107
Gráfico 4. Identificação de grupos funcionais na superfície das amostras analisadas.	113
Gráfico 5- Relação entre força e distância demonstrando a deformação sofrida pela partícula de CAP da amostra Cap-I4.	115
Gráfico 6- Teste de compressão cíclica para a partícula de CAP (Cap-I4) com força máxima constante.	116
Gráfico 7- Análise da eficiência observada na produção de CAP a partir das diferentes metodologias de ativação da resina Sty-DVB sulfonada.....	117

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
1.1 TEMA DA DISSERTAÇÃO	30
1.2 O PROBLEMA DA PESQUISA	30
1.3 OBJETIVOS.....	31
1.3.1 <i>Objetivo Geral</i>	31
1.3.2 <i>Objetivo Específico</i>	31
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	31
2. REFERENCIAL TEÓRICO	34
2.1 RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS.....	34
2.2 POLÍMEROS E RESÍDUOS POLIMÉRICOS.....	36
2.2.1 <i>Conceitos Básicos da Ciência Polimérica</i>	37
2.2.2 <i>Resíduos Poliméricos</i>	38
2.3 RESINAS DE TROCA IÔNICA- POLIELETRÓLITOS	40
2.3.1 <i>Resinas Sulfônicas Funcionais à Base de Estireno-Divinilbenzeno (Sty-DVB)</i>	43
2.3.2 <i>Resíduos Poliméricos à base de Resinas de Troca Iônica</i>	46
2.4 MATERIAIS DE CARVÃO ATIVADO (CA).....	48
2.4.1 <i>Obtenção de Carvão Ativado a partir de Precursores Carbonáceos</i>	50
2.4.2 <i>Propriedade Química Superficial do Carvão Ativado</i>	53
2.4.3 <i>Carvão Ativado Polimérico (CAP)</i>	55
2.5 CARBONIZAÇÃO HIDROTERMAL.....	58
2.5.1 <i>Variáveis Envolvidas na Carbonização Hidrotermal</i>	62
2.5.1.1 <i>Temperatura e Operação do Reator</i>	63
2.5.1.2 <i>Proporção Água:Precursor</i>	63
2.5.1.3 <i>Tempo de Residência do Material Precursor na Atmosfera do Reator</i>	64
2.5.1.4 <i>Catalisadores, pH e Meio Reacional</i>	65
2.5.2 <i>Carbonização Hidrotermal e Materiais de Carvão Ativado</i>	66
3. MATERIAIS E MÉTODOS	71
3.1 MATERIAIS PRECURSORES.....	71
3.2 SISTEMA REACIONAL DE CARBONIZAÇÃO HIDROTERMAL	71
3.3 EQUIPAMENTOS EMPREGADOS NA OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CAP	72
3.4 REAGENTES EMPREGADOS NA SÍNTESE E ATIVAÇÃO HIDROTÉRMICA DO CARVÃO POLIMÉRICO.....	73
3.5 METODOLOGIA PARA MODIFICAÇÃO DO COPOLÍMERO STY-DVB POR SULFONAÇÃO	73
3.6 CARBONIZAÇÃO DAS MICROESFERAS DE STY- DVB SULFONADAS.....	74

3.7 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA SÍNTESE E ATIVAÇÃO DAS MICROPARTÍCULAS	74
3.7.1 Síntese Hidrotérmica das Microesferas de Carbono à base de Sty-DVB.....	76
3.7.2 Avaliação da Carbonização Hidrotermal no Processo de Ativação do Sty-DVB Sulfonado	78
3.7.2.1 Tratamento das Resinas com Agentes Químicos de Ativação KOH e HNO ₃	79
3.7.2.2 Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas, Carbonizadas e Tratadas com KOH	80
3.7.2.3 Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas, Carbonizadas e Tratadas com HNO ₃	80
3.7.2.4 Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas e Carbonizadas sem Tratamento Químico.....	81
3.7.2.5 Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas, Calcinadas e Tratadas com KOH	81
3.7.2.6 Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas, Calcinadas e Tratadas com HNO ₃	82
3.7.3 Ativação Física das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas	82
3.7.4 Avaliação da Carbonização Hidrotermal no Processo de Ativação das Resinas Residuais de Leito Misto	83
3.7.5 Avaliação da Carbonização Hidrotermal no Processo de Ativação das Resinas de Troca Iônica Residuais da Indústria Petroquímica.....	83
3.7.6 Lavagem e Neutralização das Amostras após Ativação Hidrotermal	84
3.8 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS	85
3.8.1 Amostras Obtidas no Processo de Sulfonação e Carbonização do Sty-DVB	85
3.8.2 Amostras Obtidas na Síntese Hidrotermal das Microesferas de Carbono à Base de Sty-DVB.....	85
3.8.3 Amostras Obtidas na Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas, Carbonizadas e Tratadas com KOH e HNO ₃	86
3.8.4 Amostras Obtidas na Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas e Carbonizadas, sem Tratamento Químico	87
3.8.5 Amostras Obtidas na Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas, Calcinadas e Tratadas com KOH e HNO ₃	87
3.8.6 Amostra Obtida na Ativação Física das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas.....	88
3.8.7 Amostras Obtidas na Ativação Hidrotermal das Resinas Residuais de Leito Misto	88
3.8.8 Amostras Obtidas na Ativação Hidrotermal das Resinas Residuais de Troca Iônica.....	88
3.9 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	89
3.9.1 Análise Morfológica por Microscopia Óptica.....	90
3.9.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	90
3.9.3 Análise de Grupos Funcionais na Superfície das Micropartículas	90
3.9.4 Ensaio de Compressão da Partícula	92
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	94
4.1 GRADIENTE DE TEMPERATURA DO REATOR DE CARBONIZAÇÃO HIDROTERMAL	94
4.2 MODIFICAÇÃO DO COPOLÍMERO STY-DVB POR SULFONAÇÃO	95
4.3 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DAS MICROESFERAS DE CARBONO À BASE DE STY-DVB SULFONADO E NÃO SULFONADO	96
4.3.1 Caracterização das Micropartículas por Microscopia Óptica	97
4.3.1.1 Micrografias das Micropartículas após Síntese Hidrotermal.....	97
4.3.1.2 Influência da Propriedade do Material Precursor	99

4.3.1.3 Influência do Meio Reacional na Reação Hidrotermal das Micropartículas.....	100
4.3.1.4 Influência da Temperatura e do Tempo de Residência.....	101
4.4 AVALIAÇÃO DA CARBONIZAÇÃO HIDROTERMAL NO PROCESSO DE ATIVAÇÃO.....	102
4.4.1 Avaliação da Perda de Massa do Sty-DVB Sulfonado Durante a Carbonização	103
4.4.2 Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas	103
4.4.2.1 Análise Morfológica por Microscopia Óptica Digital	104
4.4.2.2 Influência do Meio Reacional de Tratamento na Morfologia do CAP	106
4.4.2.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	107
4.4.2.4 Análise de Grupos Funcionais Ácidos Presentes na Superfície das Amostras	111
4.4.2.5 Ensaio de Compressão da Partícula.....	114
4.4.2.6 Análise da Eficiência dos Métodos de Ativação	116
4.4.3 Ativação Hidrotérmica das Resinas Residuais de Leito Misto	118
4.4.4 Ativação Hidrotérmica das Resinas de Troca Iônica Residuais da Indústria Petroquímica	120
5. CONCLUSÕES	123
6. RECOMENDAÇÕES E PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE.....	126
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128

01

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O avanço industrial, associado ao desenvolvimento tecnológico e à crescente demanda pelo emprego de métodos alternativos nos diversos campos industriais tem levado a uma série de modificações no painel industrial, com o acréscimo de técnicas que agreguem simultaneamente segurança e preservação ambiental, de maneira que os processos apresentem o máximo possível de eficiência energética e a utilização de matéria-prima que levem à produção mínima de resíduos. Simultaneamente, o reaproveitamento desses resíduos exhibe uma alternativa extremamente considerável nos diversos seguimentos industriais, que visem o desenvolvimento econômico nos moldes do desenvolvimento sustentável.

Nessas temáticas, a reciclagem mecânica, primária e secundária apresenta potencialidades atrativas ao possibilitarem que resíduos poliméricos (pós-industrial ou pós-consumo) sejam reempregados como fonte de matéria-prima na cadeia de produção, por intermédio de métodos tradicionais e menos dispendiosos nas etapas de processamento, de maneira que os produtos reutilizados possuam características e propriedades similares ou superiores às observadas no material polimérico virgem. Sobretudo, para que esses materiais sejam empregados de forma mássica, o tratamento dado ao resíduo polimérico depende intrinsecamente de sua natureza e de suas propriedades, tais como solubilidade, suscetibilidade à hidrólise, oxidação, degradação térmica e/ou química, etc. (CAMPELO; MACHADO, 2013). No entanto, os métodos de tratamento dos resíduos poliméricos como é realizada atualmente por meio de extrusão mecânica, química e de recuperação de energia, apresentam vantagens e desvantagens. Como um exemplo, os métodos de combustão/pirólise produzem emissões tóxicas, bem como a liberação de cloro inorgânico, que é altamente corrosivo (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009). Assim, novas alternativas para o tratamento de resíduos poliméricos de forma ambientalmente corretas precisam ser consideradas (POERSCHMANN *et al.*, 2014).

Dentre a variedade materiais poliméricos empregados nos diversos campos industriais, o uso das resinas de troca iônica de estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) tem crescido substancialmente em uma vasta gama de processos químicos, tais como, na descoloração de soluções orgânicas e como suporte catalítico (CAMPELO; MACHADO, 2013). De maneira geral, as resinas sintetizadas por suspensão aquosa por intermédio da copolimerização de estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB) estão entre os mais utilizados suportes poliméricos devido à alta seletividade, pureza do produto final e ao maior rendimento das reações, podendo ser utilizadas tanto em meio aquoso como meio orgânico, além de apresentarem excelente resistência física; térmica; à hidrólise e aos processos oxidativos (COUTINHO; REZENDE; SOARES,

2006; DE REZENDE *et al.*, 2008). Porém, à medida que esses materiais perdem suas propriedades de troca iônica, simultaneamente tornam-se resíduos e potenciais problemas ambientais. Esses fatores tornam importantes as pesquisas que visem à reutilização desses materiais, minimizando a sua introdução pós- industrial no meio ambiente e possibilitando sua reintrodução potencializada na matriz industrial.

Um dos principais objetos de pesquisas científicas em química tem sido o desenvolvimento de materiais com propriedades químicas específicas, modernas (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2007) e acima de tudo sustentáveis. Mediante esses fatores, o emprego de tecnologias inovadoras para a produção de materiais funcionais nanoestruturados vem ocupando destaque na química de materiais, focada principalmente na utilização de materiais residuais para a produção de materiais carbonáceos funcionais, contemplando temas ambientais, econômicos e sociais (TITIRICI; ANTONIETTI, 2010). Sob essas condições, a tecnologia de carbonização hidrotermal (HTC) vem ocupando lugar de destaque, mostrando-se atraente devido à sua simplicidade, baixo custo e eficiência energética, podendo ainda ser classificada como “verde”, uma vez que não envolvem solventes orgânicos ou agentes tensoativos (ROMÁN *et al.*, 2013).

A metodologia HTC consiste basicamente em reagir o material precursor com água em uma autoclave utilizando temperaturas entre 150 °C e 260 °C, sob pressões autogeradas (OLIVEIRA; BLÖHSE; RAMKE, 2013; ROMÁN *et al.*, 2013), permitindo obter ao final do processo um material carbonáceo denominado *hydrochar* (POERSCHMANN *et al.*, 2014). Ao longo do processo, o material precursor sofrera uma série de decomposições significativas, iniciando com a hidrólise, seguidas por desfuncionalização, tais como desidratação e descarboxilação, e finalmente, recondensação e aromatização (LIBRA *et al.*, 2011). O método descrito inicialmente por Friedrich Bergius, em 1913 na Alemanha, para descrever a transformação da celulose em materiais à base de carvão e obtenção de biocombustível, foi remodelado e atualmente é apontado como uma síntese termoquímica (HU *et al.*, 2010), bem estabelecida e alternativa para a produção de materiais de carbono funcionais, com uma estrutura química ajustável (FALCO *et al.*, 2013).

Os carvões com microporos apresentam empregabilidade em uma larga escala e estão classificados como uma classe de materiais extremamente importantes, destacados como carvão ativado (CA), contemplando uma produção mundial em aproximadamente 400.000 toneladas/ano (FERNANDES, 2008). Esses materiais são largamente empregados como adsorvente, catalisador e/ou suporte de catalisador em processos químicos, além de apresentar propriedades indispensáveis no tratamento de efluentes e no processo de adsorção em fase

líquida (LETTERMAN, 1999). Estes materiais eliminam substâncias de concentração, composição e tamanhos variáveis (REINOSO, 2004), possuindo aplicações múltiplas na indústria de alimentos, bebidas, farmacêutica, química, etc. No tratamento de água para consumo humano, o carvão ativado tem a capacidade de eliminar o sabor e o odor da água, eliminar contaminantes como metais pesados, gases tóxicos, pesticidas, reduzir a matéria orgânica natural, limitando ao máximo a formação de subprodutos de desinfecção e/ ou oxidação, como trihalometanos (AKSU; TATLI; TUNÇ, 2008; PHAN *et al.*, 2006).

Na catálise, carvões ativados são empregados principalmente como suporte de catalisadores. Esse fator resulta principalmente das descobertas recentes sobre as propriedades texturais e a química de superfície desses materiais. Uma das vantagens do CA é a possibilidade de adaptar suas propriedades físicas e químicas, a fim de otimizar o seu desempenho para aplicações específicas (PEREIRA; ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2004). Algumas reações têm sido destacadas na literatura como catalisada por carvão ativado, entre as quais é possível destacar a desidrogenação do etilbenzeno (CHEMSYSTEMS, 2009; OLIVEIRA; RABELO; RANGEL, 2005; PEREIRA; ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2004).

Nos últimos anos, os avanços tecnológicos nas áreas de produção do etilbenzeno e estireno tem centrado na otimização de processos, atualização de catalisadores, e melhorias de equipamentos (CHEMSYSTEMS, 2009). Sob essa visão, o copolímero Sty-DVB tem sido apontado como uma alternativa promissora para obtenção de sólidos com propriedades adequadas para atuação como suporte de catalisadores. A principal vantagem desses precursores se deve a elevada pureza do produto final, bem como a capacidade de controle e forma das partículas, além de apresentar elevada área superficial e homogeneidade do carvão obtido (OLIVEIRA; RABELO; RANGEL, 2005). Nesse ponto, Oliveira *et al.*, (2008), trabalhando no desenvolvimento de catalisadores suportados em CAP a partir do Sty-DVB sulfonado para atuação na desidrogenação catalítica do etilbenzeno verificaram boa seletividade para o catalisador desenvolvido. Analisando os catalisadores de cobre suportados no carvão ativado polimérico (CAP) com diferentes cargas de metal, os autores observaram aumento no rendimento do estireno e diminuição no rendimento do benzeno e tolueno, subprodutos da reação (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Tradicionalmente, o CA é produzido por processos de ativação química ou física tendo como percussores frequentemente o uso de materiais derivados de biomassa. Por meio da ativação física, um material é em primeiro lugar pirolisado (geralmente a temperaturas superiores a 500 °C) e, em seguida, ativado por tratamento térmico com algum agente de ativação (ar, dióxido de carbono e vapor de água) a uma temperatura elevada (700-900 °C). No

caso da ativação química, o precursor é tratado com produtos químicos e em seguida pirolisado (ROMÁN *et al.*, 2013). A possibilidade de melhorar a eficiência energética do processo seria muito interessante para diminuir os custos de produção, uma vez que a síntese clássica consome níveis elevados de energia nas etapas de calcinação, carbonização e ativação. Por outro lado, através da carbonização hidrotermal podem ser empregadas temperaturas inferiores, permitindo a obtenção de carvão ativado em menores temperaturas (EL-HENDAWY *et al.*, 2008; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007).

1.1 Tema da Dissertação

O trabalho em desenvolvimento enfatiza a aplicação da Carbonização Hidrotermal (HTC) para o desenvolvimento de Carvão Ativado Polimérico (CAP) a partir de resíduos à base de resinas de troca iônica, tendo como foco o consumo de menores demandas de temperatura e maior eficiência produtiva. Apresenta-se dessa forma, a metodologia HTC, que envolve o aquecimento de uma dispersão aquosa de matéria orgânica em autoclave, empregando temperaturas inferiores a 250 °C para a obtenção de materiais carbonáceos com propriedades adsorptivas, potencial aplicação na área de catálise como suporte de catalisador.

1.2 O Problema da Pesquisa

A proposta da pesquisa em desenvolvimento considera os impactos negativos provenientes dos descartes incorretos de materiais poliméricos à base de resinas de troca iônica, tais como acúmulo e o longo período de degradação ambiental, além da toxicidade dos materiais adsorvidos nas resinas durante os processos de adsorção. Uma alternativa viável para a efetiva diminuição desses resíduos pode se dar através da produção de carvão ativado polimérico (CAP). No entanto, a produção do CAP como é realizada atualmente, demanda o emprego de altas temperaturas nas etapas de calcinação, carbonização e ativação. Essas etapas podem ser melhoradas a partir da utilização da Carbonização Hidrotermal, uma técnica econômica viável em relação aos altos custos dos tratamentos clássicos, que permite a transformação de diversos precursores em materiais carbonáceos a partir da utilização de temperaturas entre 150 °C e 250 °C, além de eliminar os passos dispendiosos de secagem. Nesse ponto, a proposta da pesquisa analisada se apresenta como uma alternativa inédita em comparação com materiais precursores derivados da biomassa que já foram avaliados e submetidos à carbonização hidrotermal. Além desse fator, a finalidade de desenvolvimento de carvão ativado nanoporoso também assume excelente grau de importância, tendo em vista que entre todos os trabalhos en-

volvendo HTC, a produção de carvão ativo é um dos menos mencionados. Dessa forma, pretende-se ao final do projeto adequar a HTC como uma técnica inovadora para a síntese de CAP, a partir de resinas de troca iônica à base de resíduos poliméricos.

1.3 Objetivos



1.3.1 Objetivo Geral

Obter carvão ativado polimérico de alto desempenho como adsorvente e como suporte de catalisadores a partir de carbonização hidrotermal, reaproveitando resinas de troca iônica à base de resíduos poliméricos.

1.3.2 Objetivo Específico

- 🌿 Compreender as variáveis envolvidas nos processos de carbonização hidrotermal e consolidar a técnica como uma rota alternativa para a preparação de carvão ativado.
- 🌿 Estabelecer os procedimentos necessários para a obtenção de carvão ativado polimérico a partir de carbonização hidrotermal, tendo como precursores resíduos poliméricos.
- 🌿 Analisar as propriedades, estruturas, tipos de polímeros e os processos envolvidos para a produção de materiais carbonáceos via carbonização hidrotermal.

1.4 Estrutura da Dissertação

A estrutura física da dissertação está dividida em seis capítulos a partir da introdução.

Em ‘*Referencial Teórico*’ (capítulo 2), discutem-se as referências e os dados da literatura que contribuiram para o desenvolvimento e aprimoramento das metodologias. Esse capítulo traz uma abordagem inicial a respeito da integração da reciclagem e reutilização de resíduos na economia atual, destacando a chamada economia circular e seguidamente são abordadas os temas: Polímeros e resíduos poliméricos, resinas de troca iônica, materiais de carbono ativo, e finalizando, tem-se uma revisão bibliográfica a respeito da tecnologia de Carbonização Hidrotermal.

No capítulo 3, ‘*Materiais e Métodos*’ são descritos os materiais precursores envolvidos na pesquisa, a aparelhagem instrumental e os reagentes e soluções utilizados para desen-

volvimento dos materiais de carvão ativo. Os últimos tópicos do capítulo fazem menção à parte experimental, bem como as metodologias empregadas para caracterização das amostras.

No capítulo 4, *Resultados e Discussões*, são englobados os resultados obtidos, as comparações com dados da literatura e as discussões levantadas no decorrer dos testes, considerando cada metodologia aplicada a partir da carbonização e as duas fases subsequentes da pesquisa. Esses resultados foram cruciais para a conclusão da pesquisa, que é então discutida no capítulo 5. Nesse capítulo são destacados os melhores resultados, os mais insatisfatórios, e os principais problemas observados durante a adequação da carbonização hidrotermal como uma metodologia eficaz para a obtenção do carvão ativado polimérico a partir de resíduos.

No penúltimo capítulo '*Recomendações e Perspectivas de Continuidade*' (capítulo 6), são apresentadas as próximas atividades do trabalho, considerando as conclusões levantadas no decorrer da pesquisa. Discutem-se aqui os próximos passos da pesquisa, bem como o desdobramento da técnica e os potenciais produtos que podem ser produzidos.

Finalizando, tem-se o capítulo 7 (*Referências*), onde são detalhadas todas as fontes e os meios consultados para desenvolvimento e conclusão do trabalho de obtenção de carvão ativado nanoporoso a partir de resíduos poliméricos via carbonização hidrotermal.

02

Referencial Teórico

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Reciclagem e Reutilização de Resíduos

Embora o avanço científico tenha possibilitado o desenvolvimento social, a humanidade atualmente confronta-se com uma série de problemas em escala global, muitos dos quais, provocados pela má gestão dos recursos naturais, ou pelos padrões insustentáveis de produção e consumo, o que tornará necessário no decorrer do século consideráveis pesquisas científicas que minimizem os danos ocasionados por esses padrões ao redor do globo (CETTO, 2000), levando ao questionamento e adequação de padrões sociais e individuais às questões sustentáveis, afinal, existem cada vez mais indícios de que a atividade humana é a causa das mudanças ambientais que podem ter repercussões graves para o equilíbrio ecológico do planeta.

A partir de 1987 os novos conceitos adicionados ao desenvolvimento econômico foram somados aos moldes de uma concepção mais inovadora, que estabelecia a união entre desenvolvimento econômico, ambiental e sociopolítico. A união entre essas três vertentes trouxe à tona o chamado desenvolvimento sustentável, termo que abriga uma série de questões para o emprego dos recursos necessários às necessidades humanas. Abordado inicialmente em 1987 no *Relatório Brundtland* na Organização das Nações Unidas, o desenvolvimento sustentável foi determinado como um desenvolvimento satisfatório às necessidades do presente sem comprometimento das necessidades das gerações futuras (ČUČEK; KLEMES; KRAVANJA, 2012; TORRESI; PARDINI; FERREIRA, 2010). Nesses parâmetros devem ser consideradas a sustentabilidade ambiental, econômica e sociopolítica, todas integralmente estabelecidas e coexistentes.

As questões em torno do desenvolvimento sustentável trouxeram à tona em meados de 1966 um novo conceito de economia, voltado à organização econômica por intermédio da contextualização retro alimentadora, recursos-produção-regeneração, a chamada Economia Circular (LOURENÇO; CHIARAMONTI, 2014). Adaptado por acadêmicos chineses em 1998 para avaliar a contraposição entre crescimento econômico rápido, escassez de matéria prima e energética, o termo ainda não apresenta um modelo conceitual esclarecido, mas baseia-se na tríade redução, reuso e reciclagem. Na sua concepção mais clara o processo afeta tanto a produção de bens de consumo como o consumo dos bens produzidos (LOURENÇO; CHIARAMONTI, 2014).

O intuito principal da economia circular é solucionar os problemas envolvidos na linearidade dos sistemas produtivos contemporâneos, os chamados fluxos de materiais e energia. Nesse ponto, a reciclagem dos rejeitos de produção e o reaproveitamento dos fluxos energéticos assumem posição privilegiada, considerando a possibilidade de redução da utilização de recursos escassos, a diminuição da produção de rejeitos e as emissões nocivas ao meio ambiente e à população (LOURENÇO; CHIARAMONTI, 2014). Em uma visão mais ampla, a economia circular pode ser designada como uma relação entre as atividades que envolvam redução de volumes, reutilização e recuperação de recursos durante a produção, transporte, consumo e outros processos. No processo de redução, a economia circular estabelece a redução na fonte e a redução de poluentes. Na reutilização, estabelece-se o emprego de resíduos diretamente como produtos, utilizando-os após a reparação, renovação ou reprodução, ou aproveitar uma parte ou a totalidade desses materiais como componentes de outros produtos. Em última instância do processo circular tem-se a reciclagem, marcada pelo uso direto de resíduos como matéria-prima, ou regeneração de resíduos (DINIZ; BERMANN, 2012).

Dentre os principais tópicos estabelecidos pela economia circular, o emprego de materiais residuais tem levado à ciência moderna uma nova questão sócio-sustentável. Além dos desafios de agilizar a implementação da produção limpa nos mais distintos ramos econômicos com redução no consumo de recursos, o saber científico sustentável precisa encontrar alternativas para a utilização de rejeitos em toda a cadeia produtiva, tais como os resíduos sólidos industriais, resíduos de construção, resíduos de estrada e resíduos agrícolas. Pesquisas relacionadas a esses materiais devem aumentar a utilização da taxa de resíduos sólidos para estimativas superiores a 72% (DINIZ; BERMANN, 2012) em um futuro cada vez mais próximo, além disso, no últimos anos com a implementação da perspectiva de ciclo fechado, foi introduzido que essas estimativas cheguem à utilização de 100% de todos os tipos de resíduos (ČUČEK; KLEMES; KRAVANJA, 2012).

A partir dos conceitos da economia circular, a gestão de resíduos, sob os planos de reciclagem e reutilização de materiais tem se destacado ao redor do globo. Essas duas vertentes são as principais metas impostas pela mais recente *Waste Framework Directive* (2008/98/EC), plano da União Europeia que trata da gestão de resíduos (DI MARIA; MICALE, 2014). A partir de 2020, pelo menos 50% de plásticos, papel e papelão, vidro e metais devem estar preparados para reutilização ou ser reciclado. A consecução destes objetivos envolve aspectos sociais; técnicos; econômicos; ambientais e científicos, além de diferentes e complexos ambientais influenciados por fatores locais. Isso tem estimulado importantes

debates sobre uma configuração de gestão de resíduos mais sustentáveis, levando muitas vezes a uma interligação entre ciência e indústria (DI MARIA; MICALE, 2014).

Aperfeiçoar o sistema de reaproveitamento de resíduos pode ser descritos como um dos principais tópicos da ciência atual integrada aos avanços econômicos. Os EUA recentemente investiram US\$ 120 milhões para criar um novo centro de pesquisa para desenvolver métodos de produção focados no reaproveitamento e reutilização de resíduos (ONGONDO *et al.*, 2013). Toda essa ênfase considera o fato da reciclagem permitir o fluxo cíclico de materiais de berço-a-berço, retardando a necessidade de extrair materiais virgens para fabricar novos produtos (ONGONDO *et al.*, 2013). Do ponto de vista sustentável, o emprego desses materiais tende a englobar além do melhor emprego dos recursos renováveis, a busca por novas fontes de produção, permitindo a integração de componentes não só ambientais, mas também econômicos e sociais em todos os níveis. O foco da pesquisa em desenvolvimento adequa-se perfeitamente a essas novas exigências, propondo empregabilidade para um material residual continuamente descartado de maneira insustentável. Além da inserção nos moldes econômicos, o trabalho enfatiza o desenvolvimento de um método inovador para produção industrial, tendo como fundamento o crescimento econômico sustentável sob o prisma da economia circular, à medida que propõe o redesenho produtivo ao lado da gestão de resíduos poliméricos.

2.2 Polímeros e Resíduos Poliméricos

A evolução humana tem sido acompanhada pelo desenvolvimento de uma infinidade de materiais com propriedades únicas e inovadoras. Grande parte das modificações sofridas até a atualidade se deve em sua quase totalidade à disponibilidade dos materiais, capacitados para transformar as ideias e os ideais. Dentre esses, grande parte das modificações e realizações humanas foi estruturada sob o surgimento dos polímeros, que compreendem atualmente uma ampla escala de materiais com significância e essencialidade tanto quanto os metais, papel e madeira, destacando-se como os principais componentes funcionais em uma série de processos, devido à sua natureza química e facilidade nos processos de obtenção. No entanto, desde que a primeira produção em escala industrial de polímeros sintéticos ocorreu na década de 1940, a taxa de geração de produção, consumo e desperdício de resíduos poliméricos aumentaram consideravelmente (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009), e, embora sejam destacados na sociedade atual como uma das substâncias de maior importância, grandes pro-

blemas surgiram com o advento dos materiais polímeros, como está discutido nos próximos tópicos.

2.2.1 Conceitos Básicos da Ciência Polimérica

A evolução ocasionada pelo advento dos materiais poliméricos na sociedade atual é tanta, que não é exagero considerar esse período como a Idade dos Polímeros, uma analogia às épocas anteriores da evolução humana (HAGE JUNIOR, 1998). Graças à existência desses materiais, uma infinidade de produtos que antes eram produzidos a partir do vidro; cerâmica; aço, etc., foi substituído por uma variedade de plásticos que, graças à sua versatilidade, facilidade de manuseio e menor custo, adequam-se perfeitamente às exigências dos processos industriais nos mais diversos campos, que muitas vezes fogem à percepção, de tal maneira, que a atual sociedade é incapaz de subsistir sem a utilização dos polímeros (LIMA, 2014; MARCOS, 2012).

Definido como uma substância macromolecular constituída por unidades estruturais repetitivas e ligadas entre si por ligações covalentes ao longo da cadeia (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005), os polímeros (do grego *poli* = muitos e *meros* = partes) são caracterizados como substâncias de alta massa molar, com propriedades específicas e peculiares graças ao seu tamanho; forma tridimensional e, algumas vezes, à sua assimetria (CAVALCANTE, 2011; PARA, 2014). Amplamente encontrados na natureza, estão relacionados a uma série de funções orgânicas, desempenhando importante papel biológico e industrial. No entanto, com intuito de obter materiais com propriedades que se apliquem aos interesses industriais (petrolífero, farmacêutico, têxtil, de construção etc.), polímeros também têm sido sintetizados em escala laboratorial e industrial, permitindo obter materiais versáteis, graças à sua reatividade química dependente de suas unidades monoméricas e da forma como os monômeros estão distribuídos na cadeia (SPINACÉ; PAOLI, 2005; STEVENS, 1990).

Embora tenham contribuído para uma revolução no desenvolvimento tecnológico, o surgimento dos polímeros em uma visão científica ocorreu somente na segunda metade do último século. O termo polímero inicialmente introduzido por J. Berzelius em 1832 foi aplicado para distinguir moléculas orgânicas que apresentavam os mesmos elementos químicos, mas com diferentes propriedades, como por exemplo, os gases etileno e buteno. Nessa época, conceitos acerca de macromoléculas ainda eram desconhecidos, o que só estabeleceu-se em meados do século XX. De maneira geral, a definição de polímero como é conhecida atual-

mente só entrou em voga após 1922, quando Hermann Staudinger, professor de química orgânica em Zurique começou a estudar macromoléculas (HAGE JUNIOR, 1998).

Anterior aos trabalhos de Staudinger, a industrialização de polímeros havia se caracterizado pela modificação de polímeros naturais, uma concepção que começou a se modificar a partir de 1907, quando Lord Baekeland patenteou o processo de síntese do primeiro material polimérico, a chamada resina fenol- formaldeído, popularmente descrita como resina fenólica (HAGE JUNIOR, 1998; MARCOS, 2012). Embora os processos industriais tenham se estabelecido nessa época, o conhecimento específico sobre a ciência polimérica de maneira elementar somente ganhou ênfase com as pesquisas desenvolvidas por Staudinger, que teve todo o trabalho de reconhecimento em 1953 ao receber o prêmio Nobel de Química (HAGE JUNIOR, 1998). A partir desse momento, a ciência e a indústria dos polímeros deram um salto gigantesco e novas metodologias de síntese e tratamento foram iniciadas, levando à comercialização de uma série de materiais, muitos dos quais presentes atualmente no cotidiano social e industrial.

A partir da Segunda Guerra Mundial, a produção de materiais poliméricos cresceu imensamente e em diversos segmentos o mercado desses materiais tem um aumento anual superior a 10%, o que vem ocorrendo já há algumas décadas. Todo esse crescimento é reflexo da flexibilidade das aplicações desses materiais, além do baixo custo e da baixa densidade de grande parte dos polímeros comerciais (MELO, 2009). No entanto, se por um lado grandes avanços foram conseguidos, diversas problemáticas também foram colocadas em contraposição aos avanços da ciência polimérica (ADRADOS *et al.*, 2012; MARCOS, 2012; MELO, 2009). Devido ao lento processo de degradação e larga escala produtiva, polímeros tem sido exaustivamente descartados de maneira incorreta, levando a um acúmulo no meio ambiente; em aterros sanitários e a um processo de poluição descontrolada (MELO, 2009). Esses fatores tornam essencial o desenvolvimento de técnicas eficientes para o reuso desses materiais, de maneira que a pressão ambiental não ocasione a redução do emprego desses importantíssimos precursores industriais.

2.2.2 Resíduos Poliméricos

O consumo mundial de polímeros está crescendo subitamente em todo o globo. Apenas em 2009 a matriz polimérica ultrapassou 2.3×10^8 toneladas de produção sendo aproximadamente 4.5×10^7 toneladas exclusivamente na Europa, das quais grande parcela (54%) é descartada como resíduo (UNDRI *et al.*, 2013). Somente na Europa Ocidental, o consumo

desses materiais ultrapassou anualmente as 60 milhões de toneladas, resultando em cerca de 23 milhões de toneladas de resíduos (ADRADOS *et al.*, 2012). Dentre os principais materiais poliméricos residuais a maior percentagem é ocupada pelos plásticos, tais como os materiais à base de tereftalato de polietileno (PET) (FERREIRA; FONSECA; SARON, 2011), que representam um dos principais resíduos poliméricos em resíduos sólidos urbanos e com um crescimento produtivo superior a 250.0000 milhões de toneladas anuais no mundo (PACHECO-TORGAL; DING; JALALI, 2012). No entanto, outra grande parcela é representada por borrachas de pneu. Estimativas apontam que a cada ano, 1 bilhão de pneus chegam ao fim da vida útil, e até meados de 2030, o número de pneus de veículos a motor é esperado para ultrapassar os 1,2 bilhões, representando quase 5.000 milhões de pneus descartados regularmente (PACHECO-TORGAL; DING; JALALI, 2012).

O enorme contingente de resíduos poliméricos no meio ambiente tem levado a uma série de pesquisas no desenvolvimento de metodologias para o reaproveitamento e reuso desses materiais, tanto em escala pós-industrial, como pré-industrial. Nesse ponto, as reciclagens mecânica, primária e secundária têm sido apontadas como potencialmente promissoras, já que permitem que os resíduos sejam reaproveitados como matéria-prima e reintroduzidos na cadeia produtiva, de maneira que os materiais finais contemplem características similares ou superiores àquelas observadas nos materiais de partida (CAMPELO, NATHÁLIA; MACHADO, 2013). Na reciclagem primária ou pré-consumo tem-se a conversão dos resíduos poliméricos industriais, em produtos com características semelhantes àquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens. Por outro lado, na chamada reciclagem secundária, são aplicados uma série de processos ou combinações para a obtenção de produtos com grau de exigência inferior ao produto obtido a partir do polímero virgem (MELO, 2009). Além dessas duas técnicas, podem também ser citadas a reciclagem terciária ou química, que consiste na transformação dos resíduos em combustíveis e produtos químicos, através de processos termoquímicos, e a reciclagem quaternária ou energética, envolvendo processos de recuperação de energia através de incineração controlada (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005).

Graças a enorme parcela de materiais residuais, um dos principais desafios atualmente, é o desenvolvimento de técnicas de manejo que agregam simultaneamente segurança e preservação ambiental, de maneira que os processos sejam o menos energético possível, levando à produção mínima de rejeitos. Nesse cenário, o reaproveitamento de resíduos destaca-se como uma ferramenta chave para um mundo que procura desenvolver-se economicamente de forma sustentável e promissora. Novos estudos e novas metodologias precisam ser consi-

derados, de maneira que todo o desenvolvimento social e tecnológico sustentado no prisma da ciência polimérica possa continuar avançando sem agredir o meio ambiente.

Embora a problemática ambiental resultante da elevada aplicabilidade e do desenvolvimento de materiais poliméricos torne cada vez mais necessário o avanço em estudos que visem à minimização do descarte incorreto desses materiais, as literaturas têm abordado a busca de metodologias voltadas exclusivamente para a classe de materiais de engenharia polimérica pós-processamento de polimerização, tais como plásticos; borrachas, fibras e adesivos (DE PAOLI, 1999; MANO, MENDES, 1994), destacados como polímeros de engenharia avançada por serem empregados em substituição aos materiais tradicionais. Nesse ponto, as alternativas destacadas estruturam-se nas opções categóricas, tais como, reciclagem; pirólise (reciclagem energética) e biodegradação. (ADRADOS *et al.*, 2012; CANGEMI; DOS SANTOS; NETO, 2005; MARA; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Considerando a amplitude das classes poliméricas passíveis de utilização e a potencialidade de uso dos resíduos poliméricos, ainda há pouca difusão no reaproveitamento de resíduos compostos por materiais poliméricos com unidades monoméricas inferiores (homopolímeros) e aqueles obtidos a partir de reações de copolimerização, tais como os copolímeros, provenientes de duas ou mais unidades repetitivas monoméricas diferentes que empregam dois ou mais co-monômeros (DE PAOLI, 1999). Embora esses materiais apresentem grau elevado incapacidade de degradação ambiental, tanto quanto aqueles destacados como superiores, trabalhos de reaproveitamento; reuso e reciclagem desses materiais ainda é pouco difundido na literatura, o que torna enfático novos estudos que abordem essa classe polimérica, tais como os resíduos à base de resina de troca iônica, em associação com a degradação ambiental.

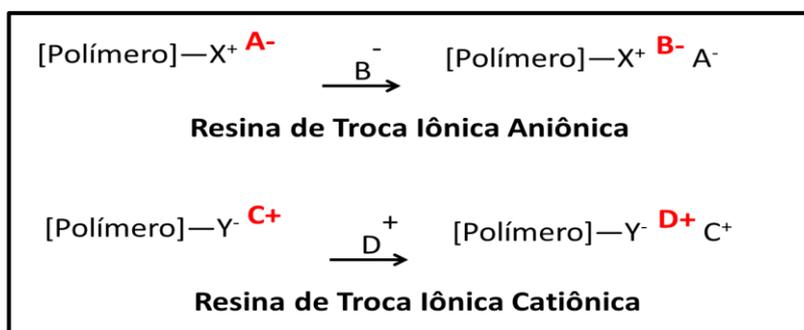
2.3 Resinas de Troca Iônica- Polieletrólitos

A capacidade de troca iônica pode ser descrita como um processo no qual os íons móveis, a partir de uma solução externa, são trocados por íons eletrostaticamente ligados aos grupos funcionais contidos dentro de uma matriz sólida (AGENCY, 2002). Quando os grupos funcionais são carregados negativamente, a troca envolve cátions e quando eles estão carregados positivamente envolve ânions. Considerando o fato de que, sob certas condições, meios de permuta iônica apresentam maior afinidade para certas espécies iônicas do que para outros, uma separação destas espécies pode ser realizado (AGENCY, 2002)

Resinas de troca iônica ou polieletrólitos são caracterizados como uma rede de polímeros reticulados (ALEXANDRATOS, 2009), constituídos com grupos ionizáveis ao longo

da cadeia (TATANGELO, 2009), classificadas em catiônicas; aniônicas; mistas; adsorptivas e seletivas ou catalíticas, segundo o grupo funcional específico (SAKAI, 2012; TATANGELO, 2009). As resinas catiônicas são aquelas que apresentam grupos funcionais carboxílicos para as catiônicas fracas ou grupos sulfônicos para as catiônicas fortes. Diferentemente, as resinas aniônicas apresentam propriedades básicas, com características fortemente básicas devido ao grupo funcional quaternário de amônio e, as resinas fracamente básicas, que apresentam o grupo funcional de amins terciárias (SAKAI, 2012). Ambas as resinas quando dispostas em solução caracterizam a fase insolúvel, na qual existem íons ligados eletrostaticamente que, ao contatar uma solução contendo íons com a mesma carga, ocorre a troca iônica dependente da concentração dos íons na solução e da afinidade de transferência para a fase insolúvel (ALEXANDRATOS, 2009), como demonstrado na Fig. 1.

Figura 1- Esquema representativo para a troca iônica entre as resinas (insolúvel) e a solução.



Fonte: Alexandratos (2009) Adaptado.

Apresentando características menos específicas que as resinas catiônicas e aniônicas, as resinas adsorptivas geralmente não apresentam em suas formações grupos ativos funcionais, adsorvendo em sua superfície polimérica moléculas de compostos orgânicos indesejáveis presentes na solução de produto a ser purificado (SAKAI, 2012). Por outro lado, resinas destinadas aos processos catalíticos (Resinas Seletivas ou Catalíticas), apresentam uma estruturação mais robusta, divergindo das demais devido às suas características de porosidade e área superficial elevada, o que torna esses materiais excelentes em processos químicos de meio orgânico com a finalidade de facilitar ou acelerar uma reação química (SAKAI, 2012).

Devido às propriedades funcionais e estruturais, esses materiais são continuamente empregados em uma infinidade de constituintes para atrair e adsorver partículas de sólidos suspensos, promovendo dessa maneira, a purificação do meio a nível químico, mediante a troca de íons contaminantes por íons inertes à solução (SAKAI, 2012). O emprego das resinas de troca iônica vem sendo destacado em diversas áreas de aplicação (KAMMERER;

KAMMERER; CARLE, 2014). Nesse ponto, testes de laboratório e de campo provaram a praticabilidade desses materiais no amaciamento da água, na remoção parcial ou completa de sais de água, na clarificação de açúcares, na área cromatográfica (ISMAIL *et al.*, 2013; KRÖNER *et al.*, 2013), em separações biomoleculares (LEE *et al.*, 2014; MAREK *et al.*, 2013), na purificação de partículas virais para produção de vacinas (KOHO *et al.*, 2012, 2014; OKSANEN; DOMANSKA; BAMFORD, 2012), na recuperação de traços de cobre e outros metais valiosos; na remoção de ferro e de ácidos a partir de efluentes industriais e produtos comerciais (ALEXANDRATOS, 2009), além da remoção de cádmio (WONG *et al.*, 2013), cromo (JUN-JIE *et al.*, 2010), níquel, cobalto, zinco, alumínio (LEE; KUAN; CHERN, 2007) e uma infinidade de metais pesados em diversos ambientes aquáticos e de esgoto (RENGARAJ; YEON; MOON, 2001).

Na hidrometalurgia, resinas trocadoras de íons têm sido utilizadas para purificação da solução Ag-NaCl e soluções metálicas (VIROLAINEN; SUPPULA; SAINIO, 2014). Em unidades de processamento de alimentos formam uma parte integral para a remoção de compostos indesejados, como por exemplo, produtos da reação de *Maillard* ou polifenóis responsáveis por sensações negativas, tais como amargor; adstringência ou cores acastanhadas (KAMMERER; KAMMERER; CARLE, 2014). Vários autores também tem destacado o emprego dos permutadoras de íons na área farmacêutica, a exemplo, no processo de separação dos aminoácidos fenilalanina e tirosina que apresentam propriedades químicas específicas semelhantes (MOREIRA; GANDO-FERREIRA, 2012) e em processos de separação e detecção completa de ativos hidrofílicos e hidrofóbicos para o desenvolvimento de formulações farmacêuticas (KAZARIAN *et al.*, 2013).

As aplicações comerciais de resinas de troca iônica também vêm ganhando ênfase na área de catálise. Apontadas como catalisadores *Eco-friendly* (ARENAS-LIGIOIZ *et al.*, 2014; STEENE; CLERCQ; THYBAUT, 2014), o emprego desses materiais como catalisadores ganhou ênfase devido às preocupações ambientais e ao apelo pelo uso de recursos sustentáveis, tornando-os excelentes substitutos de catalisadores clássicos como os catalisadores homogêneos e aqueles baseados em metais (HARMER; SUN, 2001). A exemplo, em reações de transesterificação, resinas de troca iônica apresentam-se como substitutas dos catalisadores clássicos empregados, tais como hidróxidos de metal, óxidos alcalino-terrosos e catalisadores ácidos (ácido sulfúrico, ácido clorídrico, etc.), destacando-se nesse devido às suas propriedades não corrosivas, de heterogeneidade, estabilidade térmica e possibilidade de reuso. Tipicamente, as velocidades dessas reações na ausência de catalisador acontecem muito lentamente, necessitando de vários dias para se atingir o equilíbrio, sendo aplicados atualmente catali-

sadores com elevado grau de toxicidade, corrosivos e de difícil remoção (STEENE; CLERCQ; THYBAUT, 2014). De maneira semelhante, resinas de troca iônica também têm se apresentado promissora na substituição de catalisadores ácidos homogêneos em reações de esterificação, exibindo excelentes propriedades químicas e físicas como catalisador heterogêneo (SERT *et al.*, 2013), por exemplo, na esterificação de ácido acético (AKBAY; ALTIOKKA, 2011), do ácido propiônico com propanol (ALI *et al.*, 2007), do ácido láctico com etanol (DELGADO; SANZ; BELTRÁN, 2007), etc.

Dentre os catalisadores poliméricos mais empregados atualmente, destacam-se aqueles obtidos a partir das resinas sintetizadas por copolimerização em suspensão aquosa de estireno (S) e divinilbenzeno (DVB), principalmente as resinas de estireno-divinilbenzeno com grupos sulfônicos (catalisadores ácidos) (COUTINHO; REZENDE, 2001; COUTINHO *et al.*, 2003), as chamadas resinas sulfônicas funcionais à base de estireno-divinilbenzeno.

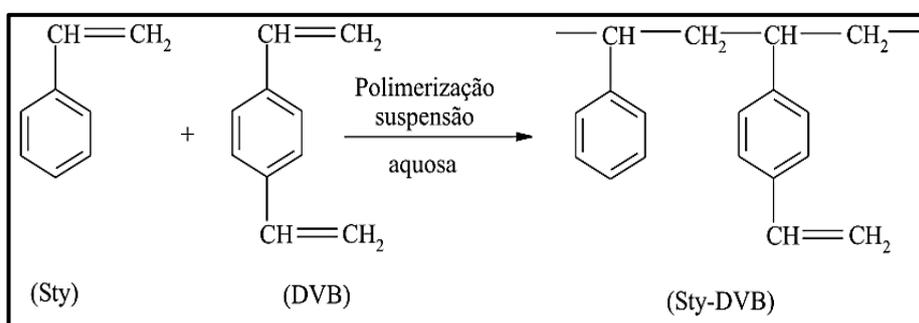
2.3.1 Resinas Sulfônicas Funcionais à Base de Estireno-Divinilbenzeno (Sty-DVB)

O emprego de resinas trocadoras de íons como substitutos em reações industriais catalíticas como demonstrado, vem ganhando ênfase devido às suas potencialidades associadas à eficiência ecológica. Toda essa essencialidade e versatilidade contribuem atualmente para uma série de pesquisas visando o desenvolvimento de novos materiais, com potencialidades de troca iônica cada vez mais específica e promissora. A busca por essas propriedades tem levado ao emprego de diversas matrizes para o desenvolvimento das resinas, destacando-se entre esses os copolímeros de estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB). Historicamente, alumina-silicatos e os materiais de permuta iônica baseados em fenol-formaldeído introduzido em 1940, foram quase completamente substituídos por resinas de Sty-DVB nos últimos anos (OZER *et al.*, 2013).

O desenvolvimento de trocadores de íons a partir do Sty-DVB deve-se primordialmente às suas propriedades inovadoras e diversas vantagens, tais como, excelente resistência física, resistência à degradação por oxidação, possibilidade de trabalho em temperatura superiores graças à sua estabilidade térmica, etc., (DE REZENDE *et al.*, 2008; WOŁOWICZ; HUBICKI, 2009). A soma desses fatores tornam essas resinas de grande interesse, especialmente as resinas funcionalizados com grupos sulfônicos que também desempenham um papel importante como catalisadores ácidos heterogêneos (DE REZENDE *et al.*, 2008; SUJATHA *et al.*, 1996).

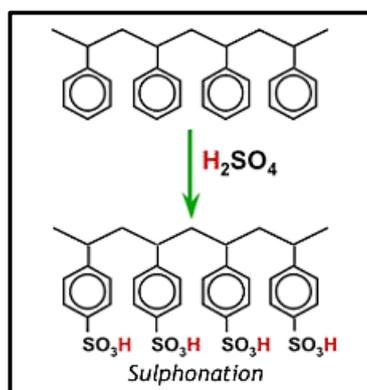
A preparação das resinas Sty-DVB se dá a partir de duas etapas, síntese e sulfonação (COUTINHO *et al.*, 2003). Primeiramente, o copolímero estireno-divinilbenzeno é sintetizado por meio de polimerização em suspensão (Fig. 2), etapa onde a estrutura porosa é produzida através da adição de diluentes inertes à mistura monomérica, e ao serem removidos com o término da reação, liberam os poros. Os diluentes são ainda responsáveis pelas características morfológicas das resinas, tais como volume; distribuição e tamanho dos poros e área específica. Na segunda etapa tem-se a funcionalização da resina, realizada a partir da sulfonação do copolímero. O grau de sulfonação, o qual determina a capacidade de permuta catiônica, pode ser controlado pelo tempo e temperatura da reação de sulfonação, afetando diretamente a atividade da resina como catalisador pelo teor dos grupos sulfônicos incorporados (AHMED *et al.*, 2004).

Figura 2- Esquema representacional para a reação de copolimerização de estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB).



Fonte: Coutinho; Rezende (2001).

A funcionalização das resinas através do processo de sulfonação proporciona ao material final acréscimo de grupos ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) com grupos permutáveis em anéis de benzeno na rede macromolecular (Fig. 3) (AHMED *et al.*, 2004), levando à formação de catalisadores com propriedades ácidas. Pós-processo de sulfonação, essas resinas (em especial as macroporosas), apresentam papel essencial como catalisadores heterogêneos, atuando como substitutos de catalisadores homogêneos (COUTINHO; REZENDE, 2001). Além desses fatores, a matriz polimérica (resina) possibilita a condução de reações tanto em meio aquoso como em meio orgânico polar ou apolar e frequentemente, levam à reações com alta seletividade (COUTINHO; REZENDE, 2001).

Figura 3- Esquema representativo do processo de sulfonação das resinas Sty-DVB.

Fonte: Dardel (2013).

A produção de diferentes estruturas morfológicas nas resinas à base de Sty-DVB é controlada pelas condições de polimerização, principalmente, pela proporção molar entre estireno e divinilbenzeno, a presença ou ausência de um agente porogênico, e pelo grau de diluição da mistura monomérica. Nesses copolímeros, os anéis aromáticos apresentam a capacidade de reagir com diferentes reagentes, especialmente os eletrófilos e pelo menos um grupo ativo pode ser introduzido em cada anel aromático, levando à formação de resinas de troca iônica com elevada capacidade de troca (DE REZENDE *et al.*, 2008; OKAY, 2000). Essas propriedades tornam os materiais à base de Sty-DVB extremamente versáteis para uma infinidade de aplicações, tais como adsorventes (JO *et al.*, 1996; RONKA; TROCHIMCZUK, 2008); suporte para catalisadores (KOLARZ *et al.*, 2008; OLIVEIRA; RABELO; RANGEL, 2005); trocadores aniônicos e catiônicos (considerados os produtos comerciais mais importantes derivados de Sty-DVB); separações cromatográficas e como catalisadores ácidos (AHMED *et al.*, 2004) em muitos processos químicos, tais como desidratação de álcoois ou éteres de olefinas; a alquilação de fenóis; na obtenção do bisfenol-A a partir de fenol e acetona, entre outros (OZER *et al.*, 2013).

A utilização das resinas de troca iônica em diversas áreas tem destaque, principalmente devido à sua elevada atividade catalítica (COUTINHO; SOUZA; GOMES, 2004), somadas à ênfase na adição crescente do portfólio de catalisadores sólidos, tem levado à origem de uma problemática semelhante ao que vem ocorrendo com demais materiais polimérico, o surgimento de grandes quantidades de materiais residuais, uma vez que é intrínseco aos materiais de troca iônica que a capacidade de permuta iônica cesse com o tempo, tornando-se exauridas e conseqüentemente, potenciais resíduos poliméricos e passíveis ambientais.

2.3.2 Resíduos Poliméricos à base de Resinas de Troca Iônica

O crescimento acelerado e em amplo desenvolvimento das resinas de troca iônica, somado ao crescente interesse para aplicação nas mais diversas áreas está levando ao desafio de desenvolvimento de técnicas de reaproveitamento desses materiais após finalização do processo de permuta iônica. A quantidade de resinas de troca iônica descartadas é cada vez maior e, portanto, métodos eficazes para redução do volume residual desses materiais se fazem necessários. De maneira geral, a ampla aplicação das resinas trocadoras de íons à base de Sty-DVB e outros copolímeros nos diversos processos industriais cria uma urgência para o desenvolvimento de processos para reuso desses materiais e posterior reintrodução na matriz industrial. Uma vez que estas resinas apresentam grandes valores comerciais, a capacidade de reutilização, mesmo que algumas vezes, tende a aumentar a viabilidade econômica e a sustentabilidade dos processos industriais.

Estimativas recentes apontam que o mercado global de resinas de troca iônica deve exceder 535 milhões de dólares até o ano de 2015 (SHI *et al.*, 2014). Todo esse contingente em contrapartida irá gerar ao longo de um curto período de tempo enorme contingentes de resíduos poliméricos não degradáveis, considerando o fato de que embora as resinas possam ser regeneradas, elas tornam-se inutilizáveis após vários ciclos de regeneração devido à diminuição da eficiência de troca. Além disso, algumas resinas transportam substâncias altamente tóxicas e perigosas, tornando-se uma ameaça potencial ao meio ambiente (SHI *et al.*, 2014). Dessa forma, estratégias viáveis para o descarte e reaproveitamento desses materiais são de grande importância do ponto de vista prático, econômico e ambiental.

Várias técnicas de decomposição, reutilização e reciclagem estão sendo desenvolvidas no sentido de reduzir o volume dos resíduos das resinas de troca iônica (NEZU; MORO; WATANABE, 2006). Essa preocupação já tem sido abordada na literatura. Ebrahimi e Roberts (2013), por exemplo, estudaram a viabilidade da regeneração multi-ciclo de resinas trocadoras de íons empregadas na remoção de nitrato. No processo, os autores avaliaram a perda da capacidade seletiva da resina após vários ciclos em associação com as possibilidades de bioregeneração. Teorias acerca da recuperação de resinas após exclusão da permuta iônica também são reportados em trabalhos envolvendo resinas empregadas em reatores nucleares. Flores-Espinosa *et al.* (2012), propuseram um novo processo de tratamento físico-químico para resinas contaminadas com radiação, oriundas do sistema de purificação de água desmineralizada em reatores nucleares. Nessa mesma concepção, Kim *et al.* (2012) relatam que sob o prisma da energia limpa, imensas quantidades de resinas de troca iônica são descartadas atu-

almente como resíduos de usinas nucleares produzidos em larga escala a partir de remoção de íons metálicos e ânions corrosivos no sistema secundário.

Semelhante à proposta da pesquisa em desenvolvimento, resíduos de troca iônica também são abordados na literatura como precursores para a obtenção de materiais de carbono com excelentes propriedades adsorptivas. Esses materiais são geralmente obtidos através de carbonização e ativação de uma infinidade de materiais biológicos, polímeros sintéticos (HORIKAWA; HAYASHI; MUROYAMA, 2002; KOCIRIK; BRYCH; HRADIL, 2001; LENGHAUS *et al.*, 2002; TENG; WANG, 2000) e etc., sob diferentes condições. Resinas de troca iônica que se transformam em resíduos não degradáveis após finalização do processo de exploração também podem ser empregadas como precursores para a obtenção de carbonos adsorventes (BRATEK; BRATEK; KULAZYNSKI, 2002; GUN'KO *et al.*, 2005; HORIKAWA; HAYASHI; MUROYAMA, 2002; KWIATKOWSKI; WIŚNIEWSKI; RYCHLICKI, 2012; SHI *et al.*, 2013; TENG; WANG, 2000). Nesse ponto, Gun'ko *et al.*, (2005) relata que a utilização de resíduos de troca iônica além do ponto de vista socioambiental, permite obter produtos com controle da estrutura porosa (micro e/ou meso). Além desses fatores, a morfologia esférica dos grânulos também torna possível o desenvolvimento de materiais adsorventes com propriedades hidrodinâmicas específicas.

Gun'ko *et al.*, (2005) trabalhando na síntese de uma série de carvões ativados a partir de diferentes tipos de resíduos de resinas de troca iônica comerciais, observou que as propriedades de superfície de carbono são dependentes da textura e da química das resinas. Nessa mesma concepção, Bratek; Bratek; Kulażyński (2002, 2003), analisaram a capacidade de carbonos ativos esféricos, preparados a partir de resíduos de troca iônica para a remoção efetiva de pequenas moléculas, tais como o tolueno e o óleo diesel. Em trabalho semelhante (LONG *et al.*, 2008) propôs a síntese de carbono microporoso a partir de resíduo de uma resina de troca catiônica polissulfonada, para a remoção de naftaleno em soluções aquosas.

Embora todos esses trabalhos apresentem diferentes precursores residuais para a obtenção de CA, as metodologias de obtenção dos materiais carbonáceos são as mesmas, destacando-se a ativação por dióxido de carbono ou vapor de água, que geralmente resultam em áreas superficiais variando entre $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SHI *et al.*, 2014). Sob esse ponto de vista, Han *et al.*, (2012) expõe a obtenção de CA a partir de ativação química via KOH, obtendo materiais com áreas superficiais entre $985 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $2350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Como tal, é possível enfatizar que os hidróxidos de metais alcalinos, tais como KOH e NaOH permitem obter materiais de carbono com elevada área superficial.

Resíduos originários de resinas de troca iônica à base de Sty-DVB também são relatados em estudos com intuito de reaproveitamento. Nesse ponto, Campelo e Machado (2013) descrevem a necessidade de estudos envolvendo esses materiais devido à extensa empregabilidade, e consequente tratamento após inutilização da capacidade de permuta iônica. Os autores propõem uma metodologia para reutilização de resinas de troca iônica a base de Sty-DVB para a síntese de materiais poliméricos. No entanto, embora essas resinas apresentem grande contingente residual, ainda são pouco relatados em trabalhos envolvendo processos de reaproveitamento desses materiais.

Pesquisas envolvendo o reaproveitamento de resíduos de resinas de troca iônica à base de Sty-DVB, visando à obtenção de materiais para aplicação em processo industrial catalítico são também pouco discutidas, além de não citarem o emprego de técnicas inovadoras de reutilização, senão os métodos clássicos de calcinação, carbonização e ativação. Ao propor uma técnica inovadora para o reaproveitamento de resíduos poliméricos à base de resinas de troca iônica, a pesquisa em desenvolvimento assume elevado grau de importância para a comunidade científica atual e futura, à medida que procura estabelecer os procedimentos e técnicas necessárias para a obtenção de um novo produto com aplicação direta na área de catálise heterogênea por meio da Carbonização Hidrotermal, técnica em pleno desenvolvimento que permite a obtenção de uma vasta gama de materiais carbonáceos a partir de materiais residuais, destacando-se entre eles, os materiais de carbono ativo (CA).

2.4 Materiais de Carvão Ativado (CA)

Diversos avanços ocorridos ao longo da evolução social foram desencadeados pelos novos materiais desenvolvidos pelo homem. As propriedades desses materiais têm sido melhoradas continuamente, adquirindo maior qualidade; menos custo; maiores funcionalidades e maior rendimento produtivo. Diante desse conceito, os materiais formados essencialmente por átomos de carbono (materiais carbonáceos), ocupam uma posição de destaque graças à capacidade de fazerem ligações entre si, assumindo diferentes combinações estruturais (EDUARDO; REZENDE, 1998). Dentre esses materiais, destacam-se os carvões ativados (CA), caracterizados por apresentarem de 200 a uma infinidade milionésima de unidades de área superficial específica, além de excelente capacidade adsorptiva (OLIVEIRA, 2007; YEO; TAN; ABDULLAH, 2012).

Devido às suas propriedades, o CA é empregado em todo o mundo em uma série de processos de separação, tratamento de água, limpeza de gases, na fabricação de alimentos e

bebidas, nos processos de recuperação de solventes, na área medica e laboratorial, na recuperação de minerais, nas áreas de catálise, no armazenamento de gás combustível e etc., (YEO; TAN; ABDULLAH, 2012). Todas essas empregabilidades, tornam esses materiais fontes de pesquisa em diversos ramos da pesquisa científica, como é possível observar no Quadro 1.

Quadro 1- Pesquisas recentes envolvendo o uso de carvão ativado.

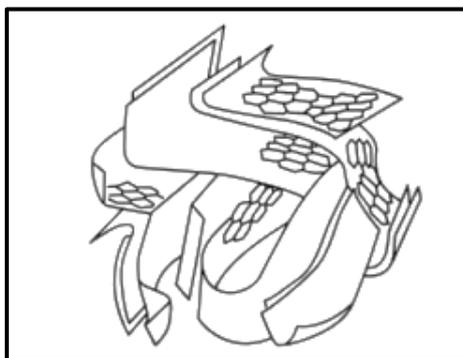
Aplicação	Funcionalidade	Referência
Uso medicinal	(1) Tratamento de infecções.	Tominaga; Sato; Hayashi, (2012)
	(2) Desenvolvimento de materiais com base na Farmacopeia Americana.	Wu; Guo; Fu, (2013)
	(3) Hemoperfusão.	Akdemir <i>et al.</i> , (2014)
Adsorvente	(4) Estudo de estabilização em solos.	Dippold; Biryukov; Kuzyakov (2014).
	(5) Remoção de Corantes em solução aquosa.	Yagub <i>et al.</i> , (2014).
	(6) Adsorção de corantes aniônicos e catiônicos.	Yu; Luo (2014).
	(7) Remoção de Corantes Têxteis.	Aljeboree; Alshirifi; Alkaim (2014).
Processos Catalíticos	(8) Remoção de oxido de ferro e arsênio de ambientes aquáticos.	Yürüm <i>et al.</i> , (2014).
	(9) Desenvolvimento de novos catalisadores para adsorção de CO ₂ pós-combustão em água.	Davy, (2009).
	(10) Substituição de catalisadores metálicos no desenvolvimento de nanotubos de carbono.	Zhu; Jia; Tjong, (2014).
Remoção de Gases	(11) Suporte de catalisadores para reações heterocíclicas.	Rossy <i>et al.</i> , (2014).
	(12) Remoção de componentes tóxicos gerados durante a hidrólise na produção comercial de etanol lignocelulósico.	Mateo <i>et al.</i> , (2013).

A base para a produção moderna de CA foi criada entre 1900- 1901 como substituto ao *osso char*, empregado no processo de refino do açúcar. No entanto, a produção comercial em larga escala iniciou-se somente algum tempo depois na Europa, tendo como material precursor a madeira (MOHAN; PITTMAN, 2006). De maneira geral, o emprego de materiais a base de carvão ativado tem sido utilizado por milhares de anos, e nos últimos tempos tem se tornado um adsorvente versátil devido à sua área superficial interna desenvolvida e porosa. As propriedades adsorptivas do carvão ativado são apontadas como uma das propriedades mais importantes desses materiais, sendo determinadas pela distribuição do tamanho de poros e influenciada pela funcionalidade de superfície. De maneira geral, o desempenho desses materiais está diretamente relacionado aos grupos funcionais ligados aos anéis grafênicos, formados na superfície do carvão de maneira diferente para cada método de ativação (YEO; TAN; ABDULLAH, 2012).

O CA é formado predominantemente por carbono, com estrutura semelhante à grafita. No entanto, o tamanho dos micros cristais é aproximadamente cem vezes menor do que a grafite, e as folhas de carbono são organizadas de maneira irregular com microestrutura de-

sordenada (Fig. 4). Essa microestrutura deixa entre as laminas cavidades em formato de abertura com dimensões moleculares, caracterizados como microporos (MOHAN; PITTMAN, 2006; REINOSO, 2004). Por outro lado, carvões ativados se caracterizam por apresentar uma estrutura porosa ramificada, onde os microporos; os mesoporos e os microporos estão conectados (REINOSO, 2004).

Figura 4- Esquema da microestrutura do carvão ativado



Fonte: Reinoso (2004).

As propriedades específicas dos CA os tornam capazes de distribuir produtos químicos em sua grande superfície interna, fator relacionado à capacidade de suporte poroso inerte, tornando-o acessível para reagentes, e conseqüentemente, para atuar como adsorvente. Estudos recentes enfatizam a modificação dos atributos físicos e químicos no desenvolvimento do CA em busca de uma melhor compreensão dos fatores que podem influenciar a capacidade adsorvente desses materiais. Tais fatores incluem a área superficial específica; a distribuição, tamanho e volume de poro, e a presença de grupos funcionais de superfície (YEO; TAN; ABDULLAH, 2012). De maneira geral, a natureza dos precursores e do tratamento são responsáveis pela determinação das propriedades texturais e do caráter ácido/base da superfície do carvão. Capacidades de adsorção mais elevadas podem ser alcançadas com grandes superfícies funcionais, que melhoram as interações adsorvente-adsorbato e a estrutura porosa que dá acesso a sítios de adsorção interno. Numerosos métodos e meios têm sido investigados para o desenvolvimento de materiais de carbono de várias dimensões de poros, estruturas e funcionalidades a custos mais baixos (UNUR, 2013).

2.4.1 Obtenção de Carvão Ativado a partir de Precursores Carbonáceos

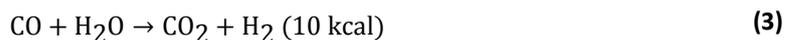
Os materiais precursores empregados na obtenção do carvão ativado são materiais que se enriquecem com carbono durante o tratamento térmico, sem que haja fusão ou algum outro fator que impeça a formação de microporos (REINOSO, 2004). Os precursores mais

comuns são os celulósicos do tipo ligno, como madeira (MA *et al.*, 2014); ossos e cascas de frutas, e vários tipos de carvão natural, principalmente betuminoso e sub-betuminoso (REINOSO, 2004). Além desses, é possível ainda observar a preparação de CA a partir de materiais como, cascas de coco (ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2014); lignina; coque de petróleo; turfa; serragem; negro de fumo; casca de arroz (MUNIANDY *et al.*, 2014); caroço de pêssigo, peixe, resíduos de fertilizantes, resíduos de pneus de borracha, etc., (MOHAN; PITTMAN, 2006). Estudos mais recentes também tem apontado o emprego de materiais residuais à base de queratina (LIU *et al.*, 2012), talos de uva (OZDEMIR *et al.*, 2014), cama de frango (LIMA *et al.*, 2014), casca de amendoim (WU; GUO; FU, 2013), etc. Dentre estes, são mais comumente empregados a madeira (130 mil toneladas / ano), carvão (100.000 toneladas/ano), lenhite (50.000 toneladas / ano), casca de coco (35 mil toneladas / ano) e turfa (35 mil toneladas / ano) (MOHAN; PITTMAN, 2006; POLLARD *et al.*, 1992).

Tradicionalmente CA são obtidos em duas etapas: (i) a carbonização pela pirólise do material precursor e (ii) a ativação propriamente dita. Em (i) tem-se a pirolise do material precursor sob atmosfera inerte em temperatura superior a 200 °C. Trata-se de um pré-tratamento do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄), formando uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorecerá o processo seguido de ativação. Nessa primeira etapa, parâmetros importantes tais como a taxa de aquecimento; temperatura final; fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria determinam a qualidade e o rendimento do produto final carbonizado (SCHNEIDER, 2008).

Considerando que os materiais precursores apresentam uma estrutura porosa insignificante, torna-se necessário ativá-los (ii). Essa etapa é descrita como um processo térmico que decompõe o precursor, liberando componentes voláteis ricos em hidrogênio e oxigênio, formando um sólido rico em carbono e com estrutura porosa bem desenvolvida (MOHAN; PITTMAN, 2006; REINOSO, 2004). Dois tipos de ativação, ativação térmica ou física e ativação química irão conferir ao material final uma estrutura porosa bem desenvolvida, além de elevada área superficial (MOHAN; PITTMAN, 2006).

A ativação térmica ou física envolve a carbonização a uma temperatura aproximadamente de 800 °C, responsável pela eliminação de maior parte da matéria volátil, seguida por ativação gaseificada com dióxido de carbono, vapor d'água, ou uma mistura com ambos (MOHAN; PITTMAN, 2006; REINOSO, 2004). A exemplo, a gaseificação do material carbonizado com vapor e dióxido de carbono ocorre pelas reações endotérmicas representadas nas Eq. 1; 2; 3 (MANOCHA, 2003).



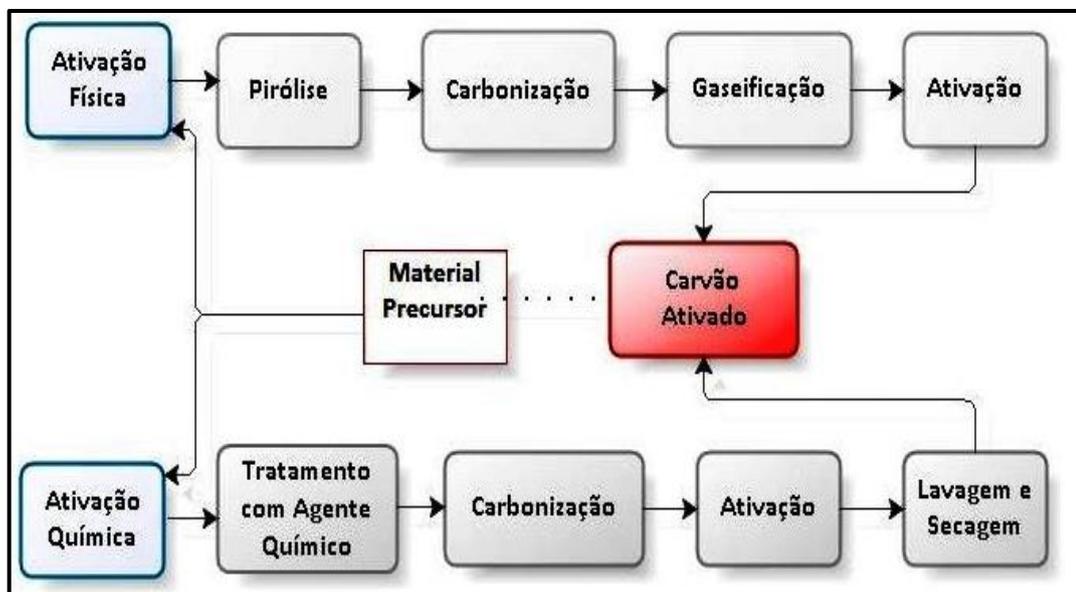
Durante a ativação produz-se uma reação entre o gás e os átomos de carbono mais reativos, principalmente os mais insaturados, que são então eliminados como monóxido de carbono. A perda seletiva de átomos de carbono leva a um agravamento do grau de porosidade, de maneira que os poros do carvão se tornem acessíveis a substâncias e aumentem à medida que a ativação é prolongada (REINOSO, 2004). Para se obter CA com amplo espectro de adsorção, inclusive de gases, a ativação física é conduzida em duas fases: i) pirólise, responsável pela remoção de umidade e materiais voláteis e ii) gaseificação, onde a porosidade e a área superficial específica são aumentadas. Nesse tipo de ativação tem-se a produção de um material com estrutura porosa do tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção de gases (OLIVEIRA, 2007).

A segunda estratégia para a produção de CA é a ativação química, a qual envolve a incorporação de aditivos químicos, como o ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco, etc., no precursor antes da carbonização, contribuindo para o decréscimo do tempo de carbonização e gaseificação. Atuando como catalisadores, esses materiais influenciam as reações de gaseificação decrescendo a energia de ativação e, dessa forma, reduzindo a temperatura das reações de carbonização (OLIVEIRA, 2007). Quando a ativação é realizada adotando como agentes, cloreto de zinco ou ácido fosfórico é considerável a escolha do material precursor, isso porque esses materiais reagem extensivamente com o precursor devido às suas propriedades ácidas e desidratantes, alterando o modelo de carbonização (REINOSO, 2004).

Durante a ativação, o agente químico é incorporado no interior do precursor impedindo a sua contração, deixando a estrutura porosa ao ser extraído mediante lavagem. Como a maior conversão a carbono se produz entre 450-500 °C é comum que o processo de ativação química com esses agentes ocorra nessa temperatura. Por outro lado, o hidróxido de potássio ativa o precursor de maneira diferenciada por reação direta com os átomos de carbono, onde as reações ocorrem a temperaturas na ordem de 700 °C (REINOSO, 2004), a qual tem sido destacado como excelente material para o desenvolvimento de estrutura porosa em carvões ativos (BASTA *et al.*, 2009; HAN *et al.*, 2012b; LOZANO-CASTELLO *et al.*, 2001; LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2007; PARI; DARMAWAN; PRIHANDOKO, 2014; SHI *et al.*, 2013). Independente do agente químico empregado, esse tipo de ativação pode alterar significativamente as características do material obtido, levando a uma profunda modificação na formação dos mesoporos e macroporos (REINOSO, 2004; SCHNEIDER, 2008). De ma-

neira geral, as etapas individuais para cada metodologia envolvida na obtenção de materiais de carbono ativo podem ser representadas conforme a Fig. 5.

Figura 5- Etapas individuais envolvidas em cada metodologia para obtenção de carvão ativado.



Fonte: O próprio autor (2014).

Embora a ativação física ofereça algumas vantagens em relação à ativação química, esta última apresenta características importantes para a obtenção de CA. Em relação à ativação física, a ativação química proporciona maior rendimento do produto final, além de necessitar de temperaturas inferiores; menor tempo de ativação, melhor desenvolvimento da estrutura porosa e menos danos na superfície dos materiais (MACIÁ-AGULLÓ *et al.*, 2004; OLIVEIRA, 2007), no entanto, demanda grandes quantidades de agentes de ativação e conseqüente, um gasto elevado, além das etapas adicionais de lavagem e secagem. De maneira geral, ambos os métodos apresentam particularidades e levam a diferentes produtos, com diferentes estruturas ao final do processo. Maciá-Agulló *et al.*, (2004), por exemplo, empregando as duas metodologias para a obtenção de fibras de carbono observou que a ativação química se mostrou mais apropriada, levando a um maior desenvolvimento da estrutura porosa, além de manter a morfologia da fibra e maior rendimento.

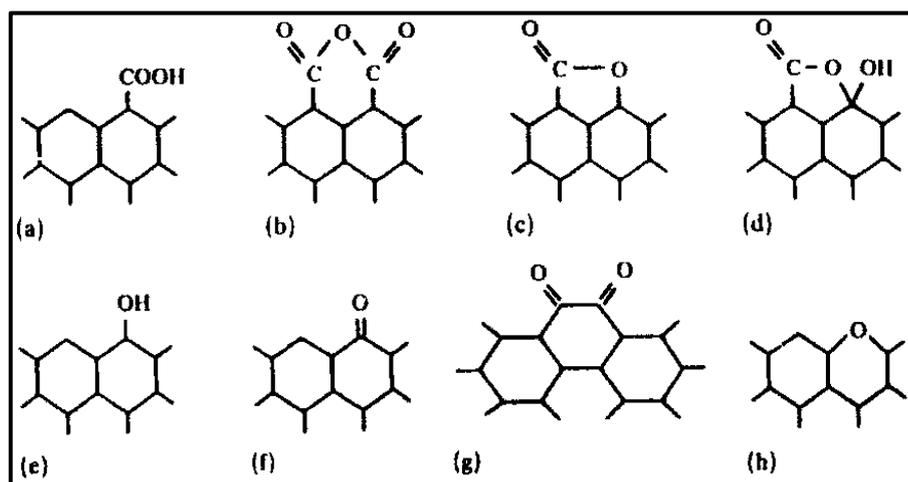
2.4.2 Propriedade Química Superficial do Carvão Ativado

Além da estrutura porosa, as propriedades do CA são influenciadas pela natureza química da superfície, responsável pelo conteúdo de umidade; propriedades catalíticas; caráter ácido-base; adsorção de espécies polares, além da presença de heteroátomos ligados aos átomos de carbono (DIPPOLD; BIRYUKOV; KUZYAKOV, 2014). Dentre estes, oxigênio; ni-

trogênio; fósforo e hidrogênio são apontados como os mais importantes, sendo responsáveis pela presença de vários grupos funcionais de natureza ácida ou básica, análogos aos compostos orgânicos (BANDOSZ, 1999; SALAME; BANDOSZ, 1999). Tais grupos incluem os ácidos carboxílicos; lactonas; fenóis; carbonilas; aldeídos; éteres; aminas; nitrocompostos; fosfatos, etc. (EL-HENDAWY *et al.*, 2008).

A presença de grupos funcionais com oxigênio na superfície do carvão confere ao material propriedades ácido-base e quanto maior o teor de oxigênio, mais ácida é a dispersão aquosa do CA (BUDINOVA *et al.*, 2006). Esse fator levará a uma maior presença de grupos ácidos (carboxílicos, lactônicos, fenólicos, anidros) e irá conferir à superfície do CA propriedades de trocadores catiônicos, ao passo que carvões ativados com baixo teor de oxigênio são caracterizados com propriedades básicas e descritos como trocadores aniônicos (BOEHM, 1994; KIM *et al.*, 2005). Na Fig. 6 é possível observar as estruturas dos diferentes grupos ácidos que podem estar presentes na superfície dos carvões ativados: (a) grupos carboxílicos; (b) anidrido carboxílico, formado pela união de grupos carboxílicos vizinhos; (c) grupo lactônico, formados a partir da condensação de grupos carbonilos próximos a grupos carboxílicos; (d) grupo lactol; (e) grupos hidroxílicos, próximos a camadas aromáticas podem apresentar caráter fenólico; (f) grupos carbonila, podendo apresentar-se isoladamente ou dispostos em grupos quinonas (g). A partir da função quinona outras medidas podem ser previstas, na qual o oxigênio poderia simplesmente ser substituído por átomos de carbono na superfície, levando à formação de grupos xantenos (h) de difícil detecção (BOEHM, 1994).

Figura 6- Possíveis estruturas para os grupos oxigenados presentes na superfície dos carvões ativados.



Fonte: Boehm, (1994)

Os grupos (a) a (e) na Fig. 6 são descritos com natureza ácida e sua presença na superfície dos CA foi confirmada mediante análises clássicas de detecção (BOEHM, 1994). Cada grupo ácido apresenta valor de constante de acidez diferenciada uns dos outros, permi-

tindo que sejam distinguidos a partir da metodologia de volumetria ácido-base. A força ácida dos grupos diminui na seguinte ordem: Carboxílicos > Lactônicos > Fenólicos (POLOVINA *et al.*, 1997). Por outro lado, do ponto de vista experimental, a detecção desses grupos por intermédio de titulação potenciométrica é inviável, pois a restauração do equilíbrio, principalmente em pH elevado, é extremamente lenta, sendo portanto, comum a determinação por intermédio de volumetria de neutralização clássica (BOEHM, 2002).

Embora a natureza dos sítios ácidos da superfície do CA esteja bastante compreendida, o mesmo não ocorre com a basicidade superficial. Dados da literatura apontam por meio de titulação continua a existência de três picos nas curvas de distribuição de pK. Uma explicação para esse efeito juntamente com a basicidade das superfícies dos CA pode ter relação com a basicidade das camadas de grafeno expostas. No entanto, essa basicidade é relativamente fraca e a quimissorção de oxigênio em conjunto com o ácido sugere que essa característica básica pode ser devida a grupos funcionais de oxigênio, bem como a existência de estruturas do tipo pirona e cromenos, que podem agir como sítios básicos (BOEHM, 2002). Algumas literaturas também associam o caráter básico dos CA à concentração de elétrons π no interior do plano base das estruturas do carvão (EL-SAYED; BANDOSZ, 2004), sendo influenciada pelo sistema aromático e pelo efeito dos grupos oxigenados (OLIVEIRA, 2007).

2.4.3 Carvão Ativado Polimérico (CAP)

Uma infinidade de materiais pode ser empregada no desenvolvimento de carvão ativado, dentre os quais se destacam aqueles de origem vegetal. No entanto, a aplicabilidade do CA obtido a partir dessas fontes tem encontrado algumas limitações, principalmente nos processos catalíticos. Entre essas destacam-se os altos níveis de impureza, a baixa homogeneidade, baixa resistência e limitada variedade de forma física. Além desses fatores, Tenisson (1998) aponta que os processos de obtenção dos CA a partir de precursores naturais é dispendioso devido às diversas etapas necessárias para o desenvolvimento da estrutura porosa e da área superficial, o que muitas vezes leva a grandes variações dentro de uma mesma síntese e entre síntese diferentes (TENNISON, 1998). Para o autor, essas variações poderiam ser solucionadas através de melhorias nos processos produtivos, no entanto, ainda que a melhoria no processo venha a melhorar a homogeneidade do produto, o uso de precursores de origem natural ainda limitariam a pureza, resistência e forma física do CA. Dessa forma, soluções podem ser implementadas com o uso de precursores poliméricos, nos quais a reprodutibilidade, pureza do precursor e possibilidades de variações na forma física e estrutural são fatores de-

terminantes (BARBOSA, 2007; TENNISON, 1998). Empregando-se polímeros para a produção de CA é possível produzir carvões de forma esférica, exibindo baixa resistência à difusão de líquidos e gases quando empregados, por exemplo, em reatores de leito misto (BARBOSA, 2007; LI *et al.*, 2004).

A produção de carvão ativado polimérico (CAP) vem a algum tempo se destacando na produção de materiais com alta resistência, como por exemplo, freios de aeronaves e componentes de foguetes, aplicações onde as condições de temperatura de operação são muito severas e os choques térmicos muito intensos. Graças à versatilidade desses materiais, tem sido bastante reportado na literatura o interesse de diversos pesquisadores que avaliam numerosos sistemas poliméricos como precursores para a produção de CA (TENNISON, 1998). Uma diversidade desses materiais a partir de condições apropriadas pode ser carbonizada sem se fundir (KOČIŘÍK; BRYCH; HRADIL, 2001) e mediante processos de pré-tratamento e ativação fornecem um material com excelente área superficial específica e estrutura porosa bem desenvolvida.

O processo de obtenção de CAP é marcado pela pirólise (tratamento térmico em ausência de oxigênio), na qual gases e elementos carbonáceos são eliminados por volatilização. A pirólise é o processo anterior à ativação levando à modificações na estrutura interna do material carbonáceo (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998). Durante a pirólise, a razão do teor de carbono aumenta à medida que as reações termoquímicas avançam. Assim, a natureza química da superfície do carvão será resultante da combinação de heteroátomos, que posteriormente podem estar presentes em diversas proporções e na forma de diferentes grupos (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998). Nessa etapa os resíduos formados no decorrer do processo irão reter grandes quantidades de heteroátomos (oxigênio e hidrogênio), além de concentrações significativas de compostos inorgânicos não voláteis. A condensação dos compostos aromáticos compreenderá a parte rica em carvão, e dessa forma, os produtos da pirólise podem ser considerados como compostos fenólicos, constituído de compostos carbonáceos e inorgânicos residuais (LÁSZLÓ; TOMBÁ CZ; JOSEPOVITS, 2001).

Além da pirólise, outra etapa importante na produção de CAP ocorre durante a carbonização do polímero, alcançada por intermédio da calcinação que é responsável pelas propriedades texturais do carvão, como área superficial específica; volume e distribuição dos poros; e conseqüentemente, seletividade e estabilidade. Realizada sob ar ou nitrogênio em temperaturas elevadas, o objetivo desta etapa é gerar porosidade, resistência mecânica e térmica (ŌYA; MARSH, 1982). Durante a carbonização podem ocorrer múltiplas transformações: (i) reações químicas de decomposição térmica dos precursores e liberação de produtos

voláteis que conferem porosidade ao material final; (ii) alterações da estrutura cristalina com modificação de fase, transferência da estrutura amorfa a cristalina e vice-versa e (iii) modificação da textura do sólido por sinterização ou colapso de poros (FIGUEIREDO *et al.*, 1999).

A etapa final da produção do CAP é a ativação, marcada pelo tratamento térmico em temperaturas elevadas, sob um gás inerte ou vapor d'água, para eliminar substâncias voláteis existentes nos poros e promover uma oxidação superficial na matriz (FIGUEIREDO *et al.*, 1999). Durante a ativação são formados espaços entre os cristais devido à remoção de material carbonáceo fracamente ligado, resultando na formação de canais entre as estruturas gráficas que, juntamente com as fissuras e paralelas aos planos gráficos, compreenderão a estrutura porosa dos sólidos, com elevada área superficial específica interna. De maneira geral, semelhante aos processos de ativação realizados nos materiais naturais, os processos de ativação química ou física/térmica, criam uma estrutura com elevada área superficial específica no material polimérico de partida (MOHAN; PITTMAN, 2006). Além do processo de ativação, as propriedades físico-químicas do CAP também são dependentes da estrutura química e morfológica do precursor, bem como das condições de pirólise (KIM *et al.*, 1996). Todas essas etapas são responsáveis pela formação de carvões ativos com alto grau de pureza, condutividade elétrica e maior resistência à abrasão e compressão (HOLTZ, 2008; LÁSZLÓ; TOMBÁ CZ; JOSEPOVITS, 2001).

Alguns materiais poliméricos são abordados na literatura como precursores para a elaboração de carvão ativado tais como, poliacrilonitrila; polietileno; poliestireno; celulose; poliamida; copolímero estireno-divinilbenzeno (BARBOSA, 2007; OLIVEIRA, 2007; PARK; JUNG, 2002); polietileno sulfonado; resina fenólica; resina polimérica (PARK; JUNG, 2002) e etc., (GIERAK, 1995). Dentre esses materiais, o copolímero estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) sulfonado tem ocupado posição de destaque graças às propriedades ácidas, à distribuição granulométrica homogênea e à alta resistência física e química do produto final (GIERAK, 1995; OLIVEIRA; RABELO; RANGEL, 2005).

A carbonização do Sty-DVB, com estrutura geralmente esférica regular, permite a obtenção de CAP com estrutura microporosa, área superficial específica acima de $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e reduzido raio de poro (2,5 nm). No entanto, a partir de temperaturas mais elevadas durante a etapa de carbonização é possível obter um produto com diâmetro de poro de 1,0 a 1,9 nm e área superficial específica de $549 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Por outro lado, um aumento no período de carbonização de 1,5 para 10 h pode formar um material com área superficial específica elevada (KOČIŘÍK; BRYCH; HRADIL, 2001). Além dessas propriedades, na carbonização da resina de troca iônica de estireno-divinilbenzeno sulfonada é possível obter adsorventes microporo-

sos na forma de partículas esféricas com brilho metálico e com estreita distribuição de tamanho de poro. Dados da literatura também demonstram que, em comparação com o copolímero não substituído, a degradação da resina Sty-DVB sulfonada ocorre em temperaturas mais elevadas, além disso, a despolimerização é reduzida e a temperatura de transição vítrea é maior (KOČIŘÍK; BRYCH; HRADIL, 2001).

O uso de Sty-DVB sulfonado para a obtenção de CAP também tem sido abordado na literatura para atuar como suporte de catalisador nas reações de desidrogenação catalítica do etilbenzeno para a obtenção de estireno. Oliveira *et al.*, (2008), por exemplo, propôs a preparação de catalisadores alternativos para a reação baseando-se na produção de cobre suportado em carvão ativado obtido a partir do copolímero Sty-DVB sulfonado. Os catalisadores suportados em esferas de CAP foram ativados com diferentes cargas de metais e obtidos a partir de carbonização e ativação do copolímero Sty-DVB sulfonado, seguida por oxidação e incorporação de cobre. Os materiais obtidos se mostraram ativos na desidrogenação do etilbenzeno para a produção de estireno, aumentando o rendimento de estireno e diminuindo a formação de subprodutos da reação. Além disso, o catalisador desenvolvido apresentou altos valores de conversão desde o início da reação, mesmo atuando na temperatura de 600 °C. Essas análises enfatizam a eficiência e a versatilidade do CAP também em atuar nos processos catalíticos, portanto, propor novas alternativas para a obtenção desses materiais é uma alternativa promissora e relevante.

Embora o desenvolvimento de carvão ativado a partir de precursores poliméricos apresente um crescimento acelerado, os métodos multi-passo tradicionais empregados para a produção demandam um grande consumo energético devido à quantidade de etapas necessárias para o aprimoramento dos materiais e as altas temperaturas empregadas. Essa realidade pode ser melhorada com a introdução de metodologias que possibilitem obter um produto com as mesmas características, no entanto, com o uso de temperaturas inferiores, o que pode ser conseguido a partir da carbonização hidrotermal.

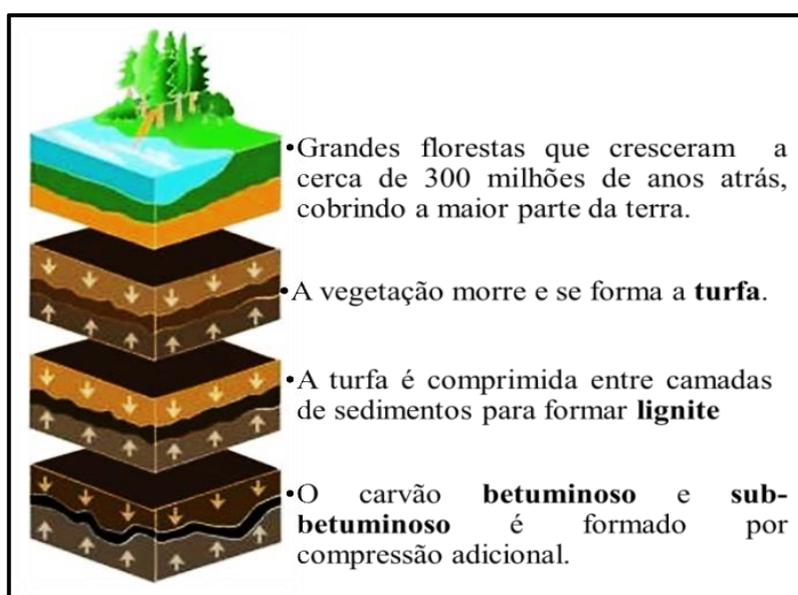
2.5 Carbonização Hidrotermal

Na temática do desenvolvimento sustentável, a química tem ganhado um novo conceito: a chamada química sustentável, representando uma área de inovação que se preocupa não somente com a preservação dos recursos, mas também com o desenvolvimento dos processos utilizados na indústria (TITIRICI; ANTONIETTI, 2010). A química sustentável objetiva produzir materiais de alta qualidade através de processos e tecnologias ambientalmente

amigáveis, utilizando preferencialmente recursos renováveis como material precursor. Nesse aspecto a ênfase da ciência tem apontado para um tema abordado inicialmente em 1913, a Carbonização Hidrotermal (HTC), termo empregado inicialmente por Bergius para descrever a transformação da celulose em materiais a base de carvão (CHEN; WU, 2004; FUNKE, 2012; IGNATIEV *et al.*, 2008; OLIVEIRA; BLÖHSE; RAMKE, 2013; REZA *et al.*, 2014; TITIRICI; ANTONIETTI, 2010; WOHLGEMUTH, 2012).

Os trabalhos iniciais envolvendo os estudos acerca da HTC renderam o prêmio Nobel a Friedrich Bergius em 1913, ao descrever o processo de avaliação de carvão em sua "Teoria da formação do carvão" (SCHMOLKE, 2009). Bergius aqueceu diferentes tipos de biomassa em uma bandeja com água variando a escala de tempo (1-230 h) e temperatura (170 °C a 340 °C), conseguindo dessa forma, examinar e produzir artificialmente vários estágios de carbonização (SCHMOLKE, 2009). Em termos simples, a HTC simula os processos de coalificação natural, responsáveis pela formação de materiais naturais com alto teor carbonáceo, no entanto, enquanto nos processos naturais são necessárias centenas (turfa) para milhares (carvão preto) de anos (Fig. 7), a partir da HTC é necessária uma escala de tempo de horas a dias (TITIRICI; ANTONIETTI, 2010; WOHLGEMUTH, 2012).

Figura 7- Processo natural de formação de carvão natural.



Fonte: Adaptado de Schmolke (2009).

Enquanto os processos de Bergius tinham como fundamento a liquefação do carvão para a produção de bicomcombustíveis, o conceito da HTC foi redescoberto e os estudos atuais fundamentam-se na carbonização da biomassa para a produção de materiais carbonáceos multifuncionais (FUNKE, 2012; TITIRICI; ANTONIETTI, 2010), com o objetivo de mitigar a

emissão de gases do efeito estufa, para melhoria dos processos energéticos e segurança alimentar, além de empregar a forma mais abundante de carbono para a confecção de produtos com excelência e valor agregado (REZA *et al.*, 2014). O processo tem a vantagem de ser simples de realizar, além de ser insensível a pequenos desvios de concentração, temperatura e tempo de reação. Além desse fator, outras vantagens interessantes desta técnica não convencional podem ser resumidas no Quadro 2, conforme sugere Titirici *et al.*, (2012)

Quadro 2- Principais aspectos relacionados à técnica de carbonização hidrotermal.

- (1) As temperaturas de carbonização são tipicamente baixas, na gama 130-250 °C.
- (2) A carbonização ocorre na água sob pressão autogerada, evitando assim custos com secagem dos precursores.
- (3) Micro partículas esféricas são normalmente obtidas.
- (4) Porosidade controlada e facilmente introduzida através de procedimentos naturais, ou de ativação/ tratamentos térmicos.
- (5) Os materiais carbonosos podem ser combinados com outros componentes, por exemplo, nanopartículas inorgânicas, para formar compostos com propriedades físico-químicas especiais.
- (6) As partículas de carbono resultantes apresentam grupos oxigenados polares residentes na superfície, os quais podem ser empregados em estratégias de pós-funcionalização.
- (7) A química da superfície e as propriedades eletrônicas podem ser facilmente controladas por meio de tratamento térmico adicional, enquanto que a morfologia e a porosidade são mantidas.

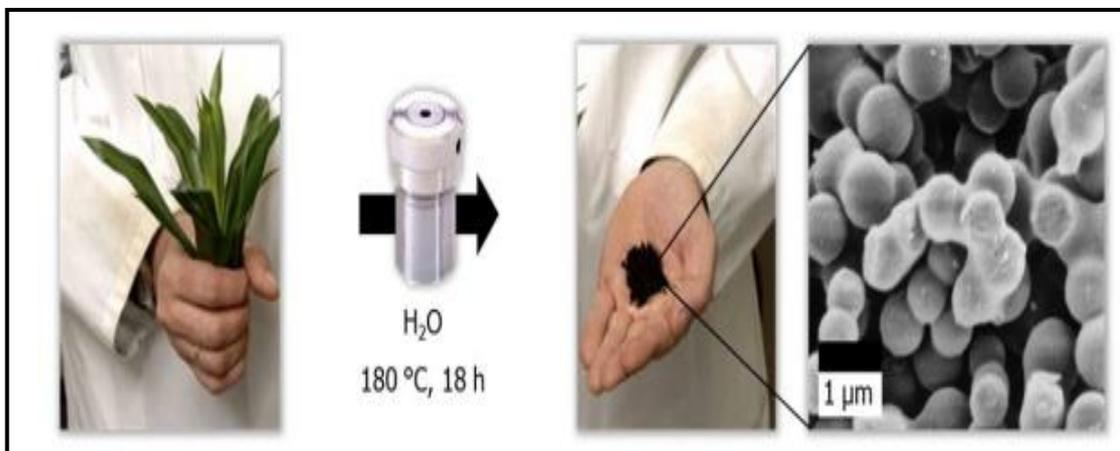
Fonte: Adaptado de Titirici, *et al.*, (2012).

Na carbonização hidrotermal, um material precursor é colocado em um recipiente fechado (autoclave), utilizando-se preferencialmente água como solvente, o que elimina a necessidade de secagem do material como ocorre com os processos clássicos de pirólise da biomassa, nos quais tem-se grande gasto energético. A autoclave é então aquecida até a temperatura desejada (geralmente entre 170 e 250 °C), onde a pressão é autogerada, devido à evaporação da água no estado líquido (LU; FLORA; BERGE, 2014). Esses fatores são responsáveis pelas reações simultâneas que ocorrerão no interior da autoclave, incluindo a hidrólise; desidratação; descarboxilação; aromatização e recondensação (LU; FLORA; BERGE, 2014; PALA *et al.*, 2014; SEVILLA; FUERTES, 2009).

Em uma análise termodinâmica, a HTC é um processo exotérmico espontâneo, e uma vez aplicada energia suficiente para que o processo seja inicializado, a reação pode, em princípio, proceder de modo autógeno (HU *et al.*, 2010; WOHLGEMUTH, 2012). Finalizando o tempo de reação, obtém-se um sólido carbonáceo, que mediante análises de microscopia eletrônica permite compreender a nanoestrutura e todos os parâmetros morfológicos das esferas

desenvolvidas durante o processo, conforme pode ser observado na Fig. 8 (WOHLGEMUTH, 2012).

Figura 8- Esquema representativo do processo de carbonização hidrotermal.



Fonte: Wohlgemuth (2012).

A carbonização hidrotermal é destacada como uma ferramenta importante no processo de obtenção de materiais avançados, por permitir produzir nanomateriais estruturados sem agredir o meio ambiente (FUNKE, 2012). O método é um dos mais promissores para conversão térmica de matérias-primas úmidas, tais como a biomassa e componentes de resíduos sólidos, para um sólido denso, rico em carbono com enorme versatilidade e aplicabilidade (HU *et al.*, 2010; LU; FLORA; BERGE, 2014; REZA *et al.*, 2014). Outro fator que torna a técnica próspera diz respeito à sua eficiência de carbono, com a grande maioria de carbono dos produtos de partida também encontrada no produto final (HU *et al.*, 2010).

Hu *et al.*, (2010) relata que o tratamento de materiais de carbono sob condições hidrotérmicas aumenta ou modifica a solubilidade destes materiais, além de acelerar a interação física e química entre reagentes e solventes, facilitar reações iônicas e ácido/base e conduzir a precipitação/formação de estruturas carbonáceas. Graças a esses fatores, a HTC já está sendo mencionada como uma tecnologia promissora para converter biomassa em vários bioprodutos como pode ser relatado no Quadro 3.

Quadro 3- Principais produtos obtidos a partir da tecnologia de carbonização hidrotermal.

- ☞ Combustível sólido em relação ao carvão marrom (PARSHETTI; KENT HOEKMAN; BALASUBRAMANIAN, 2013; TITIRICI; THOMAS; ANTONIETTI, 2007);
- ☞ Combustível líquido ou bio-óleo (AKHTAR; AMIN, 2011; HEILMANN *et al.*, 2010; TITIRICI; THOMAS; ANTONIETTI, 2007; XIAO *et al.*, 2012);
- ☞ Biomateriais destinados à correção do solo para aumentar a fertilidade e a produtividade das culturas (DU *et al.*, 2012; RILLIG *et al.*, 2010);
- ☞ Materiais de carbono que podem ser ativados tanto para funcionar como um adsorvente para os sistemas de purificação de água ou de adsorção de CO₂ e contaminantes líquidos (REGMI *et al.*, 2012);
- ☞ Catalisadores à base de carbono, que podem ser utilizados na produção de produtos químicos finos e em uma variedade de processos industriais (HU *et al.*, 2010; XIAO *et al.*, 2012);
- ☞ Materiais carbonáceos para aumentar a eficiência de células de combustível (OLIVEIRA; BLÖHSE; RAMKE, 2013; TITIRICI; ANTONIETTI, 2010);
- ☞ Materiais para estocagem magnética de dados, biomédicos, biofotônica (WOHLGEMUTH, 2012), e etc.
- ☞ Nanomateriais tais como nanotubos com alto rendimento (JIN *et al.*, 2008).

Embora a HTC seja uma técnica versátil e promissora, muitas pesquisas ainda precisam ser desenvolvidas com o intuito de compreender os processos, mecanismos e reações químicas complexas envolvidas na técnica. Esses fatores tendem a proporcionar o emprego de materiais precursores diferenciados e tornar a metodologia ainda mais abrangente, haja vista que o principal trabalho da pesquisa até o momento tem sido como relata Falco *et al.*, (2011), o uso de carboidratos puros, lignocelulósicos e materiais de fácil processamento. Segundo os autores, uma das principais razões para isso é o fato de que as reações químicas envolvidas no processo hidrotermal são complexas e muito ainda deve ser feito para esclarecer os mecanismos exatos da formação de carvão.

2.5.1 Variáveis Envolvidas na Carbonização Hidrotermal

A HTC é regida por uma infinidade de reações no interior do reator, tais como ciclicização; carbonização; despolimerização; reações de hidropirólise, formação de oligômeros, etc. No entanto, para que essas reações produzam materiais carbonáceos com nanoestrutura e aplicabilidade, algumas variáveis são essenciais e devem ser consideradas. Tal como descrito nos tópicos seguintes, os produtos obtidos a partir da carbonização hidrotermal podem variar consideravelmente em termos de severidade das condições de reação.

2.5.1.1 Temperatura e Operação do Reator

As temperaturas de referência para a carbonização hidrotermal são fixadas em 170 °C, descrita por Bergin (2001) como a temperatura de início da carbonização. O autor defende ainda que independe da relação tempo/ temperatura, a partir de determinado período o teor de carbono no material final apresenta-se inalterado não podendo ser ultrapassado. Além disso, o efeito da temperatura em comparação ao tempo pode variar em cerca de horas em uma temperatura de 150 °C para questões de segundos à temperatura de 270 °C. Não existem valores definitivos de temperatura para a HTC, isso porque cada material tende a sofrer carbonização segundo temperatura específica, considerando seus componentes. A hemicelulose, por exemplo, tem sido reportada na literatura com uma carbonização a 180 °C, ao passo que a lignina apresenta carbonização em cerca de 200 °C e a celulose a partir de 220 °C, o que sugere que quanto mais reticulado o material, maior a temperatura necessária para que ocorra a carbonização (BERGIN, 2001).

Entre as metodologias consultadas, as variações de temperatura ativeram-se entre 170 °C e 250 °C (BENDEN; ZIELSETZUNG, 2007; FALCO *et al.*, 2013; FUNKE, 2012; OLIVEIRA; BLÖHSE; RAMKE, 2013; ROMÁN *et al.*, 2013). Entre as variações, os maiores valores observados em 250 °C descrevem a obtenção de materiais carbonáceos a partir da celulose, realizada em duas etapas consecutivas de pré-carbonização durante aproximadamente 4 h e uma etapa posterior realizada a 120 °C também durante 4 h (SEVILLA; FUERTES, 2009). Em termos essenciais a temperatura pode ser descrita como um parâmetro significativo para a carbonização hidrotérmica, se não decisivo, afetando drasticamente a composição do produto final carbonizado. Embora as evidências apontem que uma temperatura mais elevada acelera a reação, os detalhes desses mecanismos são ainda desconhecidos. Modelos existentes para a cinética de reação e qualidade possível de carvão HTC como uma função da temperatura não foram ainda suficientemente verificados (FUNKE, 2012).

2.5.1.2 Proporção Água:Precursor

Diversas considerações podem conduzir à suposição de que a carga, ou seja, a proporção água:precursor apresentam efeito decisivo na HTC, sendo necessários valores equivalentes entre ambos os componentes. Quantidades acima da média de água, por exemplo, tendem a levar após evaporação à formação de uma substâncias sólida diferente do carvão HTC. Por outro lado, quantidades inferiores do material aquoso fazem com que quase totalidade da biomassa seja dissolvida em água sem que sejam formados resíduos sólidos carbonáceos

(BOBLETER, 1994). De forma semelhante, quantidades superiores do material a ser carbonizado levam à formação de resíduos sólidos por consecuentes reações sucessivas de polimerização. Basicamente policondensação é formada durante a remoção de água do sistema e assim sendo, as reações tendem a ocorrer mais longe do seu estado de equilíbrio termodinâmico e de forma mais acelerada (FUNKE, 2012).

Sevilla e Fuertes (2009), reportam a obtenção de materiais carbonáceos a partir da carbonização hidrotermal de celulose adotando uma faixa variável de temperatura entre 200-250° C, o que permitiu obter aglomerados de microesferas de carbono com tamanho médio aproximado de 2 a 5 µm, evidenciado a partir de microscopia eletrônica. Para obtenção dos materiais, os autores empregaram entre 2 e 16 g de celulose disperso em água (50,0 mL) e mantido sob agitação constante durante 4 h. Após esse período a mistura foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável equipada com um mecanismo de agitação. Aqueceu-se até uma temperatura na faixa de 200-250 °C (mantendo a relação volume da suspensão / volume da autoclave em aproximadamente 0,3) durante aproximadamente de 2 a 4 h. O produto sólido resultante (denominado *hydrochar*) foi recuperado por filtração e lavado com água destilada abundante. Em seguida, foi seco a 120 ° C durante 4 h. No entanto, embora a proporção água:precursor seja um fator importante na HTC, não existem na literatura definições claras a respeito dos valores fixos para os dois constituintes, tornando necessário um estudo das melhores condições para cada precursor empregado.

2.5.1.3 Tempo de Residência do Material Precursor na Atmosfera do Reator

A carbonização hidrotermal ocorre em um processo reacional relativamente lento. As publicações atuais enfatizam respostas em processos ocorridos em um intervalo de tempo entre 1 a 72 h. Embora o tempo seja uma variável importante no produto final, o efeito ocasionado por esse intervalo é muito menor na HTC do que a temperatura. Pesquisas têm apontado que a estrutura final do carbono HTC depende substancialmente da temperatura, sendo o tempo de resposta uma influência pequena. Por outro lado, o tempo de residência do material no reator tende a oferecer impactos significativamente positivos sobre o rendimento do produto final, o que poderia ser explicado devido às reações de polimerização progressivas do material a ser carbonizado, levando a teores elevados do material final (FUNKE, 2012; INOUE; UNO; MINOWA, 2008). Além disso, curtos períodos de reação de alguns minutos até uma hora podem conduzir a um aumento significativo do valor calorífico do material carbonizado (YAN; *et al.*, 2011).

Demir-Cakan *et al.*, (2010), por exemplo, trabalhando na síntese hidrotérmica de esferas de carbono funcionalizadas com imidazole para aplicação em catálise, adotaram procedimento experimental tendo como material de partida hidratos de carbono solúveis em água, baseando-se na carbonização hidrotérmica de glicose na presença de pequenas quantidades de monômero funcional orgânico (vinil imidazol). Para as análises hidrotérmicas os autores empregaram 1, 2, 5 e 10% em peso de vinil imidazole em relação à concentração total de glicose (10% em peso) e tratamento hidrotermal a 190 °C, durante 16 h.

2.5.1.4 Catalisadores, pH e Meio Reacional

Estudo examinado especificamente a influência do óxido de ferro sobre o decurso da reação hidrotermal concluiu que esta pode ser fortemente influenciada por este composto. Os experimentos realizados com adição seletiva de óxido de ferro mostrou uma acentuada aceleração da carbonização (BENDEN, 2007; FUNKE, 2012). Bergius em algumas análises hidrotérmicas chegou a relatar que as partículas de carbono no produto final carbonizado podem apresentar propriedades coloidais como resultado da precipitação pela adição de eletrólitos (cloreto de sódio, por exemplo). Trabalhos empregando diferentes tipos de bases e ácidos verificaram que não somente o tipo de metal alcalino ou ácido desempenham papéis importantes para desencadeamento da reação hidrotermal, mas também o efeito do pH, por exemplo, pequenas quantidades de ácidos de Arrhenius podem catalisar as etapas de desidratação (FUNKE, 2012). Devem-se considerar ainda as quantidades de reações presentes e o efeito do ácido carbônico na atmosfera do reator (FUNKE, 2012).

Em ensaios realizados na carbonização hidrotérmica da celulose foi observado que durante a hidrólise o emprego de ácidos orgânicos como catalisadores são menos adequados devido às suas constantes de acidez decrescente em relação ao aumento da temperatura, ocasionando um efeito autocatalítico (BOBLETER, 1994). Embora essas análises tenham sido mensuradas, outras vertentes relacionadas às condições ácidas da carbonização hidrotérmica, como a descarboxilação e a influência ocasionada nas reações de polimerização são ainda em grande parte desconhecidas. De maneira geral, ácidos e bases podem ser considerados apenas parcialmente como catalisadores, apresentando utilização limitada considerando suas influências marcadas sobre a natureza das reações e, conseqüentemente, nos produtos e em suas distribuições morfológicas. A exemplo, reações que ocorrem em meios potenciométricos elevados tendem a conduzir a uma maior proporção de descarboxilação, e conseqüentemente, produtos com uma maior relação H-C. Por outro lado, experimentos de carbonização realizadas

em meios alcalinos conduziram materiais finais com proporção mais elevada de betume. Na prática, no entanto, um grande número de catalisadores heterogêneos está particularmente excluído, uma vez que estes são rapidamente inutilizados devido às reações de polimerização (FUNKE, 2012).

De maneira geral os mecanismos envolvidos nos procedimentos hidrotermais são catalisados pelos próprios meios reacionais, reportados na literatura em um panorama ácido, com variação de pH entre 3,0 a 6,0, o que seria análogo aos processos de carbonização natural que acontecem em meio a regiões pantanosas (BENDEN, 2007; FUNKE, 2012). Nesse ponto, Liang; Liu e Zhang, (2011) analisando o efeito do pH da solução nas microesferas de carbono sintetizadas por carbonização hidrotermica de amido, reportam o valor de pH de partida adequado para a carbonização hidrotérmica variável entre 3,0 a 7,0. Teoricamente valores de pH inferiores a 3,0 não foram reportados e aparentemente, apenas meios ácidos e neutros resultam em carvões hidrotérmicos com propriedades semelhantes à de um carvão natural em sua composição (FUNKE, 2012). No entanto, não existe consenso entre os diversos autores quanto ao melhor componente para criar o ambiente ácido, além disso, como os estudos acompanhados até o momento fazem alusão somente à carbonização hidrotérmica de biomassa e no máximo biopolímeros, a pesquisa em andamento considera também a busca do melhor meio reacional, bem como o pH ideal e o efeitos de ambos na microesfera de carbono sintetizadas a partir de Sty-DVB por carbonização hidrotérmica.

2.5.2 Carbonização Hidrotermal e Materiais de Carvão Ativado

O desenvolvimento da metodologia de carbonização hidrotermal tem correspondido a uma progressão rápida na busca e obtenção de novos materiais para as mais diversas aplicações. Embora o método venha sendo pesquisado já a algum tempo, novos estudos precisam ser implementados para que a HTC se destaque no desenvolvimento de materiais com estruturas inéditas, versáteis e com infinitas aplicabilidades. Dentre esses materiais, a produção de carbono ativo ou carvão ativado tem se despontado nas pesquisas em carbonização hidrotermal, considerando a enorme empregabilidade desses materiais ao redor do globo e a possibilidade de obtenção de materiais nanoestruturados de baixo custo com propriedades específicas e aplicação em múltiplas áreas.

A síntese de materiais à base de carbono apresenta uma longa história de produção e aplicação, remontando uma trajetória com mais de 3000 anos, que atingiu o ápice com a descoberta dos fulerenos e nanotubos. Desde então, a ciência de materiais voltados à produção de

materiais carbonáceos tornou-se uma área promissora e toda a essencialidade levou à busca por diversas metodologias de síntese, destacando entre os principais, a carbonização e suas diversas variações. No entanto, a busca por metodologias mais sustentáveis e econômicas tem levado a comunidade científica a adotar uma nova postura na produção de materiais carbonáceos, assim, a carbonização hidrotermal tem sido destacada na produção de uma infinidade de materiais amorfos, com elevado estrutura de carbono, poros, materiais com diferentes tamanhos; formas e composições químicas, além do desenvolvimento de materiais de carbono que podem ser ativados (HU *et al.*, 2010), tudo de forma mais sustentável, utilizando menores temperaturas e possibilidade de utilização de materiais residuais como precursores.

Embora a HTC seja conhecida a mais de 100 anos, sua potencialidade como rota sintética para a produção de CA, com aplicações importantes nas áreas de catálise e adsorção tem sido reportada apenas recentemente (FALCO *et al.*, 2013). Segundo esses autores, um dos principais fatores que dificulta a exploração efetiva e direta de carbonos HTC para a aplicação nas áreas de catálise e separação, se deve à baixa área superficial e porosidade reduzida. Uma das alternativas seria a adição de agentes capazes de direcionar as estruturas finais, uma via sintética possível, considerando a natureza homogênea da mistura de reação aquosa pré-HTC. No entanto, para a grande maioria dos precursores, essa rota se torna ineficaz, considerando a insolubilidade na água do substrato, e dessa forma, a fim de aumentar a porosidade dos carbonos HTC, são necessários métodos de ativação pós-síntese (FALCO *et al.*, 2013).

Estratégias tradicionais de ativação por intermédio de métodos físicos e químicos são métodos bem conhecidos para produzir hidrocarbonetos altamente porosos, a partir de uma infinidade de precursores (EVANS; HALLIOP; MACDONALD, 1999; FALCO *et al.*, 2013; LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2007; PERRIN *et al.*, 2004). No entanto, em todos esses processos o consumo energético é elevado e dessa maneira, a possibilidade de melhorar a eficiência energética do processo seria muito interessante para diminuir os custos de produção.

A aplicação das técnicas tradicionais de obtenção de carvão ativado à biomassa tratada via HTC é amplamente utilizado, mas não é tão eficaz devido à baixa produção e ao baixo teor de poros formados, resultante da degradação excessiva do substrato orgânico (BASTA *et al.*, 2009) Neste contexto, a biomassa tratada via HTC é caracterizada por apresentar uma forma e estrutura química mais semelhante ao carvão natural, como consequência, pode representar um precursor mais adequado para a produção de CA altamente poroso (FALCO *et al.*, 2013).

Os primeiro experimentos envolvendo a produção de CA e a metodologia HTC foram investigados por Sevilla e Fuertes (2009). Segundo Falco *et al.*, (2013), esses autores

foram os primeiros a relatar a ativação química dos produtos HTC como forma de gerar materiais altamente porosos. Aplicando a metodologia HTC em conjunto com ativação química para os materiais a base de serragem; glicose; amido; furfural e celulose de eucalipto, os autores obtiveram grandes áreas superficiais de até $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volumes de poros entre $0,6- 1,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, diretamente relacionados à temperatura de ativação e à quantidade de KOH utilizada (proporção em peso de KOH: HTC igual 2 ou 4).

Titirici e Antonietti (2010) também já exploraram o desenvolvimento de materiais de carbono ativo provenientes de fontes renováveis em associação com a metodologia HTC e ativação química. Partindo da fundamentação teórica de que a presença de contaminantes, como por exemplo, oxigênio ou átomos de azoto no interior da estrutura de carbono aumenta a capacidade de armazenamento de carvão ativado poroso (efeito como pseudocapacitância), os pesquisadores centraram-se em materiais à base de carbono que naturalmente contêm átomos de azoto, tais como os obtidos por carbonização hidrotérmica de derivados de biomassa como glucosamina. Aumentando a quantidade de hidróxido de potássio usado para ativar os materiais de carbono, a pesquisa apontou aumento da área superficial por meio da formação elevada de microporos e os materiais desenvolvidos foram empregados com destreza como eletrodos em supercapacitores (ZHAO *et al.*, 2010)

A associação entre HTC e a produção de CA também é descrita em trabalho recente desenvolvido por Román *et al.*, (2013). Os autores expõem uma nova metodologia para a produção de carvão ativado a partir de carbonos hidrotermais derivados de biomassa e o método de ativação com ar e dióxido de carbono. O método descrito pelos autores baseou-se na carbonização hidrotérmica inicial de biomassa lignocelulósica (casca de noz, caule de girassol e caroço de azeitona) seguida pelo processo de ativação. Os carvões obtidos pelo grupo demonstraram desenvolvimento superior dos poros quando ativados com dióxido de carbono e química de superfície ácida. Destacando uma abordagem mais energeticamente favorável em comparação com a tradicional pirolise, os autores descobriram que o rendimento final é mais elevado, além disso, o tratamento hidrotérmico permitiu melhor controle da porosidade.

Em estudo atual, Pari; Darmawan & Prihandoko (2014) retrataram a produção de carvão ativado na forma de esferas a partir dos precursores mandioca e farinha de tapioca, através da carbonização hidrotérmica e ativação com KOH. Os pesquisadores trabalharam com condições hidrotérmicas em temperatura máxima de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 8 h. Os resultados observados apontaram a obtenção de materiais com excelente estrutura e propriedade, fatores diretamente relacionados ao material empregando (farinha de tapioca) e em soluções mais concentradas de KOH. Os carvões ativados obtidos a partir dessas condições mostraram-se

predominantemente na forma esférica, exibindo uma área superficial de $986 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$; volume total de poros $0,57 \text{ cm}^3/\text{g}$; volume de microporos $0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$, diâmetro de poro $1,6 \text{ nm}$ e resistência elétrica inferior a $0,01 \text{ ohms}$ (PARI; DARMAWAN; PRIHANDOKO, 2014).

Hao *et al.*, (2013) de maneira diferente também relatam a produção de CA a partir da metodologia HTC. Diferentemente dos demais autores que utilizaram ativação química com o agente KOH, os autores descrevem o desenvolvimento de carbonos hidrotermais obtidos de biomassa a partir de ativação física em fluxo de CO_2 . Empregando diferentes tipos de precursores (cortes de grama; resíduos orgânicos da produção de cerveja e lodo proveniente de estações de tratamento de águas residuais), os autores obtiveram materiais com excelente capacidade e cinética adsorptiva para o CO_2 , além de estrutura microporosa bem desenvolvida.

A necessidade de tratamento pós-síntese na produção de carvão ativado HTC é um dos fatores limitantes para adequar a técnica como uma rota alternativa para a obtenção de CA, considerando o gasto energético requerido até o alcance do produto final. Esses fatores tornam promissoras as pesquisas que visem estabelecer parâmetros para a ativação direta via HTC, tornando o método ainda mais eficiente. No caso do trabalho em desenvolvimento, a ativação via HTC pressupõe uma eficiência energética extraordinária, já que a metodologia clássica de ativação necessita de altas temperaturas de trabalho. Outro fator essencial da pesquisa é a possibilidade de aplicação da HTC na obtenção de carvão ativado polimérico, tendo como precursor matrizes poliméricas residuais, o que ainda é inédito na literatura HTC.

Embora os dados da literatura apontem diferentes perspectivas de aplicação da HTC somada à produção de carvão ativado, nenhum trabalho anterior investigou em detalhes a influência do precursor e da temperatura de carbonização hidrotérmica nas propriedades do carvão ativo resultante de resíduos poliméricos. Além desse fator, nenhum dos trabalhos mencionados avaliou a possibilidade de ativação dos materiais carbonáceos diretamente no reator HTC, nos quais os modelos de ativação empregados caracterizam-se pela metodologia tradicional que ocorre em temperaturas superiores a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e em atmosfera controlada, tendo o método HTC sido empregado somente como pré-tratamento. Dessa forma, adequar a técnica como uma rota alternativa para a produção de CAP é definitivamente uma fonte promissora e inovadora. É necessária, no entanto, mais investigação em HTC, a fim de obter materiais com estruturas específicas para as aplicações também específicas.

03

Materiais e Métodos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Precursores

O trabalho em desenvolvimento compreendeu duas etapas subsequentes. Inicialmente realizou-se a síntese hidrotérmica das microesferas de carbono, momento onde foram utilizadas resinas de troca iônica à base de estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) em dois tamanhos (45-90 μm e 125-250 μm) e as variações sulfonadas e não sulfonadas. Posteriormente, avaliou-se a carbonização hidrotermal como processo de ativação, etapa onde foram empregadas resinas Sty-DVB sulfonadas com diâmetro entre 125-250 μm calcinadas e carbonizadas. Nessa etapa também foi analisada a ativação hidrotermal de resinas residuais de leito misto com granulometria entre 250-500 μm extraídas dos filtros do laboratório de química do Instituto Federal de Goiás após o esgotamento da capacidade de troca, e resinas residuais de troca iônica com tamanho entre 400-800 μm , que compreenderam materiais descartados da área de tratamento de água da indústria petroquímica BRASKEN de Camaçari. A identificação dos materiais empregados em cada etapa está detalhada no Quadro 4.

Quadro 4- Materiais precursores empregados nas etapas subsequentes da pesquisa.

Etapa	Material	Partículas (μm)
Síntese Hidrotérmica	Sty-DVB Não Sulfonado	45-90
	Sty-DVB Sulfonado	45-90
	Sty-DVB Não Sulfonado	125-250
	Sty-DVB Sulfonado	125-250
Ativação Hidrotérmica	Sty-DVB Sulfonado	125-250
	Resina Residual de Leito Misto	250-500
	Resina Residual de Troca Iônica	400-800

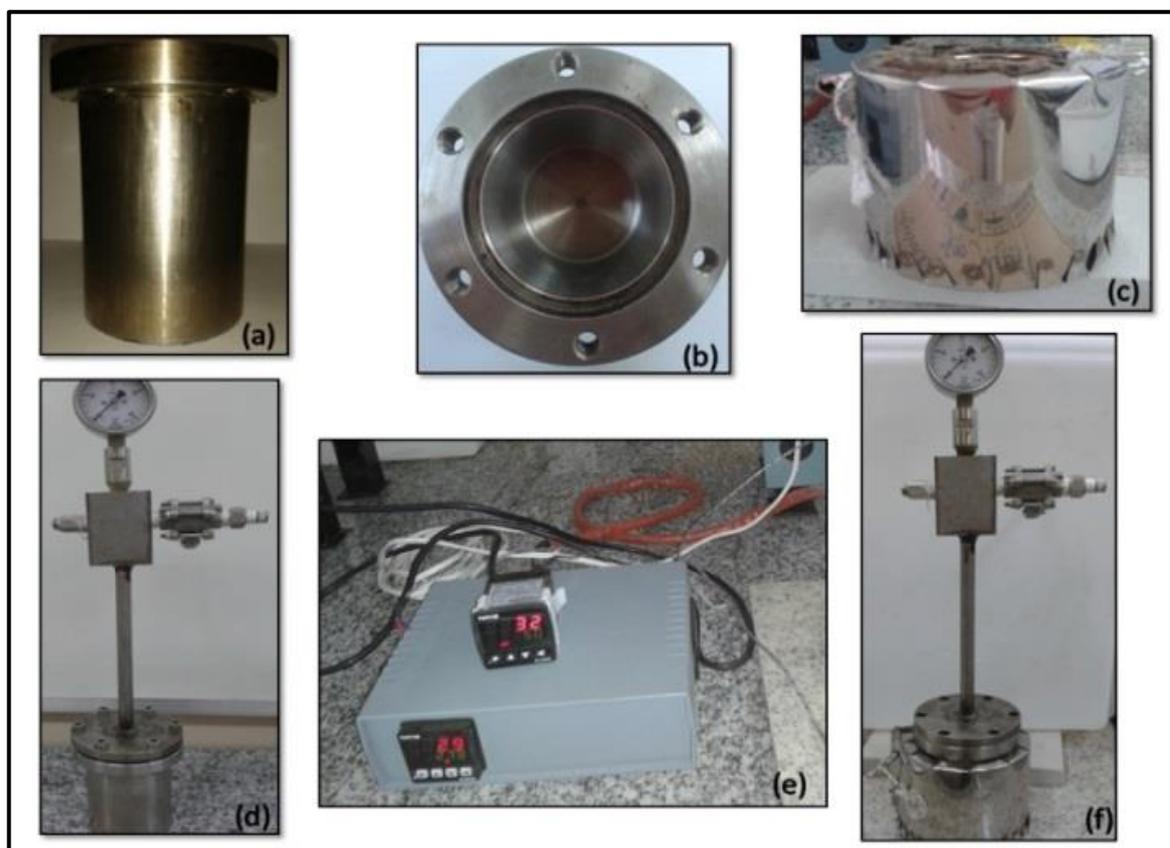
Fonte: O próprio autor (2014).

3.2 Sistema Reacional de Carbonização Hidrotermal

A produção dos materiais carbonáceos via HTC foi realizada em um reator de aço inoxidável com diâmetro interno de 59 mm e altura de 104 mm (Fig. 9a e 9b). No interior foi acoplado um copo de teflon com 86 mm de altura, diâmetro interno de 58 mm e capacidade total de 170 mL. Na tampa do reator foi inserido um manômetro para monitoramento da pressão (Fig. 9d) e fosso para acompanhamento da temperatura interna através de um termopar (tipo J). A fim de traçar um perfil térmico, a temperatura externa ao reator também foi acom-

panhada por intermédio de um termopar, permitindo monitorar o gradiente de temperatura entre as duas superfícies do reator. Para aquecimento até a temperatura de trabalho utilizou-se um suporte circular de alumínio com isolamento térmico de lã de vidro (Fig. 9c) e o aquecimento até a temperatura desejada foi realizado através de um controlador lógico programável (Fig. 9e). A composição completa do sistema pode ser verificada na da Fig. 9

Figura 9- Composição do reator HTC: (a) exterior; (b) interior; (c) suporte circular de alumínio com isolamento térmico de lã de vidro; (d) manômetro; (e) controladores de temperatura; (f) sistema em uso.



Fonte: O próprio autor (2014).

3.3 Equipamentos Empregados na Obtenção e Caracterização do CAP

Além do reator de carbonização hidrotermal, os demais aparelhos empregados no desenvolvimento e caracterização dos materiais obtidos no decorrer da pesquisa, assim como modelos e marcas estão especificadas no Quadro 5.

Quadro 5- Aparelhos utilizados para obtenção e caracterização dos materiais.

Reagente	Marca	Modelo
Sistema de aquecimento	Novus	N480D
Mufla aquecedora	Alfa	EDG3P-S
Estufa de ar circulante	MedClasse	MOD.1
Agitador magnético com aquecimento	Biomixer	78HW-01
Agitador mecânico	Fisatom	712
Agitador de mesa	Biomixer	TS-2000A
Bomba a vácuo	Tecnal	TE-058
Manta aquecedora	Thelga	TMH1020
Microscópio óptico digital	VHX	700-F
Microscópio óptico	OPTIKA	T315A
Microscópio eletrônico de varredura	JEOL	JSM-6610
Câmera fotográfica digital	Sony	Cybershot
pHmetro digital	MSTecnopon	mPA 210
Balança analítica	BIOPRECISA	FA2104N

Fonte: O próprio autor (2014).

3.4 Reagentes Empregados na Síntese e Ativação Hidrotérmica do Carvão Polimérico

Os reagentes empregados no desenvolvimento da pesquisa, bem como suas respectivas procedências estão detalhados no Quadro 6.

Quadro 6- Identificação dos reagentes empregados e respectivas especificações.

Descrição	Marca	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol)
Fenolftaleína	Nuclear	$C_{20}H_{14}O_4$	318,33
Etanol	Dinâmica	C_2H_6O	46,07
Carbonato de sódio anidro	Quimex	Na_2CO_3	105,99
Bicarbonato de potássio	Vetec	$KHCO_3$	100,12
Bifitalato de potássio	Merck	$C_8H_5KO_4$	204,22
Hidróxido de sódio	Cinética	$NaOH$	39,99
Hidróxido de potássio	PROQUÍMIOS	KOH	56,11
Alaranjado de metila	Vetec	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	327,34
Bicarbonato de sódio	Vetec	$NaCO_3$	84,01
Ácido clorídrico	Impex	HCl	36,46
Ácido nítrico	Impex	HNO_3	63,012
Ácido sulfúrico	Impex	H_2SO_4	98,08
Dicloroetano	Impex	$C_2H_4Cl_2$	98,96

Fonte: O próprio autor (2014).

3.5 Metodologia para Modificação do Copolímero Sty-DVB por Sulfonação

No processo de sulfonação, o copolímero Sty-DVB foi pesado e transferido para um béquer contendo ácido sulfúrico concentrado com um volume igual a quinze vezes a massa da resina, perfazendo a proporção 1:15 (g:cm³). A mistura reacional foi mantida sob agitação branda à temperatura constante de 70 °C. Imediatamente após um intervalo de 30 min, adicionou-se 1,2-dicloroetano em um volume equivalente a três vezes a massa da resina,

mantendo-se a temperatura e agitação no decorrer de toda a reação (3 h). Finalizado esse período, o copolímero foi lavado com a solução inicial diluída em 2% de água destilada. A proporção de diluição foi modificada para 5, 10, 20, 40, 60, 80%, até atingir 100% de diluição, isto é, até atingir o pH da água destilada. Concluída a lavagem, o material sulfonado foi filtrado à vácuo com cadinho filtrante de Gooch e seco em estufa com circulação de ar à temperatura de 80 °C durante 24 h, fornecendo ao final do processo a amostra Sul-01.

3.6 Carbonização das Microesferas de Sty- DVB Sulfonadas

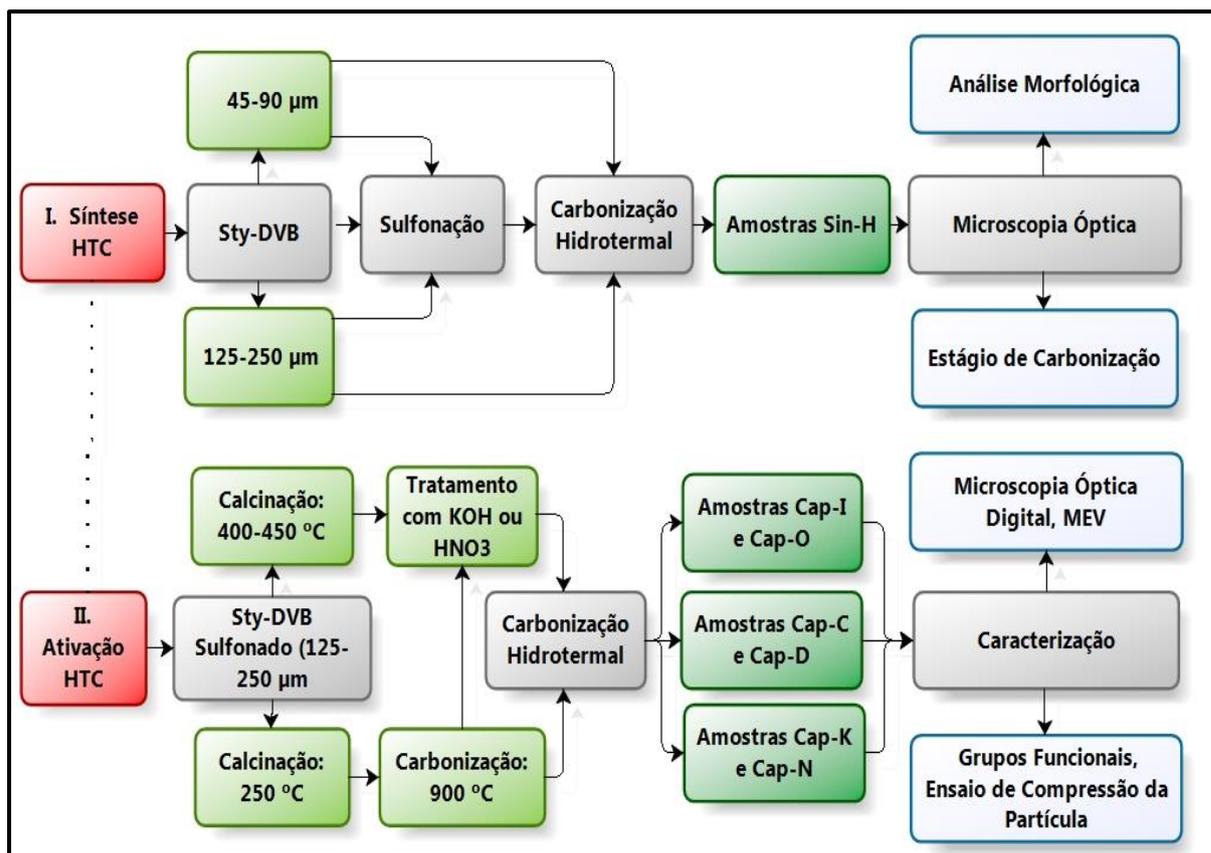
Inicialmente as resinas sulfonadas (Sul-01) foram calcinadas em mufla de aquecimento a uma temperatura de 250 °C (10 °C.min⁻¹), por 2 h, condição responsável pela eliminação da água intersticial, pela decomposição dos grupos sulfônicos e eliminação de monômeros residuais (DE OLIVEIRA *et al.*, 2005; OLIVEIRA, 2007). Finalizado o processo de calcinação, os materiais foram recolhidos e resfriados até a temperatura ambiente em disseca-dor, permitindo obter a amostra Cal-01. Sequencialmente, os sólidos calcinados foram carbonizados à temperatura de 900 °C (5 °C.min⁻¹) sob fluxo de nitrogênio (100 mL.min⁻¹), durante 3 h, possibilitando obter a amostra Car-01.

3.7 Procedimentos Experimentais para Síntese e Ativação das Micropartículas

O uso do sistema reacional de carbonização hidrotermal foi utilizado em dois momentos da pesquisa: síntese (I) e ativação (II) para obtenção do carvão ativado polimérico. Inicialmente, na ‘Síntese Hidrotérmica das Microesferas de Carbono à base de Sty-DVB’, microesferas sulfonadas e não sulfonadas do copolímero foram tratadas no reator HTC sem tratamento, etapa na qual se considerou o controle morfológico e carbonização, bem como a possibilidade de ativação, fatores analisados a partir das influências ocasionadas pelas variáveis tempo; meio reacional e temperatura. A partir dos resultados e as análises observadas nessa fase, o segundo momento da pesquisa envolveu a ‘Avaliação da Carbonização Hidrotermal como Processo de Ativação’. Nessa fase, as micropartículas de Sty-DVB sulfonadas foram preparadas conforme metodologia clássica para obtenção de CA, passando pelas etapas de calcinação e carbonização. Após carbonização alguns materiais foram tratados com agentes químicos de tratamento (KOH e HNO₃) anterior à ativação no reator HTC, enquanto outras foram ativadas diretamente, modificando apenas o pH do meio reacional. Algumas partículas do Sty-DVB sulfonadas foram apenas calcinadas (400 e 450 °C), tratadas com agentes químicos de ativação (KOH e HNO₃) e posteriormente ativadas. A fim de verificar a eficiên-

cia da HTC exclusivamente na etapa de ativação, o CAP obtido a partir dessa técnica foi posteriormente comparado com aquele obtido a partir da metodologia clássica de ativação física com vapor d'água. O procedimento experimental completo para cada etapa é representado na Fig. 10.

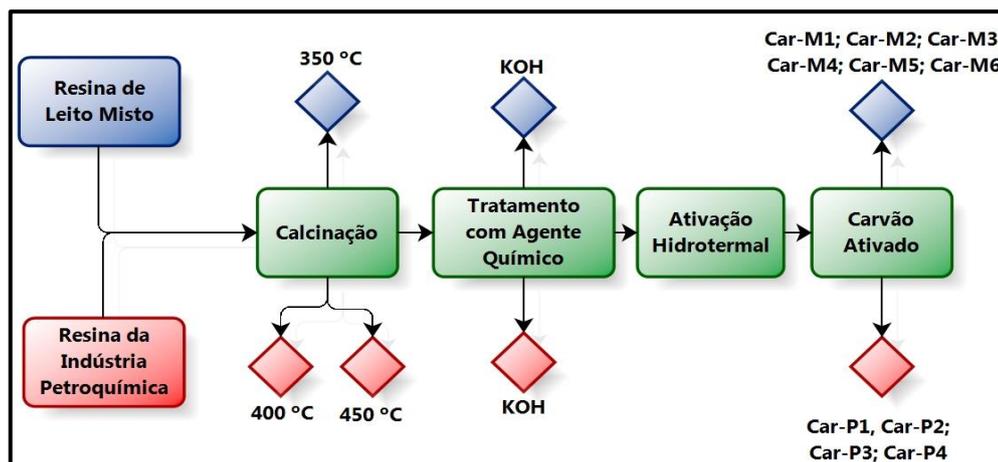
Figura 10- Fluxograma detalhado para as etapas de síntese e ativação envolvidas nos tratamentos hidrotermais do copolímero Sty-DVB.



Fonte: O próprio autor (2014).

Para ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto, inicialmente os materiais foram calcinados a 350 °C e seguidamente ativadas no reator HTC após tratamento com um dos agentes químico de ativação KOH ou HNO₃ em diferentes concentrações (0,35; 0,70 e 1,40 mol.L⁻¹). Esse mesmo tratamento químico foi adotado para a ativação hidrotermal das resinas residuais da indústria petroquímica, modificando somente a temperatura de calcinação (400 °C e 450 °C). O procedimento completo para ativação das duas resinas está descrito na Fig. 11.

Figura 11- Fluxograma detalhado para etapas envolvidas na ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto e resinas residuais de troca iônica.



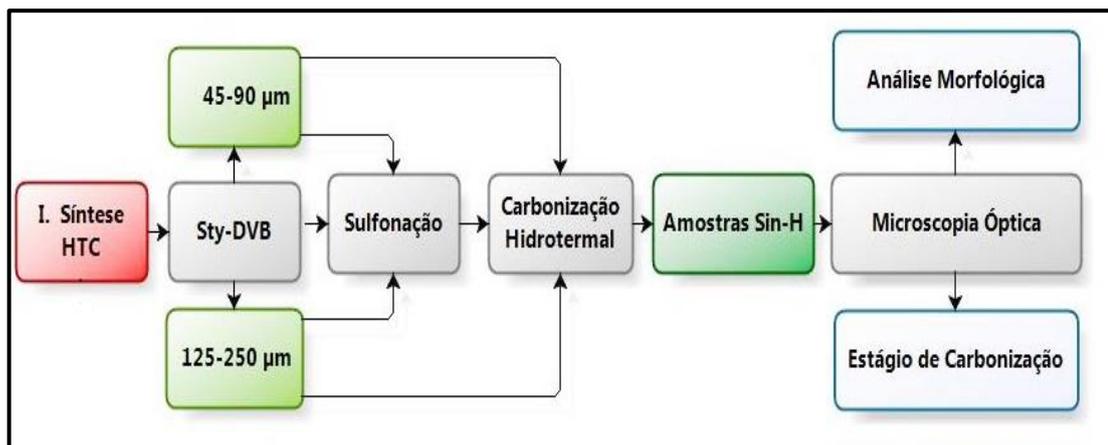
Fonte: O próprio autor (2014).

Os próximos tópicos apresentam individualmente os procedimentos experimentais empregados para a síntese hidrotérmica das microsferas de carvão à base de Sty-DVB, bem como a metodologia empregada para avaliação da carbonização hidrotermal como processo de ativação, discutindo separadamente cada fase do trabalho.

3.7.1 Síntese Hidrotérmica das Microesferas de Carbono à base de Sty-DVB

Na síntese hidrotérmica das microsferas de carbono utilizou-se o copolímero Sty-DVB (sem sulfonação) e sulfonado, conforme metodologia de sulfonação abordada no item 3.5. Para os experimentos de carbonização hidrotermal adotaram-se algumas variáveis de tratamento, conforme descrito no item 2.5.1. Dessa forma, analisou-se a melhor temperatura para a obtenção do material carbonáceo, o tempo necessário para a carbonização na atmosfera do reator, o meio reacional e o material capaz de acelerar a carbonização. Examinando esses fatores, considerou-se nos ensaios HTC o tempo de residência descrito nas literaturas como essencial para que ocorra a carbonização. Dessa forma, os testes foram realizados adotando uma escala de tempo entre 2 a 48 h, objetivando verificar a influência do tempo durante a carbonização hidrotérmica do Sty-DVB. De maneira geral, os parâmetros experimentais, bem como as etapas envolvidas na síntese hidrotérmica das microsferas de carbono à base de Sty-DVB podem ser descritas conforme o fluxograma mostrado na Figura 12.

Figura 12- Fluxograma detalhado para as etapas envolvidas na síntese hidrotermal das microsferas de Sty-DVB.



Fonte: O próprio autor (2014).

Os experimentos de carbonização hidrotermal foram realizados em reator de aço inoxidável, conforme descrito no item 3.2. Para cada experimento utilizou-se 1,5 g do precursor disperso em 30,0 mL de uma solução aquosa, ou uma solução de concentração conhecida, mantendo a relação solução:volume em aproximadamente 0,17, conforme verificado durante o estudo das variáveis HTC (item 2.5.1.2). Para diminuir a propriedade hidrofóbica das partículas não sulfonadas, estas foram hidratadas em 30,0 mL de etanol e agitação magnética constante durante 30 min. Seguidamente, foram filtradas em papel filtro e submetidas ao tratamento HTC em diferentes condições, conforme especificadas no Quadro 7. Dentre os dez experimentos, o último (Sin-H10) foi pré-tratado em estufa a 180 °C por 2 h, com intuito de verificar a necessidade e o efeito ocasionado pela submissão das micropartículas a algum tratamento térmico antes do tratamento hidrotermal.

Quadro 7- Condições avaliadas para a síntese hidrotermal das microsferas de Sty-DVB.

Amostra	Sty-DVB	Partículas (μm)	Meio Reacional	Concentração/pH	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Sin-H1	Não Sulfonado	125-250	HNO ₃	pH 3,0	180	2
Sin-H2	Não Sulfonado	125-250	HNO ₃	pH 3,0	180	4
Sin-H3	Não Sulfonado	125-250	HNO ₃	pH 3,0	180	8
Sin-H4	Não Sulfonado	125-250	KOH	pH 10,0	180	20
Sin-H5	Não Sulfonado	125-250	KOH	1,0 mol.L ⁻¹	190	10
Sin-H6	Não Sulfonado	125-250	KOH	3,0 mol.L ⁻¹	180	12
Sin-H7	Sulfonado	125-250	HNO ₃	3,0 mol.L ⁻¹	200	12
Sin-H8	Sulfonado	125-250	HNO ₃	pH 3,0	210	12
Sin-H9	Sulfonado	125-250	HNO ₃	pH 6,0	200	18
Sin-H10	Sulfonado	45-90	HNO ₃	pH 6,0	180	48

Nota: Sin-H. Microsferas de Carbono Sintetizadas a partir de Carbonização Hidrotermal do Sty-DVB em Diferentes Condições.

Fonte: O próprio autor (2014).

Após definidas as condições, a mistura reacional de cada experimento foi submetida ao tratamento HTC dividido em três fases: aquecimento, reação e resfriamento. O experimento iniciou-se com a fase de aquecimento, na qual se aqueceu o reator à potência máxima até a suspensão atingir a temperatura de trabalho. Após esse período, a temperatura foi controlada para que o calor fornecido fosse suficiente para manter a temperatura da suspensão estável durante a fase de reação. Finalizado esse processo, os controladores de temperatura foram desligados e a fase de arrefecimento foi iniciada. Os parâmetros de processo, temperatura e pressão, foram continuamente registrados e a experimentação finalizou quando atingida a temperatura ambiente no interior do reator. A suspensão resultante foi removida do reator, filtrada a vácuo com auxílio de um cadinho filtrante de *Gooch* e seco em estufa de ar circulante a 90 °C durante 8 h.

3.7.2 Avaliação da Carbonização Hidrotermal no Processo de Ativação do Sty-DVB Sulfonado

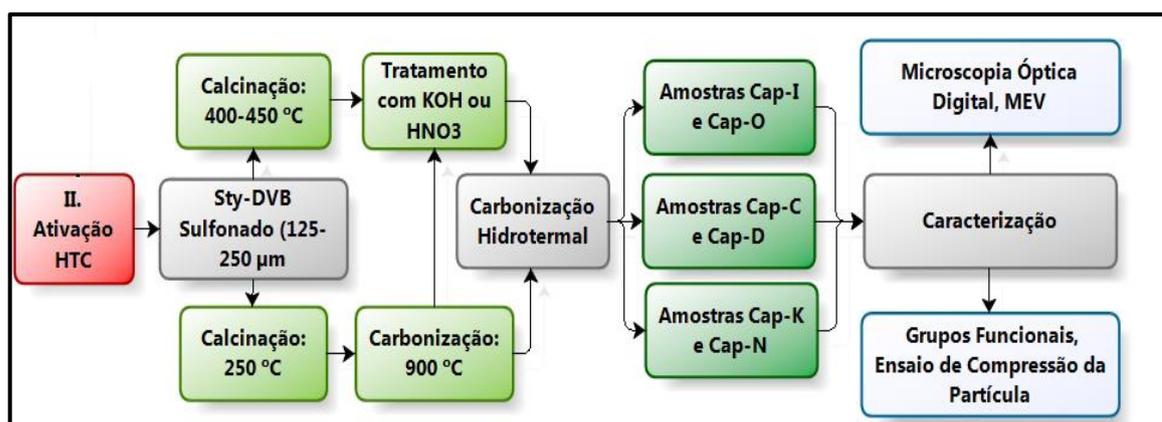
A avaliação da carbonização hidrotermal no processo de ativação compreendeu a segunda fase da pesquisa, na qual a metodologia HTC foi associada ao tratamento térmico e químico das micropartículas de Sty-DVB sulfonadas. Devido aos melhores resultados na manutenção da estrutura morfológica observados nas partículas sulfonadas com diâmetro entre 125-250 μm , realizaram-se os testes de ativação hidrotermal exclusivamente nesses materiais.

Inicialmente empregaram-se os materiais carbonizados (Car-01), divididos em três grupos: no primeiro grupo, algumas partículas foram tratadas com o agente químico de ativação (KOH) em diferentes concentrações (0,35; 0,70 e 1,40 mol.L^{-1}), a 100 °C por 3 h, e seguidamente ativados no reator HTC, empregando água destilada para formação do meio reacional, o que permitiu obter as amostras Cap-C. No segundo grupo, outra parte das amostras foi tratada com HNO_3 adotando as mesmas concentrações e metodologia aplicada no tratamento com KOH, e posteriormente, foram ativadas via HTC, levando à formação das amostras Cap-D. A última parte do Sty-DVB sulfonado e carbonizado foi ativado via HTC sem tratamento químico, variando somente o pH do meio reacional (10,0; 9,0; 5,0 e 2,0) utilizando KOH e HNO_3 para controle. Sob essas condições obtiveram-se as amostras Cap-K e Cap-N.

Em uma segunda análise, parte do Sty-DVB sulfonado (Sul-01) foi apenas calcinado em duas diferentes temperaturas (400 °C e 450 °C) e submetido ao tratamento com um dos agentes químicos (KOH, HNO_3), adotando as mesmas concentrações (0,35; 0,70 e 1,40 mol.L^{-1}), tempo (3h) e temperatura (100 °C) abordadas anteriormente. Nessas condições foram obtidas as amostras Cap-I e Cap-O.

Sob condições hidrotérmicas as micropartículas foram ativadas adotando-se as mesmas condições de reação hidrotérmica descritas anteriormente na Síntese Hidrotérmica das Microesferas de Carbono (item 3.7.1). No entanto, na ativação hidrotérmica a pressão e a temperatura interna do reator não foram monitoradas, sendo fixada a temperatura de trabalho em 190 °C e o tempo de reação em 5 h para todos os experimentos. Os materiais obtidos nessa fase foram posteriormente comparados com o CAP obtido a partir da metodologia clássica de ativação física com vapor d'água. As etapas individuais envolvidas na experimentação podem ser resumidas conforme demonstra a Fig.13.

Figura 13- Fluxograma detalhado para as etapas envolvidas na ativação hidrotérmica das micropartículas de Sty-DVB sulfonadas.

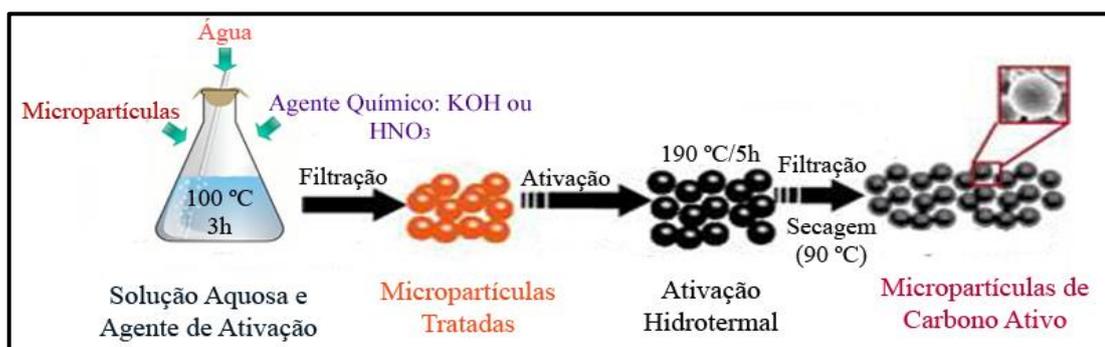


Fonte: O próprio autor (2014).

3.7.2.1 Tratamento das Resinas com Agentes Químicos de Ativação KOH e HNO₃

Sob essas condições, as amostras de Sty-DVB sulfonadas foram previamente tratadas antes da ativação hidrotérmica, conforme descreveram Han *et al.*, (2012) e Shi *et al.*, (2013). Inicialmente as resinas foram calcinadas em temperaturas diferentes (400° e 450 °C) sob uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ durante 30 min, com intuito de verificar a influência da temperatura de calcinação no CAP final. Após calcinação, as amostras foram tratadas com um dos agentes químicos (KOH ou HNO₃). Antes do tratamento, os reagentes foram adicionados a um *Enleymayer* acoplado com rolha e termômetro, contendo 50,0 mL de água destilada para se formar três soluções com diferentes concentrações (0,35; 0,70 e 1,40 mol.L⁻¹). Após preparadas as soluções, a resina sulfonada e calcinada foi adicionada à solução e a mistura reacional agitada suavemente a 100 °C durante 3 h. Finalizado esse período, os materiais foram filtrados a vácuo e submetidos à ativação hidrotérmica. O processo geral pode ser resumido conforme esquematizado na Fig. 14.

Figura 14- Esquema de formação do CAP a partir de tratamento com agente químico e ativação hidrotermal.



Fonte: O próprio autor (2014).

3.7.2.2 Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas, Carbonizadas e Tratadas com KOH

A ativação das microesferas de Sty-DVB sulfonadas e carbonizadas compreendeu os primeiros testes para avaliação da carbonização hidrotermal no processo de ativação. Nessa etapa, as partículas de Sty-DVB sulfonadas e carbonizadas foram ativadas empregando-se três diferentes metodologias, conforme abordado inicialmente no item 3.7.2. No primeiro grupo as partículas carbonizadas (Car-01) foram submetidas à ativação hidrotermal subsequente ao tratamento com agente químico de ativação KOH, seguindo as especificações detalhadas no item 3.7.2.1, com exclusão da etapa de calcinação. Ao final dos testes obtiveram-se amostras Cap-C, detalhadas no Quadro 8.

Quadro 8- Condições avaliadas na ativação hidrotérmica das microesferas de Sty-DVB carbonizadas e tratadas com KOH em diferentes concentrações.

Amostra	Concentração KOH (mol.L ⁻¹)	Variáveis Hidrotermais		
		Temperatura (°C)	Meio Reacional	Tempo de Reação (h)
Cap-C1	0,35	190	H ₂ O	5
Cap-C2	0,70	190	H ₂ O	5
Cap-C3	1,40	190	H ₂ O	5

Nota: Cap-C. Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado, carbonizado e tratado com KOH em diferentes concentrações.

Fonte: O próprio autor (2014).

3.7.2.3 Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas, Carbonizadas e Tratadas com HNO₃

No segundo momento de ativação hidrotermal das microesferas de Sty-DVB sulfonado e carbonizadas (Car-01), os materiais foram tratados com agente químico de ativação HNO₃, segundo metodologia descrita no item 3.7.2.1, excluindo a etapa de calcinação. A par-

tir dos diferentes testes realizados nessa fase, ao final dos processos obtiveram-se as amostras Cap-D, descritas no Quadro 9.

Quadro 9- Condições avaliadas na ativação hidrotérmica das microesferas de Sty-DVB Sulfonadas, carbonizadas e tratadas com HNO₃ em diferentes concentrações.

Amostra	Concentração HNO ₃ (mol.L ⁻¹)	Variáveis Hidrotermais		
		Temperatura (°C)	Meio Reacional	Tempo de Reação (h)
Cap-D1	0,35	190	H ₂ O	5
Cap-D2	0,70	190	H ₂ O	5
Cap-D3	1,40	190	H ₂ O	5

Nota: Cap-D. Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado, carbonizado e tratado com HNO₃ em diferentes concentrações.

Fonte: O próprio autor (2014).

3.7.2.4 Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas e Carbonizadas sem Tratamento Químico

Na última etapa da ativação hidrotermal das microesferas de Sty-DVB sulfonadas e carbonizadas (Car-01), os materiais foram ativados diretamente no reator HTC sem nenhum tipo de tratamento químico, com variações somente do meio reacional, empregando KOH e HNO₃ para controle do pH. A partir das variações potenciométricas foi possível obter as amostras Cap-K e Cap-N, conforme detalhado no Quadro 10.

Quadro 10- Condições avaliadas na ativação hidrotérmica das microesferas de Sty-DVB sulfonadas e carbonizadas.

Amostra	Controle do pH	pH	Variáveis Hidrotermais		
			Temperatura (°C)	Meio Reacional	Tempo de Reação (h)
Cap-K1	KOH	9,0	150	H ₂ O	5
Cap-K2	KOH	10,0	190	H ₂ O	5
Cap-N1	HNO ₃	5,0	190	H ₂ O	5
Cap-N2	HNO ₃	2,0	190	H ₂ O	5

Nota: Cap-K. Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado, carbonizado e ativado com KOH em diferentes pHs. Cap-N. Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado, carbonizado e ativado com HNO₃ em diferentes pHs.

Fonte: O próprio autor (2014).

3.7.2.5 Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas, Calcinadas e Tratadas com KOH

Na segunda fase de avaliação da HTC como processo de ativação empregou-se apenas o Sty-DVB sulfonado, calcinado e tratado com o agente químico de ativação, como abordado no item 3.7.2.1. Inicialmente as partículas calcinadas foram tratadas com KOH e subme-

tidas à ativação hidrotermal, adotando-se água destilada para formação do meio reacional no reator, o que forneceu as amostras Cap-I, detalhadas no Quadro 11.

Quadro 11- Condições avaliadas na ativação hidrotermal das microesferas de Sty-DVB sulfonadas, calcinadas e tratadas com KOH em diferentes concentrações.

Amostra	Calcinação (°C)	Concentração KOH (mol.L ⁻¹)	Variáveis Hidrotermais		
			Temperatura (°C)	Meio Reacional	Tempo de Reação (h)
Cap-I1	400	0,35	190	H ₂ O	5
Cap-I2	450	0,70	190	H ₂ O	5
Cap-I3	450	1,40	190	H ₂ O	5
Cap-I4	400	1,40	190	H ₂ O	5

Nota: Cap-I. Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal do sty-dvb sulfonado, calcinado e tratado com KOH em diferentes concentrações.

Fonte: O próprio autor (2014).

3.7.2.6 Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas, Calcinadas e Tratadas com HNO₃

A ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado, calcinado e tratado com HNO₃ envolveu os últimos testes de ativação desse material. Nessa etapa, o Sty-DVB sulfonado foi calcinado à temperatura de 400 °C e logo após tratado com HNO₃, seguindo as especificações descritas no item 3.7.2.1. De acordo com as condições avaliadas, obtiveram-se as amostras Cap-O, descritas no Quadro 12.

Quadro 12- Condições avaliadas na ativação hidrotermal das microesferas de Sty-DVB sulfonadas, calcinadas e tratadas com HNO₃ em diferentes concentrações.

Amostra	Calcinação (°C)	Concentração HNO ₃ (mol.L ⁻¹)	Variáveis Hidrotermais		
			Temperatura (°C)	Meio Reacional	Tempo de Reação (h)
Cap-O1	400	0,35	190	H ₂ O	5
Cap-O2	400	0,70	190	H ₂ O	5
Cap-O3	400	1,40	190	H ₂ O	5

Nota: Cap-O. Carvão Ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado, calcinado e tratado com HNO₃ em diferentes concentrações.

Fonte: O próprio autor (2014).

3.7.3 Ativação Física das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas

Finalizado os testes de ativação HTC do Sty-DVB sulfonado, parte do material carbonizado (Car-01) foi ativado a partir da metodologia clássica de ativação física, permitindo comparar o CAP obtido a partir dessa técnica com aqueles obtidos a partir de ativação HTC. No processo de ativação física, a amostra carbonizada (Car-01) foi ativada a 800 °C (10

$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), sob fluxo ascendente de nitrogênio ($20,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) saturado com vapor d'água por 2 h numa cela de ativação de quartzo. Concluído o aquecimento, a amostra foi resfriada em dissecador para obtenção da perda de massa e análise do rendimento da técnica. Ao final do processo obteve-se a amostra Cap-Af.

3.7.4 Avaliação da Carbonização Hidrotermal no Processo de Ativação das Resinas Residuais de Leito Misto

Na ativação das resinas de leito misto, os materiais foram inicialmente secos a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em estufa de ar circulante durante 2 h para remoção de umidade. Em seguida, as resinas foram pesadas e transferidas para um *Enleymayer*, onde foram mantidas em contato com uma solução ácida ($\text{HCl } 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em um volume igual a 5x a massa da resina e agitação branda por 30 min, condições responsáveis pela remoção de minerais e contaminantes. Após esse período, os materiais foram filtrados em papel filtro, lavados com água destilada até pH superior a 6,0 e novamente secos a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 h. Após essa etapa iniciaram-se os testes de ativação hidrotermal, adotando os mesmos procedimentos descritos no tópico 3.7.2.1, no entanto, fixando a temperatura de calcinação em $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com variação do tempo (30-180 min) e utilizando apenas KOH como agente de ativação. Após os testes obtiveram-se as amostras Cap-M detalhadas no Quadro 13.

Quadro 13- Condições avaliadas na ativação hidrotérmica dos resíduos de resina de leito misto após tratamento com KOH em diferentes concentrações.

Amostra	Calcinação ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Concentração KOH ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Variáveis Hidrotermais		
			Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Meio Reacio- nal	Tempo de Reação (h)
Cap-M1	350/30	0,35	190	H_2O	5
Cap-M2	350/30	0,70	190	H_2O	5
Cap-M3	350/180	0,35	190	H_2O	5
Cap-M4	350/180	0,70	190	H_2O	5
Cap-M5	350/30	1,40	190	H_2O	5
Cap-M6	350/180	1,40	190	H_2O	5

Nota: Cap-M. Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas de leito misto calcinadas após tratamento com KOH em diferentes concentrações.

Fonte: O próprio autor (2014).

3.7.5 Avaliação da Carbonização Hidrotermal no Processo de Ativação das Resinas de Troca Iônica Residuais da Indústria Petroquímica

Na ativação hidrotermal das resinas residuais de troca iônica, inicialmente os materiais foram lavados conforme o item 3.7.4 e separadas por granulometria, fornecendo partículas com diâmetros entre $400\text{-}800 \text{ }\mu\text{m}$. Após lavagem e secagem, os materiais foram calcinados

em duas diferentes temperaturas (400 e 450 °C) durante 30 min. Ao final do processo de calcinação as amostras foram tratadas com KOH, conforme abordado no item 3.7.2.1 e submetidas ao processo de ativação hidrotermal para obtenção do CAP, fornecendo ao final do processo as amostras Cap-P conforme descrito no Quadro 14.

Quadro 14- Condições avaliadas na ativação hidrotérmica dos resíduos de resina de troca iônica da indústria petroquímica após tratamento com KOH.

Amostra	Calcinação (°C)	Concentração KOH (mol.L ⁻¹)	Variáveis Hidrotermais		
			Temperatura (°C)	Meio Reacional	Tempo de Reação (h)
Cap-P1	400	0,35	190	H ₂ O	5
Cap-P2	400	0,70	190	H ₂ O	5
Cap-P3	450	0,35	190	H ₂ O	5
Cap-P4	450	0,70	190	H ₂ O	5

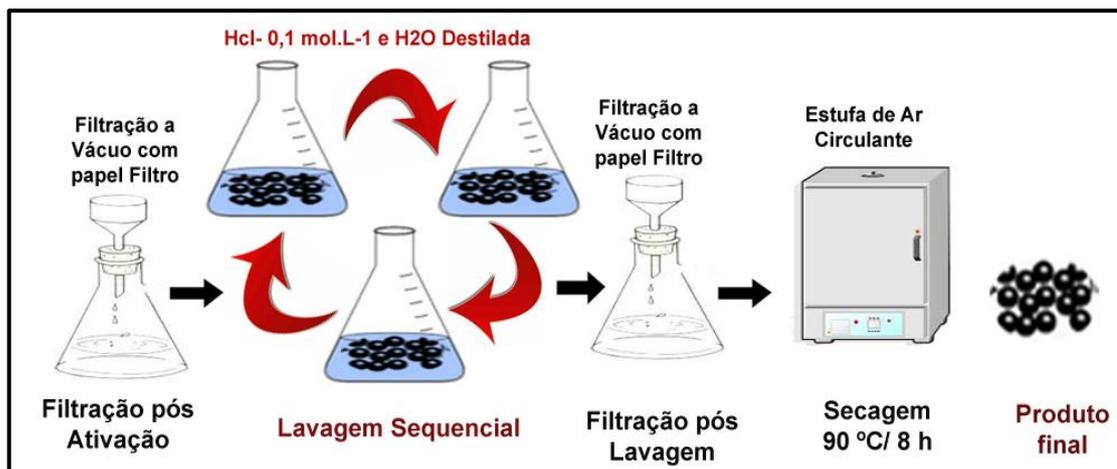
Nota: Cap-P. Carvão Ativado Polimérico Obtido a partir de Ativação Hidrotermal das Resinas Residuais de Troca Iônica da Indústria Petroquímica após Tratamento com KOH em Diferentes Concentrações.

Fonte: O próprio autor (2014).

3.7.6 Lavagem e Neutralização das Amostras após Ativação Hidrotermal

Finalizado os processos de ativação hidrotermal, as amostras ativadas com KOH foram lavadas sequencialmente em solução de ácido clorídrico (0,1 mol.L⁻¹), empregando um volume igual a 3 vezes o volume da solução utilizada no processo de tratamento com agente químico de ativação, para remoção dos resíduos de ativação. A lavagem foi intercalada com a adição de 50,0 mL da solução de HCl com agitação manual e repouso de 20 min em três etapas, até completar-se a adição total de 150,0 mL de solução. Concluído o processo de neutralização e remoção do agente de ativação, as amostras foram lavadas com água destilada até pH neutro e filtradas em sistema a vácuo com papel filtro qualitativo. Logo após, foram secas a 90 °C durante 8 h, resfriadas em dessecador, identificadas e armazenadas até o momento das caracterizações. Para os materiais ativados com HNO₃ realizou-se a lavagem apenas com água destilada até pH superior a 6,0. O processo geral de lavagem e neutralização pode ser sintetizado conforme demonstra a Fig.15.

Figura 15- Esquema representativo para o processo de lavagem e neutralização das amostras após ativação hidrotérmica.



Fonte: O próprio autor (2014).

3.8 Identificação das Amostras Obtidas

A identificação das amostras obtidas em cada etapa da pesquisa, bem como as condições de tratamento estão descritas nos próximos tópicos, conforme procedimento experimental adotado.

3.8.1 Amostras Obtidas no Processo de Sulfonação e Carbonização do Sty-DVB

A partir da modificação do Sty-DVB por sulfonação e o tratamento térmico de carbonização subsequente à calcinação foram obtidas as amostras descritas no Quadro 15.

Quadro 15- Identificação das amostras obtidas a partir da sulfonação e carbonização do Sty-DVB.

Amostra	Descrição
<i>Sul-01</i>	Micropartículas de Sty-DVB (125-250 μm) sulfonadas.
<i>Cal-01</i>	Sul-01 calcinada a 250 $^{\circ}\text{C}$ (10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) por 2 h.
<i>Car-01</i>	Cal-01 carbonizada a 900 (5 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) $^{\circ}\text{C}$ por 3 h sob fluxo de nitrogênio (100 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$).

Fonte: o próprio autor (2014).

3.8.2 Amostras Obtidas na Síntese Hidrotérmica das Microesferas de Carbono à Base de Sty-DVB

Empregando-se diferentes variações do copolímero Sty-DVB e após finalização das sínteses hidrotérmicas, obtiveram-se as amostras conforme detalhado no Quadro 16.

Quadro 16- Identificação das amostras obtidas na síntese hidrotermal das microesferas de carbono à base de Sty-DVB.

Amostra	Identificação
<i>Sin-H1</i>	Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB (125-250 μm) com HNO_3 (pH 3,0), a 180 °C por 2 h
<i>Sin-H2</i>	Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB (125-250 μm) com HNO_3 (pH 3,0), a 180 °C por 4 h.
<i>Sin-H3</i>	Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB (125-250 μm) com HNO_3 (pH 3,0), a 180 °C por 8 h.
<i>Sin-H4</i>	Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB (125-250 μm) com KOH (pH 10,0), a 180 °C por 2 h.
<i>Sin-H5</i>	Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB (125-250 μm) com KOH (1,0 mol.L ⁻¹), a 190 °C por 10 h.
<i>Sin-H6</i>	Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB (125-250 μm) com KOH (1,0 mol.L ⁻¹), a 180 °C por 12 h.
<i>Sin-H7</i>	Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB sulfonado (125- 250 μm) com HNO_3 (3,0 mol.L ⁻¹), a 200 °C por 12 h.
<i>Sin-H8</i>	Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB sulfonado (125- 250 μm) com HNO_3 (pH 3,0), a 210 °C por 12 h.
<i>Sin-H9</i>	Microesferas de carbono sintetizadas a partir de carbonização hidrotermal do Sty-DVB sulfonado (125- 250 μm) com HNO_3 (pH 6,0), a 180 °C por 2 h.
<i>Sin-H10</i>	Microesferas de carbono sintetizadas a partir do Sty-DVB sulfonado (45-90 μm), pré-tratado em estufa (180 °C/2 h) e submetido a HTC com HNO_3 (pH 3,0), a 180 °C por 2 h.

Fonte: O próprio autor (2014).

3.8.3 Amostras Obtidas na Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas, Carbonizadas e Tratadas com KOH e HNO_3

Na ativação HTC do Sty-DVB sulfonado e carbonizado, adotando inicialmente as condições de tratamento com KOH e HNO_3 e posterior ativação hidrotermal, obtiveram-se as amostras de CAP detalhadas no Quadro 17.

Quadro 17- Identificação das amostras obtidas na ativação hidrotérmica do Sty-DVB sulfonado, carbonizado e tratado com KOH e HNO_3 .

Amostra	Identificação
<i>Cap-C1</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01 tratada com KOH (0,35 mol.L ⁻¹).
<i>Cap-C2</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01 tratada com KOH (0,70 mol.L ⁻¹).
<i>Cap-C3</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01 tratada com KOH (1,40 mol.L ⁻¹).
<i>Cap-D1</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01 tratada com HNO_3 (0,35 mol.L ⁻¹).
<i>Cap-D2</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação da amostra Car-01 tratada com HNO_3 (0,70 mol.L ⁻¹).
<i>Cap-D3</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01 tratada com HNO_3 (1,40 mol.L ⁻¹).

Fonte: O próprio autor (2014)

3.8.4 Amostras Obtidas na Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas e Carbonizadas, sem Tratamento Químico

Na última etapa de ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado e carbonizado, adotando as variáveis hidrotermais temperatura (190 °C), tempo de reação (5 h) e pH do meio reacional (2,0; 5,0; 9,0 e 10,0), obtiveram-se as amostras de CAP detalhadas no Quadro 18.

Quadro 18- Identificação das amostras obtidas na ativação hidrotérmica do Sty-DVB sulfonado e carbonizado, sem tratamento químico.

Amostra	Identificação
<i>Cap-K1</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01. Reação hidrotermal realizada com KOH (pH 9,0).
<i>Cap-K2</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação da amostra Car-01. Reação hidrotermal realizada com KOH (pH 10,0).
<i>Cap-N1</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01. Reação hidrotermal realizada com HNO ₃ (pH 5,0).
<i>Cap-N2</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Car-01. Reação hidrotermal realizada com HNO ₃ (pH 2,0).

Fonte: O próprio autor (2014).

3.8.5 Amostras Obtidas na Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas, Calcinadas e Tratadas com KOH e HNO₃

Na ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado e calcinado a 400 °C e 450 °C, adotando o tratamento com KOH e HNO₃ e seguidamente a carbonização hidrotermal, obtiveram-se as amostras de CAP detalhadas no Quadro 19.

Quadro 19- Identificação das amostras obtidas na ativação hidrotérmica do Sty-DVB sulfonado, calcinado e tratado com KOH e HNO₃.

Amostra	Identificação
<i>Cap-I1</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Sul-01 calcinada a 400 °C e tratada com KOH (0,35 mol.L ⁻¹).
<i>Cap-I2</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Sul-01 calcinada a 450 °C e tratada com KOH (0,70 mol.L ⁻¹).
<i>Cap-I3</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Sul-01 calcinada a 450 °C e tratada com KOH (1,40 mol.L ⁻¹).
<i>Cap-I4</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Sul-01 calcinada a 400 °C e tratada com KOH (1,40 mol.L ⁻¹).
<i>Cap-O1</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Sul-01 calcinado a 400 °C e tratada com HNO ₃ (0,35 mol.L ⁻¹).
<i>Cap-O2</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Sul-01 calcinada a 400 °C e tratada com HNO ₃ (0,70 mol.L ⁻¹).
<i>Cap-O3</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal da amostra Sul-01 calcinada a 400 °C e tratada com HNO ₃ (1,40 mol.L ⁻¹).

Fonte: O próprio autor (2014).

3.8.6 Amostra Obtida na Ativação Física das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas

A ativação física com vapor d'água a partir do Sty-DVB sulfonado e carbonizado possibilitou obter a amostra de CAP conforme detalhado no Quadro 20.

Quadro 20- Identificação da amostra obtida na ativação física com vapor d'água do Sty-DVB sulfonado.

Amostra	Identificação
<i>Cap-Af</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação física da amostra Car-01. Ativação realizada sob fluxo ascendente de nitrogênio ($20,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) saturado com vapor d'água.

Fonte: O próprio autor (2014).

3.8.7 Amostras Obtidas na Ativação Hidrotermal das Resinas Residuais de Leito Misto

Adotando as condições de tratamento com agente químico (KOH) e posterior ativação hidrotermal, os testes com as resinas residuais de leito misto forneceram as amostras de CAP detalhadas no Quadro 21.

Quadro 21- Identificação das amostras obtidas na ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto.

Amostra	Identificação
<i>Cap-M1</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto, calcinadas durante 30 min a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e tratada com KOH ($0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
<i>Cap-M2</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto, calcinadas durante 30 min a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e tratada com KOH ($0,70 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
<i>Cap-M3</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto, calcinadas durante 180 min a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e tratada com KOH ($0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
<i>Cap-M4</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto, calcinadas durante 180 min a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e tratada com KOH ($0,70 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
<i>Cap-M5</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto, calcinadas durante 30 min a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e tratada com KOH ($1,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
<i>Cap-M6</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto, calcinadas durante 180 min a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e tratada com KOH ($1,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Fonte: O próprio autor (2014).

3.8.8 Amostras Obtidas na Ativação Hidrotermal das Resinas Residuais de Troca Iônica

Seguindo as condições de tratamento com agente químico (KOH) e as condições hidrotermais, a partir da ativação hidrotermal das resinas residuais de troca iônica da indústria petroquímica obtiveram-se as amostras de CAP detalhadas no Quadro 22.

Quadro 22- Identificação das amostras obtidas a partir da ativação hidrotermal das resinas residuais de troca iônica da indústria petroquímica.

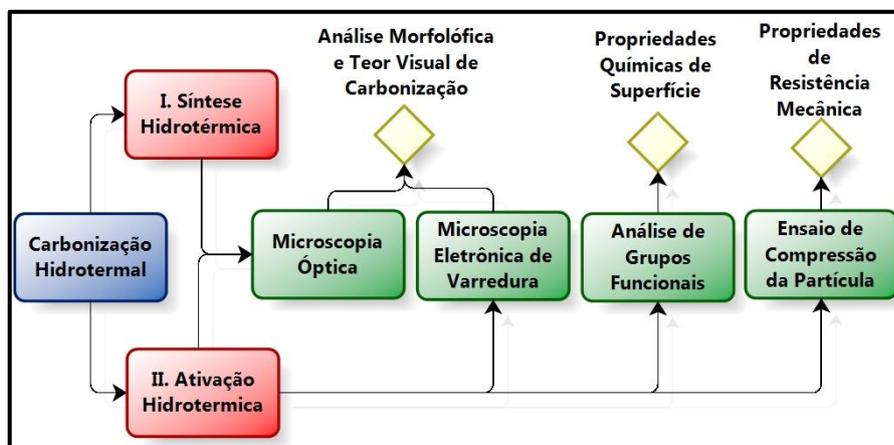
Amostra	Descrição
<i>Cap-P1</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de troca iônica, calcinadas durante 30 min a 400 °C e tratada com KOH (0,35 mol.L ⁻¹).
<i>Cap-P2</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de troca iônica, calcinadas durante 30 min a 400 °C e tratada com KOH (0,70 mol.L ⁻¹).
<i>Cap-P3</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de troca iônica, calcinadas durante 30 min a 450 °C e tratada com KOH (0,35 mol.L ⁻¹).
<i>Cap-P4</i>	Carvão ativado polimérico obtido a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de troca iônica, calcinadas durante 30 min a 450 °C e tratada com KOH (0,70 mol.L ⁻¹).

Fonte: O próprio autor (2014).

3.9 Caracterização das Amostras

Os materiais foram continuamente observados a partir de microscopia óptica, com intuito de atestar a manutenção da morfologia das resinas. Após a síntese das microesferas de carbono à base de Sty-DVB, os materiais desenvolvidos foram caracterizados por meio de microscopia óptica, o que permitiu obter micrografias para se observar os estágios visuais de carbonização, bem como os efeitos ocasionados pela HTC na esfericidade das microesferas. Na segunda etapa da pesquisa, o CAP obtido por meio da ativação hidrotermal foi também caracterizadas quanto à estrutura morfológica através de Microscopia Óptica Digital e Microscopia Eletrônica de Varredura. Além dessas, analisou-se ainda as propriedades químicas superficiais (análise de grupos funcionais) e propriedades de resistência mecânica (ensaio de compressão da partícula). Os métodos empregados para caracterização das amostras obtidas em cada etapa da pesquisa são detalhados nos próximos tópicos e podem ser resumidos de acordo com o fluxograma da Fig. 16.

Figura 16- Metodologias empregadas para caracterização das amostras obtidas nas duas fases da pesquisa.



Fonte: O próprio autor (2014).

3.9.1 Análise Morfológica por Microscopia Óptica

As análises por microscopia óptica foram realizadas com o microscópio óptico (OPTIKA, Mod. T315A) acoplado a uma câmera fotográfica digital (SONY, Mod. Cyber Short). As microesferas pós-tratamento hidrotérmico foram visualizadas a fim de se observar características morfológicas, como esfericidade e integridade física após tratamento hidrotérmico e o teor visual de carbonização para as micropartículas segundo as condições específicas aplicadas durante a síntese hidrotérmica das microesferas de carvão à base de Sty-DVB. Além das análises de microscopia óptica, as amostras CAP obtidas na segunda fase da pesquisa foram também analisadas por microscopia óptica digital. Para essas análises empregou-se um microscópio óptico digital (VHX, Mod. 700-F), disponível no laboratório de microscopia (LIMI-REM- DIFIMI) da Universidade de Ciências Aplicadas Trier, Umwelt- Campus Birkenfeld, Alemanha.

3.9.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, Mod. JSM-6610), localizado no laboratório de microscopia (LIMI- REM- DIFIMI) da Universidade de Ciências Aplicadas Trier, Umwelt- Campus Birkenfeld, Alemanha.

3.9.3 Análise de Grupos Funcionais na Superfície das Micropartículas

A análise de grupos superficiais foi realizada por meio da técnica titulométrica. A metodologia foi desenvolvida por Boehm em 1994, tratando-se de um método baseado na utilização de reações químicas orgânicas para a caracterização dos oxigênios quimiossorvidos na superfície do carvão ativado, tais como grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos (BOEHM, 2002). Os grupos básicos são neutralizados por HCl e os grupos ácidos, carboxílicos, lactônicos e fenólicos, que apresentam acidez maior para os grupos carboxílicos, intermediária para os grupos lactônicos e fraca para os grupos fenólicos, são neutralizados por diferentes bases. De maneira descritiva, grupos carboxílicos são neutralizados por bicarbonato de sódio (NaHCO_3), enquanto o emprego de carbonato de sódio (Na_2CO_3) é capaz de neutralizar grupos carboxílicos e lactônicos e o hidróxido de sódio, por sua vez, neutraliza grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos (BOEHM, 2002; CECHINEL *et al.*, 2014).

Para a determinação dos grupos funcionais, amostras do material analisado foram pesadas (0,20 g), colocadas em contato com 20,0 ml de cada uma das 03 soluções: NaOH (0,10

mol.L⁻¹), Na₂CO₃ (0,10 mol.L⁻¹) e NaHCO₃ (0,10 mol.L⁻¹) e condicionadas em frascos plásticos devidamente fechados com tampas rosqueáveis. As suspensões formadas foram mantidas sob agitação magnética branda por um período de 24 h à temperatura ambiente. Após o período de equilíbrio, os sobrenadantes de cada frasco foram filtrados a vácuo num funil de Büchner com filtro de papel tarja azul. Alíquotas de 5,0 mL do filtrado foram transferidas para Erlenmeyers de 50,0 mL, diluídas em 30,0 mL de água destilada recém-fervida e então tituladas com uma solução 0,10 mol.L⁻¹ de HCl. Todas as soluções empregadas foram padronizadas e recém-preparadas para limitar a quantidade de CO₂ que permeia através garrafas de armazenamento de polietileno, dissolvendo-se nos reagentes.

A quantidade dos grupos superficiais foi avaliada através do número de moles que reagiram com a base durante a fase de mistura (n_{fsc}) calculada a partir da Eq. 4, e os valores expressos em mmol.g⁻¹ (OICKLE *et al.*, 2009). NaOH reage com todos os grupos de superfície, (ácidos carboxílicos/ carboxílos, lactonas/ lactóis e fenóis), e, conseqüentemente, apresenta n_{fsc} que inclui todos estes grupos. Na₂CO₃ reage com os grupos carboxílicos e lactônicos, assim, a diferença entre o n_{fsc} medido com NaOH e o n_{fsc} medido com Na₂CO₃ indica o número de fenóis na superfície. Da mesma forma, uma vez que NaHCO₃ reage somente com grupos carboxílicos, a diferença entre o n_{fsc} medido com essa base e o n_{fsc} medido com NaHCO₃ fornecerá a quantidade de grupos lactônicos. Finalizando, a quantidade de grupos carboxílicos será determinada a partir do n_{fsc} que reagiu com NaHCO₃ (OICKLE *et al.*, 2009; ZAGO, 2010), utilizando-se a Eq. 4. Para soluções em branco, sem material carbonáceo, n_{fsc} deve ser igual a zero, uma vez que não existe qualquer carbono presente e, por conseguinte, não há funcionalidades de superfície de carbono para reagir com a base reação (OICKLE *et al.*, 2009).

$$n_{fsc} = \frac{[B].Vb - [HCl].VHCl \cdot \frac{Vb}{Va}}{m} \quad (4)$$

Onde:

Vb e [B]: Volume e concentração da base mantida em contato com as amostras; **VHCl e [HCl]**: volume total e concentração do ácido adicionado à alíquota da solução reagente durante a titulação; **Va**: Alíquota do filtrado submetida à titulação; **m**: Massa do material sintetizado empregado nas análises.

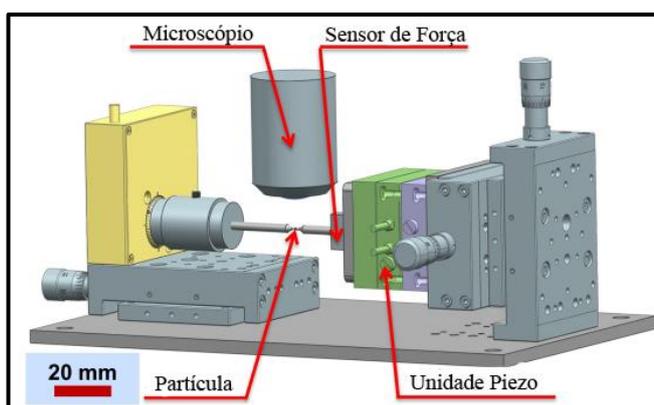
Para efeito comparativo, carvão ativo comercial granular de referência (Cac-Cg) foi triturado manualmente e submetido à análise granulométrica para a obtenção de materiais com tamanho médio entre 0,4-06 mm. Logo após, os materiais obtidos passaram por um tra-

tamento ácido, responsável pela eliminação de componentes minerais, possíveis interferentes para quantificação dos grupos funcionais. Nessa etapa foram mantidos em contato com uma solução ácida (HCl - $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) por 30 min e em seguida, lavados com água destilada até pH neutro e secos em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h.

3.9.4 Ensaio de Compressão da Partícula

O ensaio de compressão da partícula permite observar a carga de compressão suportada pela partícula e as principais interações mecânicas ocorridas na parede do material. As análises foram realizadas em um aparelho configurado com sistema espectral de escaneamento (Leica, Mod. TCS Confocal), localizado no laboratório de *Laserscanning* e Técnicas de Mensuração de Partículas da Universidade de Ciências Aplicadas Trier, Umwelt- Campus Birkenfeld, Alemanha. A configuração do aparelho e seus principais componentes estão representados na Fig. 17.

Figura 17- Componentes presentes na configuração do aparelho utilizado para realização dos testes de partícula.



Fonte: Kozhar *et al.*, (2012)

04

Resultados e Discussões

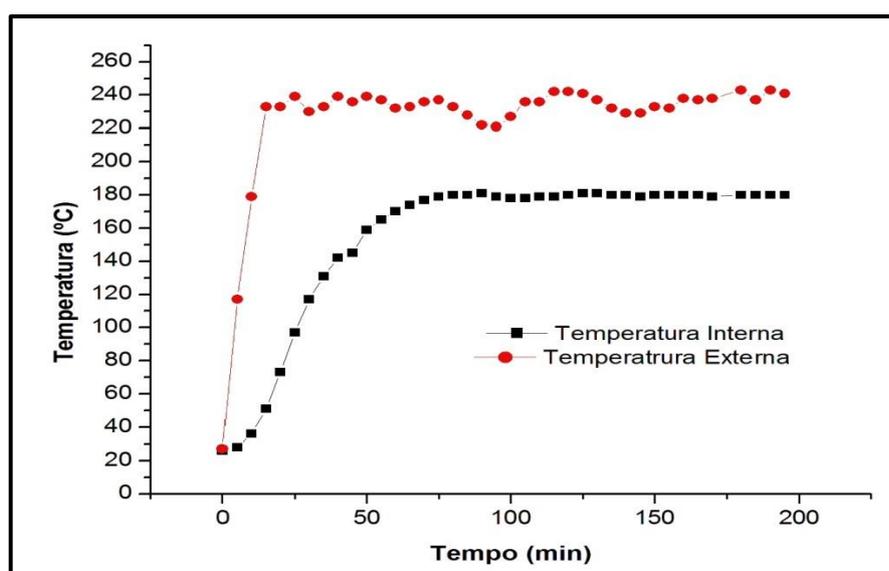
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e observações levantadas no decorrer de cada fase da pesquisa são discutidos individualmente nos próximos tópicos. Inicialmente são abordadas as análises em relação à síntese hidrotermal das microesferas de carbono à base de Sty-DVB, destacando o gradiente de temperatura analisado no sistema reacional de carbonização hidrotermal, as características morfológicas e as modificações sofridas pelo copolímero durante o processo de sulfonação e síntese hidrotermal. Logo após, são abordados os resultados e as discussões levantadas durante a avaliação da carbonização hidrotermal no processo de ativação do carvão polimérico.

4.1 Gradiente de temperatura do reator de carbonização hidrotermal

A partir das variações de temperatura observadas durante os testes de carbonização hidrotermal foi possível plotar a curva de temperatura *versus* tempo (Gráf.1) para a suspensão reacional dentro do reator e superfície externa do reator HTC, possibilitando estabelecer o intervalo de tempo necessário para que o sistema de carbonização hidrotermal atinja a temperatura de trabalho e o equilíbrio térmico interno e externo ao reator. Para determinação do gradiente térmico, considerou-se a temperatura da suspensão, medida internamente no reator em relação ao *Set Point* (temperatura que o sistema de controle do reator tende a alcançar) estabelecido em 235 °C durante 350 min, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Gráfico 1- Perfil térmico para a superfície externa e internamente ao reator de carbonização hidrotermal.



Fonte: O próprio autor (2014).

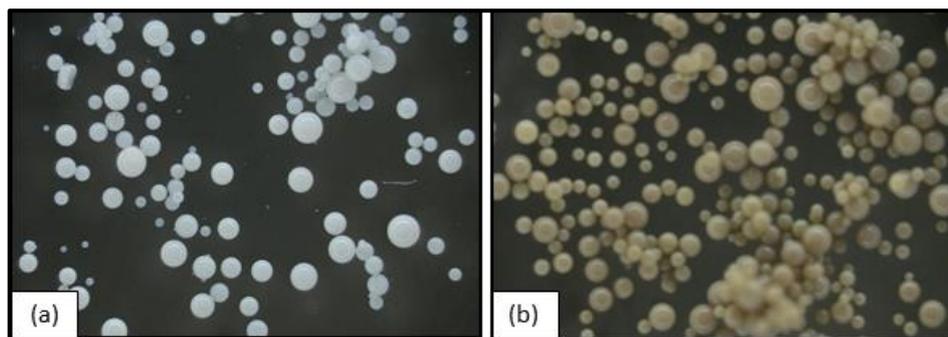
A partir do Graf. 1, é possível observar inicialmente um crescimento na temperatura da superfície externa do reator. Essas modificações ocorrem entre 0 e 15 min até se atingir a temperatura de 233 °C. Por outro lado, internamente ao reator observou-se um crescimento menor da temperatura, sendo necessário aproximadamente 80 minutos para se atingir a temperatura de 180 °C. Internamente ao-reator, o maior avanço térmico ocorreu entre 0 e 40 min, a partir desse período, as variações decresceram para a ordem de 3,5 °C a cada leitura ao passo que anteriormente observou-se uma variação média de 13,3 °C por minuto. Os estágios finais são observados a partir de 80 min, no qual têm-se o equilíbrio e observou-se uma variação em média de 2 °C para mais e 1° C para menos.

A diferença entre a temperatura interna e externa é devido o gradiente térmico. Para que haja um aumento de temperatura da parte interna do reator, é necessário que o calor seja conduzido através da superfície de aço do reator (externa) para a superfície externa do copo de teflon e somente depois para a suspensão reacional. Dessa forma, quando o sistema de aquecimento atinge a temperatura estacionária (*Set Point*), a variação da temperatura interna do reator sofre um decréscimo na linearidade, o que significa que há uma variação de temperatura na suspensão reacional no interior do copo de teflon.

4.2 Modificação do copolímero Sty-DVB por sulfonação

Durante a sulfonação tentou-se preservar a integridade estrutural das micropartículas. Após as diversas etapas de lavagem e posterior secagem, as microesferas apresentaram aspecto visual amarronzado típico de resinas sulfonadas (Fig. 18b). Por meio das imagens de microscopia óptica digital, é possível notar a partir de vários campos de observação que as micropartículas apresentaram-se opacas, com distribuição de tamanho e morfologia semelhante ao polímero não sulfonado (Fig. 18a), indicando que o processo de sulfonação não danificou a integridade estrutural das micropartículas.

Figura 18- Micrografia óptica digital do copolímero Sty-DVB (125-250 μm) antes e após processo de sulfonação: (a) Partículas anteriores à sulfonação e (b) Partículas sulfonadas.



Fonte: O próprio autor (2014)

4.3 Síntese Hidrotérmica das Microesferas de Carbono à base de Sty-DVB Sulfonado e não Sulfonado

As diferentes condições testadas permitiram verificar a partir das amostras obtidas (Tab. 1), as mais adequadas para a segunda fase da pesquisa. Nos parágrafos seguintes, a partir de análises de microscopia óptica, discute-se individualmente a influência ocasionada por cada variável considerada para a síntese hidrotérmica das microesferas de carbono à base de Sty-DVB.

Tabela 1- Identificação das amostras obtidas durante a síntese hidrotérmica das microesferas de carbono à base de Sty-DVB.

Amostra	Propriedade Sty-DVB	Partículas (μm)	Meio Reacional	Concentração/pH	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (h)
<i>Sin-H1</i>	Não Sulfonado	125-250	HNO_3	pH 3,0	180	2
<i>Sin-H2</i>	Não Sulfonado	125-250	HNO_3	pH 3,0	180	4
<i>Sin-H3</i>	Não Sulfonado	125-250	HNO_3	pH 3,0	180	8
<i>Sin-H4</i>	Não Sulfonado	125-250	KOH	pH 10,0	180	20
<i>Sin-H5</i>	Não Sulfonado	125-250	KOH	$1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	190	10
<i>Sin-H6</i>	Não Sulfonado	125-250	KOH	$3,0 \text{ mol.L}^{-1}$	180	12
<i>Sin-H7</i>	Sulfonado	125-250	HNO_3	$3,0 \text{ mol.L}^{-1}$	200	12
<i>Sin-H8</i>	Sulfonado	125-250	HNO_3	pH 3,0	210	12
<i>Sin-H9</i>	Sulfonado	125-250	HNO_3	pH 6,0	200	18
<i>Sin-H10</i>	Sulfonado	45-90	HNO_3	pH 6,0	180	48

Fonte: O próprio autor (2014).

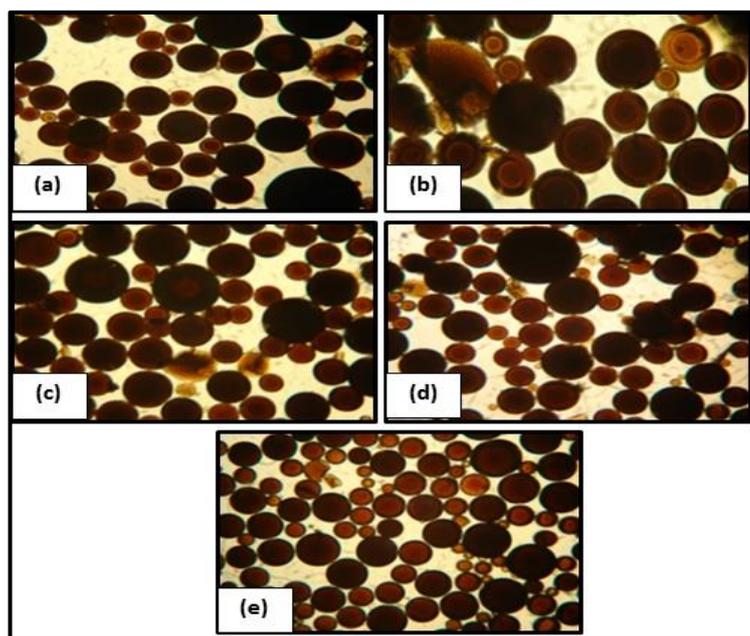
4.3.1 Caracterização das Micropartículas por Microscopia Óptica

A modificação estrutural sofrida pelo Sty-DVB durante as sínteses hidrotérmicas das microesferas de carbono foi observada, em uma primeira avaliação, pelo aspecto óptico das pérolas. Dessa forma, as análises de microscopia óptica foram empregadas para avaliar visualmente o grau de carbonização das microesferas e a manutenção da estrutura esférica.

4.3.1.1 Micrografias das Micropartículas após Síntese Hidrotermal

Os cinco experimentos iniciais (Sin-H1; Sin-H2; Sin-H3; Sin-H4 e Sin-H5) mantiveram a integridade estrutural, revelando que as condições tratadas não levaram ao rompimento das micropartículas. No entanto, observou-se que as pérolas mantiveram o mesmo padrão de coloração amarronzada semelhante ao material de origem, conforme demonstram as micrografias da Fig. 19. Essas características demonstraram a ineficiência dos tratamentos para a completa carbonização das micropartículas, e dessa forma, as condições avaliadas não foram eficientes para a obtenção de materiais hidrotermais a partir do copolímero Sty-DVB sulfonado.

Figura 19- Micrografia óptica obtida a partir dos cinco experimentos iniciais de síntese hidrotérmica com aumento de 75x: (a) Sin-H1; (b) Sin-H2; (c) Sin-H3; (d) Sin-H4 e (e) Sin-H5.



Fonte: O próprio autor (2014).

Os demais experimentos resultaram na modificação morfológica das micropartículas e de maneira semelhante no padrão visual. A amostra Sin-H6 apresentou um padrão diferenciado das pérolas, exibido pequenos anéis enegrecidos à sua volta sugerindo estágio de carbo-

nização. No entanto, imagens de microscopia óptica digital não revelaram nenhuma superfície negra, além de destacar a fragmentação de algumas partículas na Fig. 20.

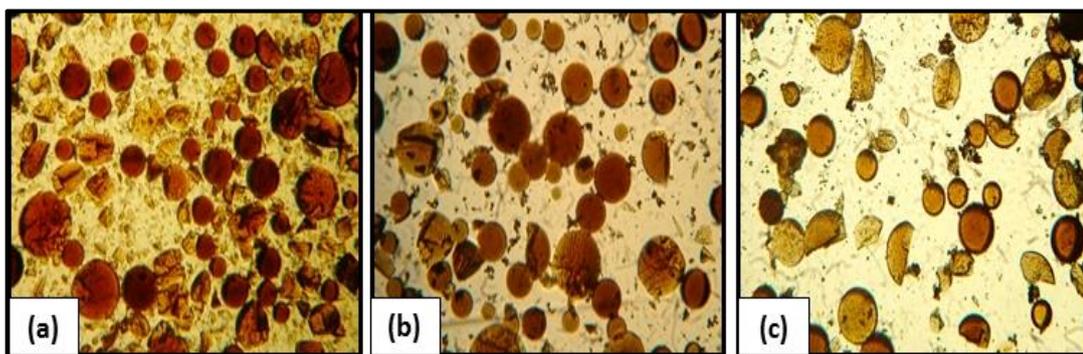
Figura 20- Micrografia óptica digital do experimento Sin-H6 com aumento de 100x detalhando a fragmentação das partículas na forma de semiesfera e quarto de esfera.



Fonte: O próprio autor (2014).

As amostras Sin-H7 (Fig. 21a); Sin-H8 (Fig. 21b) e Sin-H9 (Fig. 21c) exibiram altos índices de ruptura das micropartículas, tendo o primeiro demonstrado a desintegração total de uma grande quantidade. Esses dados revelam a ineficiência e as condições inadequadas nesses experimentos para a carbonização hidrotérmal do Sty-DVB devido à ruptura das micropartículas.

Figura 21- Micrografia óptica para amostras após síntese hidrotérmal com aumento de 75x: (a) Sin-H7; (b) Sin-H8 e (c) Sin-H9.

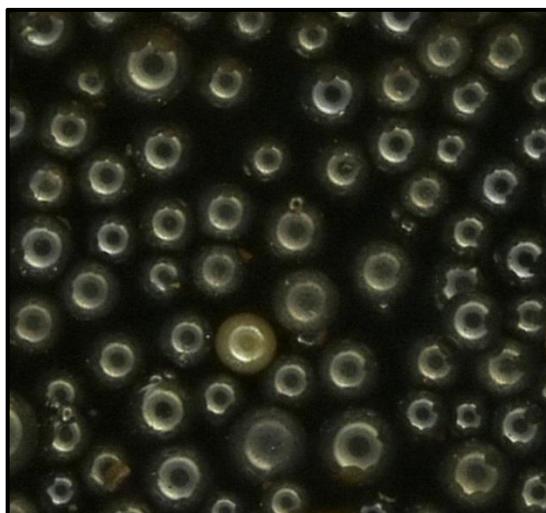


Fonte: O próprio autor (2014).

Diferente dos resultados observados nas demais amostras, as condições testadas em Sin-H10 permitiram obter partículas inteiras, mantendo assim a morfologia das micropartículas, a maior homogeneidade no estágio de carbonização com modificação da coloração amare-

lada de grande parte das partículas, para uma coloração mais enegrecida, como se observa na Fig. 22.

Figura 22- Micrografia óptica digital obtida a partir da amostra Sin-H10 com aumento de 75x.



Fonte: O próprio autor (2014).

4.3.1.2 Influência da Propriedade do Material Precursor

As análises das propriedades do material precursor consideraram as características das micropartículas sulfonadas e não sulfonadas, o tamanho e o pré-tratamento. Entre as condições avaliadas, os experimentos com micropartículas sulfonadas apresentaram os melhores resultados nos indícios de carbonização. Esses parâmetros apresentam relação com o grupo sulfônico na superfície das micropartículas, tornando-as hidrofílicas e facilmente dispersáveis em água, o que não ocorre com as micropartículas não sulfonadas que apresentam propriedades hidrofóbicas e dificulta a interação entre o material precursor e o meio reacional no reator. Esse fator torna ainda mais relevante o objeto do estudo em desenvolvimento, considerando o fato das Resinas Sty-DVB sulfonadas caracterizarem-se justamente como os resíduos de troca iônica, realçando o emprego de resíduos poliméricos como propõe a pesquisa.

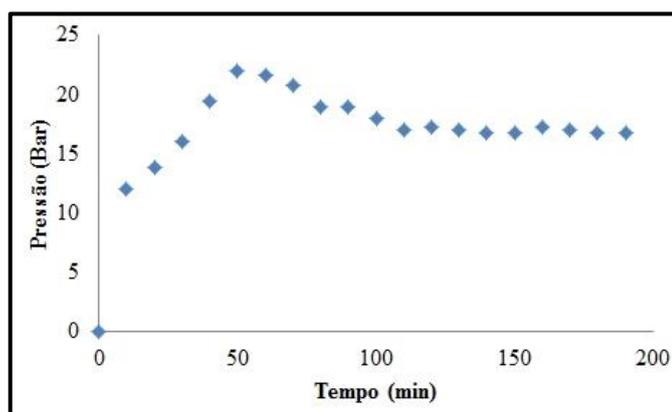
Em escala micrométrica, as partículas com diâmetros entre 45 e 90 μm sulfonadas apresentaram melhores resultados. O tratamento hidrotermal em HNO_3 (pH 6,0) a 180 °C durante 48 h com essas partículas sulfonadas e tratadas em estufa durante 2 h a 180 °C, forneceu um material com coloração enegrecida de grande parte das pérolas, além de manterem a integridade morfológica. Essa análise permitiu verificar a necessidade de submeter as partículas a um pré-tratamento antes da carbonização hidrotermal, além disso, constatou-se que suas dimensões e a sulfonação determinam a natureza das reações HTC, bem como o gradiente térmico e o meio reacional.

4.3.1.3 Influência do Meio Reacional na Reação Hidrotermal das Micropartículas

O meio reacional é um fator determinante na HTC, uma vez que o material final dependerá da reação entre esse meio e o precursor no reator, determinando a natureza do produto e suas distribuições morfológicas. Embora grande parte dos estudos tenham mensurado o efeito do meio reacional e as reações sucessivas no reator HTC, as influências desses fatores e as reações subsequentes são ainda em grande parte desconhecidas, devido às propriedades individuais de cada material, o que torna necessário a análise de diferentes meios reacionais. Entre os meios testados, os melhores resultados foram observados nas amostras tratadas com pH 6,0, no qual se notou a manutenção da forma íntegra das pérolas, sem seu rompimento, com o estágio inicial da carbonização. Os melhores resultados para essas condições de pH concordam com os relatos da literatura que relatam os meios reacionais nos processos hidrotermais fundamentados em um pH ácido, com intervalos de 3,0 a 6,0 (BENDEN, 2007; FUNKE, 2012).

Entre todas as condições testadas, os resultados mais insatisfatórios foram observados na amostra Sin-H7, caracterizada pela desestruturação da integridade esférica drasticamente afetada, o que pode ser explicado pelo poder oxidante do meio reacional com ácido nítrico ($3,0 \text{ mol.L}^{-1}$) e, conseqüentemente, o choque osmótico durante as reações hidrotermais no reator. O tratamento com hidróxido de potássio $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (Sin-H6) também levou a desestruturação morfológica de grande parte das pérolas do copolímero, muito embora em menor extensão ao que se observou no tratamento com o ácido nítrico. Semelhantemente, nesse meio também se tem uma alta concentração, o que conseqüentemente levou à ruptura das pérolas e desestruturação morfológica.

A amostra Sin-H7 também apresentou comportamento atípico da pressão da reação em comparação com todas as outras amostras obtidas durante a síntese hidrotermal, nos quais o aumento da pressão ocorreu de forma contínua até se manter estável e posteriormente atingir o equilíbrio, caracterizando assim dois intervalos, o que não ocorreu com a amostra Sin-H7, na qual perceberam-se quatro estágios de pressão em função do tempo: : aumento, ponto máximo, queda e equilíbrio, como demonstrado no Graf. 2

Gráfico 2- Variações da pressão observada durante a carbonização hidrotermal da amostra Sin-H7.

Fonte: O próprio autor (2014).

Analisando o Graf. 2 é possível observar que o maior pico de pressão ocorre em 50 min, tempo necessário para que se iniciem as reações hidrotermais, como demonstrado no item 4.1. A partir desse momento, a pressão sofre um decréscimo até 110 min e posteriormente equilibra-se até o tempo total da reação. Pode-se observar um alto índice de desintegração das micropartículas verificadas nas condições desse experimento. Assim, a maior pressão ocorre onde existe maior interação entre o material precursor e a solução de ácido nítrico. A partir do momento que o choque entre as micropartículas e as moléculas da solução se torna mais intensa ocorre o rompimento, as micropartículas entram em colapso levando à desintegração de sua grande parte. Consequentemente, a pressão diminui e mantém-se o equilíbrio até a finalização do experimento.

As demais amostras tratadas em meio alcalino $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (Sin-H4), pH 10,0 (Sin-H5) e aqueles tratados com ácido nítrico a pH 3,0 (Sin-H1; Sin-H2 e Sin-H3) mantiveram a esfericidade das pérolas, não apresentando modificações no padrão morfológico. No entanto, foram insuficientes para carbonização. Essas análises sugerem que quanto mais o meio reacional estiver próximo da neutralidade, melhores os resultados, e que meios altamente ácidos e cáusticos são desfavoráveis para a carbonização hidrotermal do copolímero Sty-DVB sulfonado e não sulfonado, mesmo que esse ainda apresente-se como um material complexo e reticulado, sendo, portanto, difícil a quebra das ligações por intermédio da HTC.

4.3.1.4 Influência da Temperatura e do Tempo de Residência

Na carbonização hidrotermal, a temperatura é o principal fator para o resultado e as propriedades do material final, assim, semelhante ao que ocorre com outras reações nas quais a temperatura desempenha papel fundamental, a HTC é fortemente influenciada por um au-

mento da temperatura. Por outro lado, embora a variação de tempo seja um fator pertinente ao produto final da HTC, o efeito ocasionado por essa variável é menor (FUNKE, 2012; INOUE; UNO; MINOWA, 2008). Entre os experimentos realizados, verificou-se que temperaturas superiores a 200 °C tendem a levar a uma maior ruptura das pérolas do copolímero, afetando toda a estrutura morfológica. Durante as análises, inicialmente atribui-se a desestruturação das micropartículas ao poder oxidante e cáustico dos meios reacionais com concentrações elevadas desses reagentes, contudo, amostras tratadas em meios semelhantes apresentaram diferenças profundas na integridade morfológica quando se alterou a temperatura. Em uma análise geral, todos os experimentos testados em condições de temperatura superiores a 200 °C (Sin-H7; Sin-H8 e Sin-H9) apresentaram perda da integridade morfológica das perolas de Sty-DVB sulfonado, independente do tempo testado no reator.

As temperaturas menores na reação de HTC têm sido citadas na literatura como uma condição importante na produção de carvão ativado com propriedades estruturais melhores que em temperaturas mais altas. Falco *et al.*, (2013) por exemplo, observou que no desenvolvimento de CA a partir da HTC, a utilização de temperaturas mais elevadas leva a uma diminuição da porosidade, enquanto, materiais sintetizados em temperaturas mais baixas conduzem a produtos finais com maior teor de poros (FALCO *et al.*, 2013). Li; Li; Liu (2011) trabalhando na síntese hidrotermal, caracterização e ativação de esferas de carbonos derivadas da glucose também obtiveram os melhores resultados em temperaturas menores, entre 180 °C e 190 °C. Embora, todos esses materiais apresentem um estrutura polimérica diferenciada e menos reticulada que o Sty-DVB em estudo, são fundamentos importantes por relacionarem carbonização hidrotermal e carvão ativado. O intervalo de tempo por outro lado, não forneceu resultados divergentes e decisivos como a temperatura de trabalho. Ficou evidenciado, no entanto, que a carbonização hidrotermal do copolímero Sty-DVB deve ser realizada em temperaturas inferiores a 200 °C.

4.4 Avaliação da Carbonização Hidrotermal no Processo de Ativação

A utilização da carbonização hidrotermal, exclusivamente na etapa de ativação para obtenção do carvão ativado polimérico, foi realizada após uma série de processos de tratamento, envolvendo modificações térmicas dos precursores e tratamento com reagentes químicos de ativação. Dessa forma, os resultados foram organizados segundo as observações feitas durante a execução dos métodos de tratamento para obtenção do CAP a partir de cada precursor. Inicialmente são apresentados os resultados e discussões obtidos durante a avaliação da

carbonização hidrotermal como processo de ativação do copolímero Sty-DVB sulfonado, e logo em seguida, discutem-se as questões observadas a partir da ativação dos resíduos de resina de leite misto e resíduos da indústria petroquímica.

4.4.1 Avaliação da Perda de Massa do Sty-DVB Sulfonado Durante a Carbonização

Antes de serem submetidas à ativação hidrotermal direta, as partículas do copolímero Sty-DVB sulfonadas foram calcinadas a 250 °C e, logo após, carbonizadas a 900 °C, permitindo avaliar a perda de massa após o tratamento térmico, conforme demonstrado na Tab. 2.

Tabela 2- Perda de massa verificada nas amostras de Sty-DVB sulfonado após tratamento térmico.

Amostra	Tratamento	Temperatura (°C)	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda de Massa (%)
<i>Cal-01</i>	Calцинаção	250	5,05	2,12	6,09
<i>Cap-01</i>	Carbonização	900	2,12	0,81	61,62
<i>Total</i>					67,71

Fonte: O próprio autor (2014).

O tratamento térmico completo levou a uma perda total de 67,71 % da massa original do copolímero, um valor esperado, considerando os efeitos da temperatura de carbonização na estrutura polimérica do material. Análises morfológicas demonstraram que o aquecimento a 250 °C modificou a coloração das partículas para marrom escuro e o tratamento a 900 °C levou a uma coloração enegrecida e brilhante. Observando diferentes campos do material também se verificou a manutenção da estrutura esférica das pérolas e a contração na dimensão das mesmas. Para Oliveira (2007), essa contração das partículas sugere que ocorreu uma reestruturação morfológica de toda a cadeia interna do polímero devido às reações de ciclização e à saída de grupos sulfônicos levando a uma reestruturação do material carbonizado.

4.4.2 Ativação Hidrotérmica das Microesferas de Sty-DVB Sulfonadas

A ativação hidrotermal das microesferas de Sty-DVB sulfonadas e submetidas a diferentes condições de tratamento térmico antes do tratamento hidrotermal compreendeu as primeiras análises para avaliação da HTC como processo de ativação. A partir desse precursor, as diversas metodologias aplicadas para obtenção do CAP permitiram obter diferentes amostras, conforme identificadas na Tab. 3.

Tabela 3- Amostras de CAP obtidas a partir da ativação hidrotermal das microsferas de Sty-DVB sulfonadas.

Amostra	Concentração KOH (mol.L ⁻¹)		Variáveis Hidrotermais		
			Temperatura (°C)	Meio Reacional	Tempo de Reação (h)
Cap-C1	0,35		190	H ₂ O	5
Cap-C2	0,70		190	H ₂ O	5
Cap-C3	1,40		190	H ₂ O	5
Amostra	Concentração HNO ₃ (mol.L ⁻¹)		Variáveis Hidrotermais		
			Temperatura (°C)	Meio Reacional	Tempo de Reação (h)
Cap-D1	0,35		190	H ₂ O	5
Cap-D2	0,70		190	H ₂ O	5
Cap-D3	1,40		190	H ₂ O	5
Amostra	Controle do pH	pH	Variáveis Hidrotermais		
			Temperatura (°C)	Meio Reacional	Tempo de Reação (h)
Cap-K1	KOH	9.0	150	H ₂ O	5
Cap-K2	KOH	10.0	190	H ₂ O	5
Cap-N1	HNO ₃	5.0	190	H ₂ O	5
Cap-N2	HNO ₃	2.0	190	H ₂ O	5
Amostra	Calcinação (°C)	Concentração KOH (mol.L ⁻¹)	Variáveis Hidrotermais		
			Temperatura (°C)	Meio Reacional	Tempo de Reação (h)
Cap-I1	400	0,35	190	H ₂ O	5
Cap-I2	450	0,70	190	H ₂ O	5
Cap-I3	450	1,40	190	H ₂ O	5
Cap-I4	400	1,40	190	H ₂ O	5
Amostra	Calcinação (°C)	Concentração HNO ₃ (mol.L ⁻¹)	Variáveis Hidrotermais		
			Temperatura (°C)	Meio Reacional	Tempo de Reação (h)
Cap-O1	400	0,35	190	H ₂ O	5
Cap-O2	400	0,70	190	H ₂ O	5
Cap-O3	400	1,40	190	H ₂ O	5

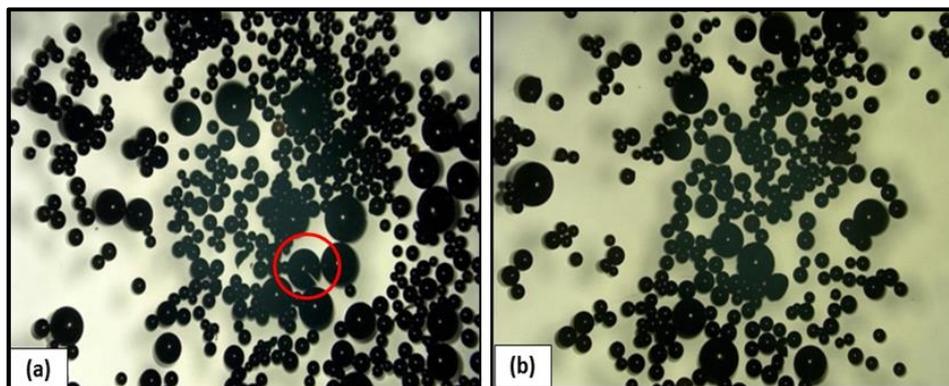
Fonte: O próprio autor (2014).

4.4.2.1 Análise Morfológica por Microscopia Óptica Digital

Partículas carbonizadas e tratadas com HNO₃ (Cap-D), assim como os materiais calcinados e também tratados com HNO₃ (Cap-O) anterior à ativação hidrotermal, apresentaram modificação da coloração de algumas partículas, perdendo a tonalidade enegrecida e tornando-se alaranjadas. Esse efeito foi mais intenso após o tratamento químico e foi verificado em todas as amostras, no entanto, após ativação hidrotermal observou-se uma menor intensidade de partículas alaranjadas. As análises de microscopia óptica digital também revelaram que após ativação hidrotermal, as partículas com menores dimensões apresentaram uma quantidade

de menor de esferas fragmentadas em relação às partículas maiores, nas quais se observou fragmentação e formação de fendas na superfície, como é destacado na Fig. 23a. Esses efeitos também foram observados nas partículas ativadas diretamente com ácido nítrico (Cap-N1 e Cap-N2) sem tratamento químico. No entanto, nessas últimas observou-se maior homogeneidade na manutenção da estrutura esférica, mesmo para as partículas ativadas hidrotermicamente em pH 2,0 (Cap-N2), como se observa na Fig.23b.

Figura 23- Micrografia óptica digital para amostras de CAP após ativação hidrotermal com HNO₃ aumentadas em 75x: (a) Cap-D3, destacando partícula fragmentada e com formação de fendas e (b) Cap-N2.



Fonte: O próprio autor (2014).

Amostras calcinadas e tratadas com KOH e HNO₃ anterior à ativação (Cap-I e Cap-C), assim como as amostras carbonizadas e submetidas à ativação HTC em diferente pH alcalino (Cap-K) apresentaram resultados semelhantes às amostras tratadas com HNO₃ no que tange à manutenção da estrutura esférica. No entanto, a amostra Cap-I3 demonstrou uma maior intensidade de ruptura de algumas pérolas, como pode ser observado na Fig. 24a, enquanto na amostra Cap-C3 (Fig.24b) se evidenciou uma contração mais acentuada das partículas. Para todos os experimentos, observou-se brilho perolado das partículas e manutenção da coloração enegrecida, semelhante ao que ocorreu com as partículas tratadas com HNO₃, também se constatou contração do tamanho das pérolas. Em uma análise geral, independente da concentração do agente químico de tratamento, não foi possível estabelecer uma comparação entre essa variável e as modificações ocorridas da estrutura morfológica das micropartículas, tendo as características visuais das amostras se mantido em todas as análises de ativação hidrotermal, conforme se observa na Fig. 24.

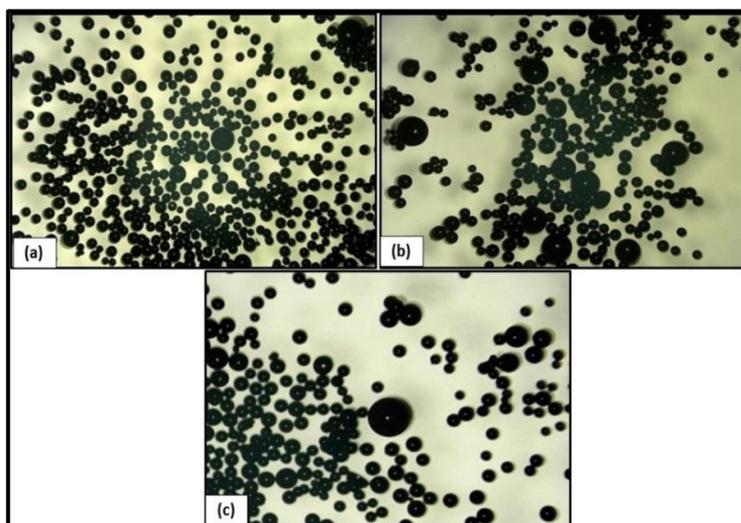
Figura 24- Micrografia óptica digital para amostras de CAP após ativação hidrotermal com KOH aumentadas em 75x: (a) Cap-I3, destacando das partículas fragmentadas; (b) Cap-C3 e (c) Cap-K2.



Fonte: O próprio autor (2014).

Os diferentes padrões visuais verificados a partir de microscopia óptica digital das amostras ativadas hidrotermicamente, permitiram constatar que as concentrações de KOH e HNO₃ dos meios reacionais empregados no tratamento foram incapazes de levar a uma desestruturação intensa na morfologia das partículas, as quais demonstraram similaridade com aquelas obtidas por meio de ativação física com vapor d'água (Fig. 25a), assim como contração do tamanho das mesmas, como pode ser comparado na Fig. 25. Esse efeito de contração das partículas também foi observado em trabalho publicado por Oliveira; Rabelo e Rangel, (2005), que discutiram sobre o monitoramento do processo de preparação de carvão ativado polimérico esférico, a partir do copolímero Sty-DVB sulfonado.

Figura 25- Micrografia óptica digital das amostras de CAP com aumento de 100x: (a) Cap-Af, (b) Cap-N2 e (c) Cap-K2.



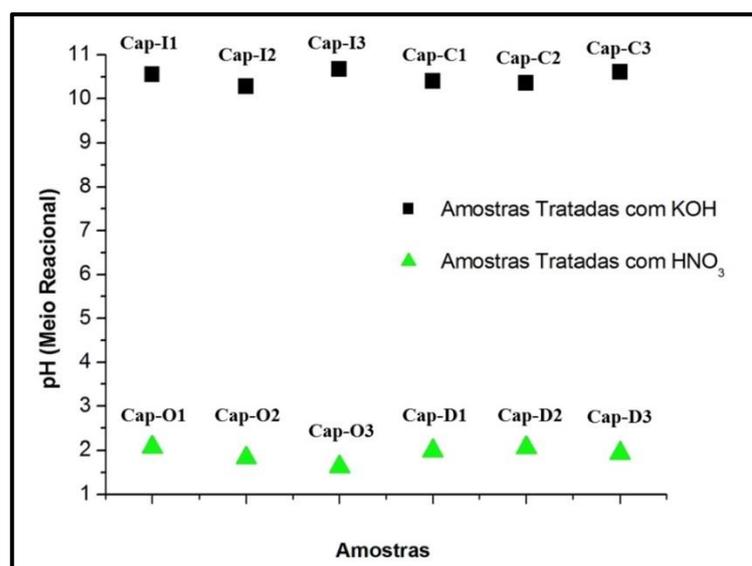
Fonte: O próprio autor (2014).

4.4.2.2 Influência do Meio Reacional de Tratamento na Morfologia do CAP

Entre as variáveis envolvidas no tratamento hidrotermal do Sty-DVB, o meio reacional desempenha papel fundamental para manutenção da estrutura morfológica das partículas,

o que foi observado durante a síntese hidrotérmica. Como demonstrado na primeira fase da pesquisa, o tratamento hidrotérmico do copolímero em meios reacionais com concentrações elevadas, tende a levar a uma desestruturação da morfologia esférica das partículas, podendo chegar até à desintegração total das partículas, como ocorreu com o experimento Sin-H7. Variação de pH dos experimentos antes da ativação hidrotérmica, demonstraram meios reacionais com um pH médio de 10,5, para amostras tratadas com KOH, e pH 1,92, para amostras tratadas com HNO₃, como é possível observar no Gráf. 3. No entanto, para esses experimentos não foram observados índices elevados de ruptura das partículas como ocorreu durante as sínteses hidrotérmicas. Essas análises sugerem que o tratamento térmico, responsável pela eliminação da água intersticial e pela decomposição dos grupos sulfônicos desempenha papel fundamental para que as partículas suportem o tratamento hidrotérmico sem fragmentarem-se. Somando-se a essa análise tem-se o fato que as ativações hidrotérmicas foram realizadas em temperaturas inferiores àquelas testadas durante a síntese hidrotérmica, com uma demanda de tempo também inferior. Esses dados permitem mais uma vez constatar que não somente o meio reacional, mas a temperatura e o tempo de trabalho são variáveis imprescindíveis para o tratamento de carbonização hidrotérmica do copolímero Sty-DVB.

Gráfico 3- Análise potenciométrica dos meios reacionais empregados na ativação hidrotérmica.



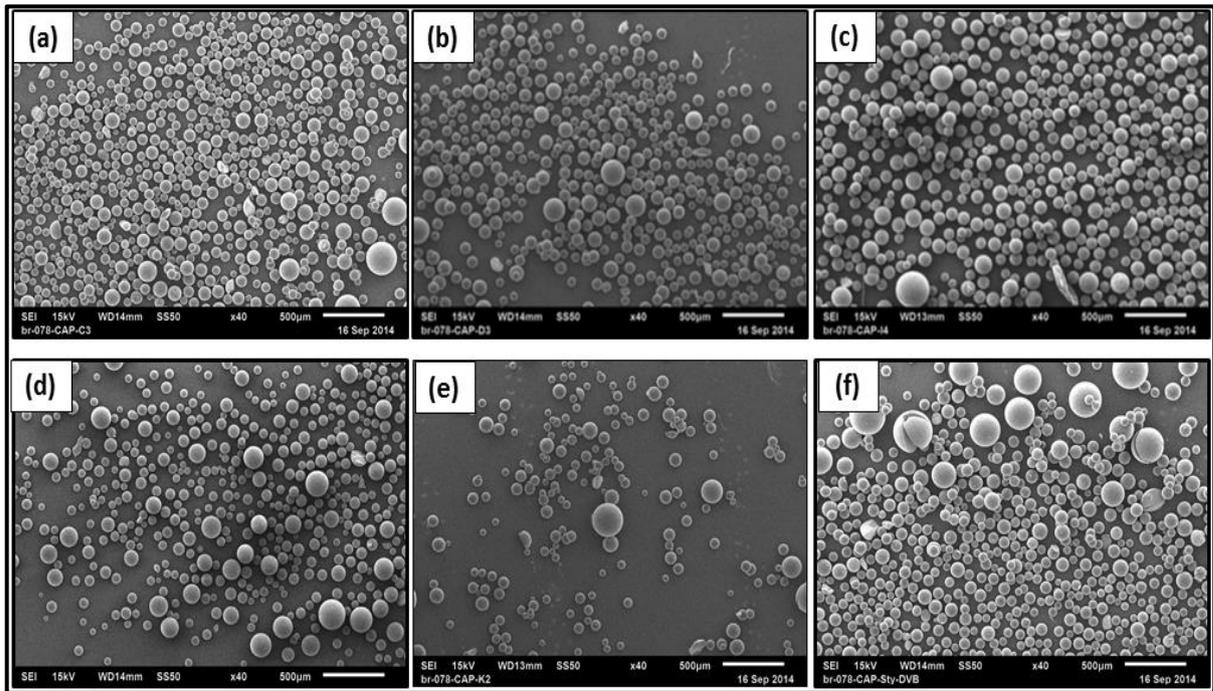
Fonte: O próprio autor (2014).

4.4.2.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

Análises de microscopia eletrônica varredura demonstraram que as estratégias experimentais adotadas conduziram à formação de CAP com boas características estruturais, apre-

sentando morfologia esférica e regular, como se observa na Fig. 26. Em uma análise geral, as amostras de CAP obtido a partir de ativação hidrotermal apresentaram grande parte das partículas sem fragmentação, prevalecendo as propriedades estruturais observadas após o tratamento térmico e químico das amostras. Comparadas à amostra Cap-Af (Fig. 26f), verificou-se que as partículas ativadas hidrotermicamente apresentaram textura e forma semelhante às do CAP obtido a partir de ativação física.

Figura 26- Micrografia eletrônica de varredura para amostras de carvão ativado polimérico com ampliação de 40x: (a) Cap-C3; (b) Cap-D3; (c) Cap-I4; (d) Cap-O3; (e) Cap-K2 e (f) Cap-Af.

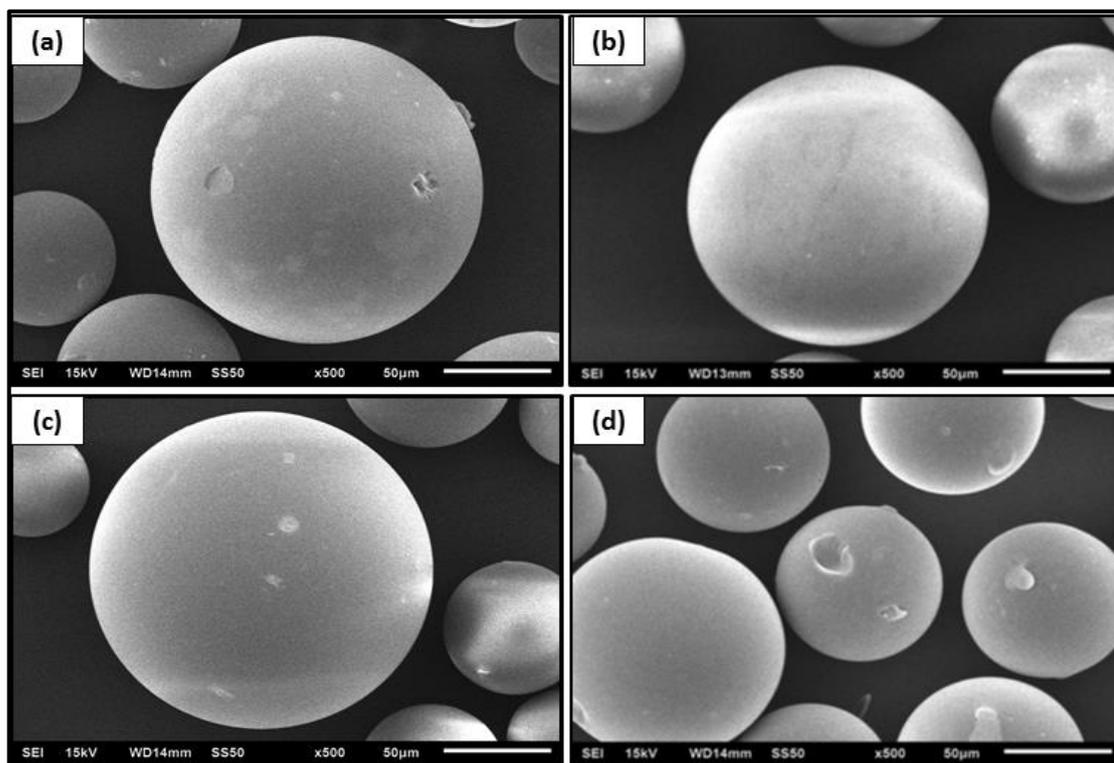


Fonte: O próprio autor (2014).

Imagens mais detalhadas demonstraram a formação de pequenas escavações na superfície das partículas, sendo algumas caracterizando os chamados poros abertos, por apresentarem buracos em conexão com a superfície externa do material (GREGG; SING, 1991). Esse efeito foi observado com mais intensidade nas amostras carbonizadas e ativadas hidrotermicamente após tratamento químico com KOH (Fig.27a), e menos intenso na amostra apenas calcinada e ativada, adotando a mesma metodologia de tratamento químico (Fig.27b). No entanto, as maiores escavações foram verificadas no CAP obtido a partir de ativação física, como se observa na Fig. 27d. Analisando a profundidade das escavações, é possível observar uma relação com o tratamento térmico aos quais os materiais foram submetidos antes da ativação hidrotermal, nos quais observou-se que as partículas calcinadas a 400 °C apresentaram escavações mais superficiais que aquelas carbonizadas a 900 °C, que por sua vez, demonstraram menores profundidades que aquelas ativadas a 800 °C. Essas particularidades são devido

às altas temperaturas de tratamento, responsáveis pelas saídas de gases do interior das partículas carbonizadas e ativadas, favorecendo a formação das escavações. Analisando essas características, o agente de tratamento químico também possibilitou verificar diferenças na superfície das partículas calcinadas em uma mesma temperatura. Apesar desse comportamento, o CAP obtido a partir das amostras calcinadas a 400 °C e tratadas com HNO₃ exibiram escavações mais aparentes que aquelas tratadas com KOH, como se observa na Fig. 27c.

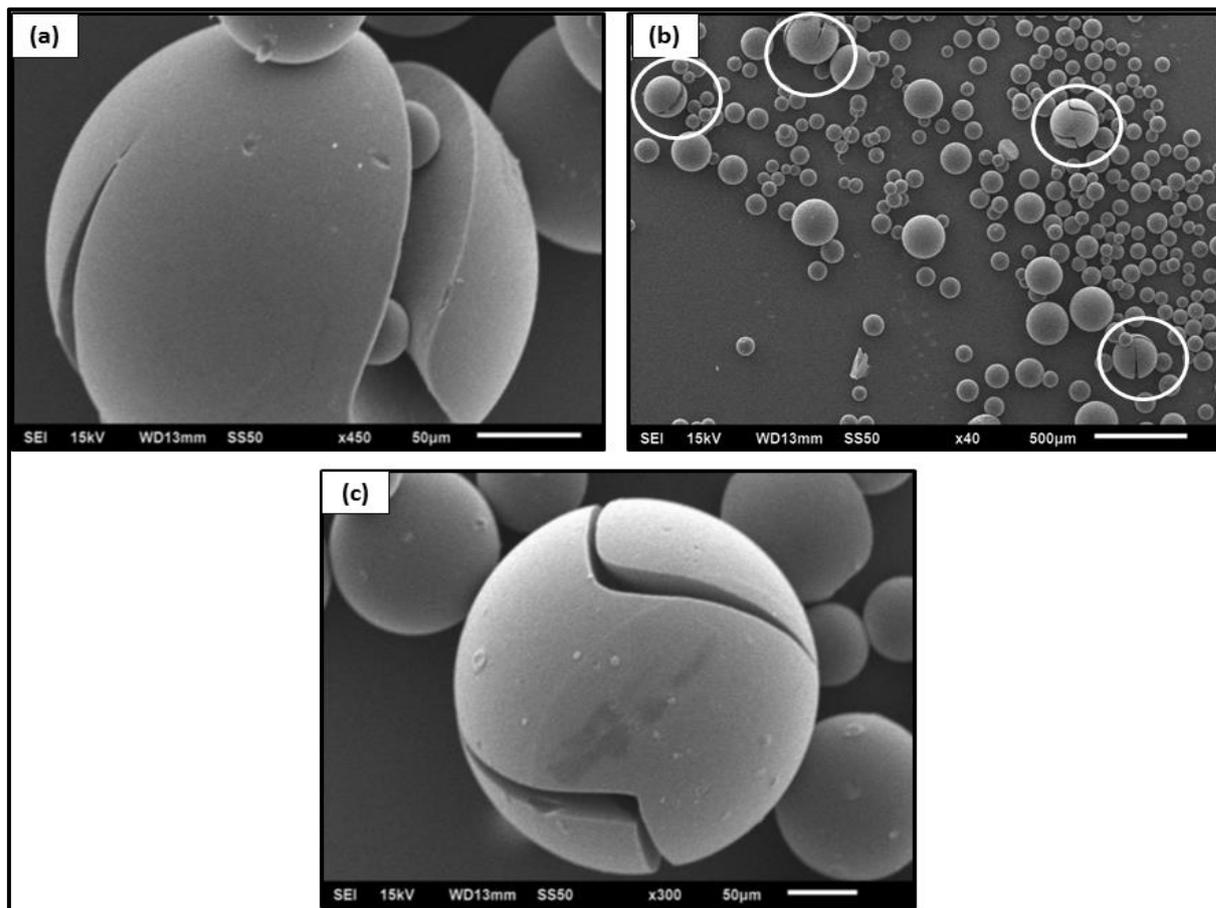
Figura 27- Micrografia eletrônica de varredura para as amostras de carvão ativado polimérico com ampliação de 500x: (a) Cap-C3; (b) Cap-I4; (c) Cap-O3 e (d) Cap-Af.



Fonte: O próprio autor (2014).

Algumas amostras apresentaram como característica principal, a formação de fendas profundas distribuídas ao longo de algumas partículas. Esse efeito foi marcante em amostras carbonizadas e ativadas hidrotermicamente sem tratamento químico. Dentre esses, Cap-K2 apresentou as fendas mais profundas na superfície (Fig. 28a), enquanto na amostra Cap-N2 evidenciou-se o maior teor de partículas com fendas (Fig. 28b), tendo algumas, apresentado simultaneamente fendas duplas na mesma partícula, como se observa na Fig. 27c. A presença de fendas na superfície das partículas também foi marcante na amostra de CAP obtido a partir de ativação física, o que indica que o tratamento térmico de carbonização desempenha papel fundamental na manutenção e deformação das partículas, já que esse mesmo efeito não foi observado nos materiais apenas calcinados.

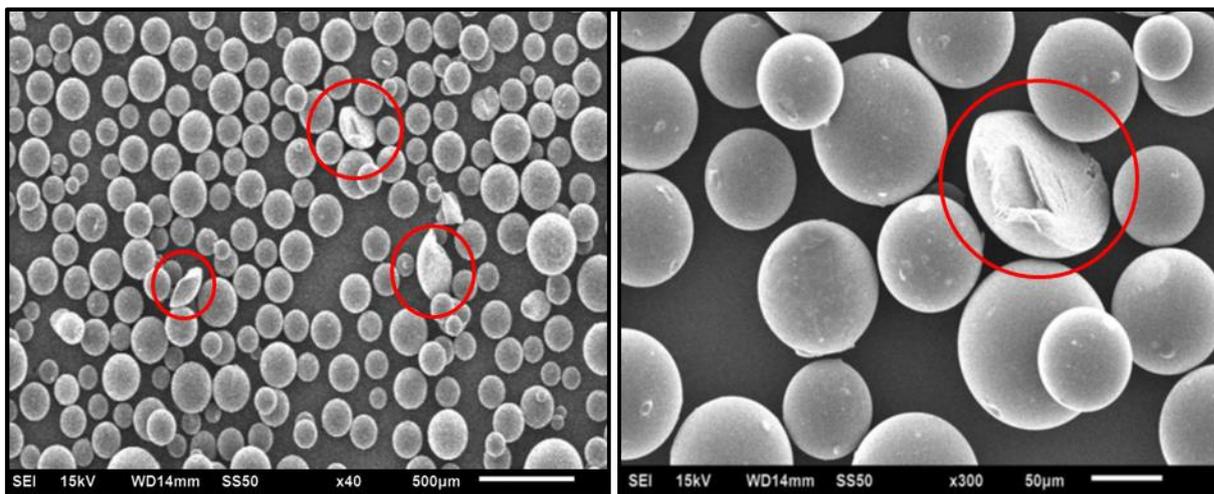
Figura 28- Micrografia eletrônica de varredura exemplificando a formação de fendas na superfície das partículas: (a) Cap-K2, com ampliação de 450x e (b) Cap-N2, com ampliação de 40x destacando as partículas com fendas e (c) Cap-N2, com ampliação de 300x da partícula com fenda dupla.



Fonte: O próprio autor (2014)

Ao longo das etapas de obtenção do CAP é de se esperar à fragmentação das partículas do copolímero Sty-DVB sulfonado devido às intensas forças hidráulicas geradas pelas reações hidrotermais. No entanto, as amostras submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura não permitiram traçar um parâmetro conclusivo a respeito do estresse máximo que culminou em fratura progressiva das partículas, uma vez que não foram observadas quebras intensas nas partículas do CAP obtido, que compreendeu materiais com morfologia bastante regular, multi-granular, esférica e sem pontos de clivagem. As principais desestruturações comuns a diversas amostras foi a obtenção de partículas fraturadas (seccionadas na forma de semiesfera e quarto de esfera), como se observa na Fig.29.

Figura 29- Micrografia eletrônica de varredura da amostra Cap-C3 destacando a formação de partículas seccionadas na forma de quarto de partícula e semiesfera, (a): com aumento de 40x e (b): Partícula seccionada na forma de semiesfera, com ampliação de 300x.



Fonte: O próprio autor (2014).

4.4.2.4 Análise de Grupos Funcionais Ácidos Presentes na Superfície das Amostras

A caracterização de grupos de superfície no carvão ativado polimérico é de grande importância, uma vez que estas propriedades determinam a qualidade desses materiais em atuarem como adsorventes, e conseqüentemente, como suporte de catalisadores, sendo responsáveis por influenciarem na difusão do íon suportado na estrutura interna do suporte. Nesse ponto, TSENG e WEY (2006) relatam que a interação entre o precursor metálico e o suporte de carvão ativado depende do caráter anfotérico do material carbonáceo e os grupos superficiais oxigenados podem ser destacados como centros de ancoramento para o precursor metálico e sua presença deve proporcionar uma maior dispersão (OLIVEIRA, 2007).

Inicialmente foram executados alguns ensaios preliminares com carvão natural, a fim de aperfeiçoar as condições experimentais mais adequadas para ativação hidrotermal dos materiais precursores, para que os métodos de ativação física e hidrotermal pudessem ser comparados. Os grupos funcionais caracterizados estão identificados na Tab. 4 e os resultados obtidos permitiram verificar diferenças consideráveis no comportamento ácido na superfície das amostras após ativação hidrotermal. Inicialmente, os resultados observados nos modelos introdutórios demonstraram relação direta entre a concentração do meio reacional e a quantidade de grupos funcionais carboxílicos e lactônicos, à medida que a concentração do meio básico com KOH foi reduzida de $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ para $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, e seguidamente para $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Por outro lado, a presença de grupos fenólicos pareceu ser independente de alterações na concentração do agente de ativação. Essas análises prévias demonstraram que os materiais sinte-

tizados a partir de ativação hidrotermal direta devem ser tratados em meios mais concentrados, especificamente para a obtenção de grupos carboxílicos e lactônicos, como pode ser observado nas amostras de carvão natural (Cna-K1, Cna-K2 e Cna-K3) ativadas sem tratamento, variando somente a concentração do meio reacional no reator HTC com KOH nas concentrações 3,0; 2,0 e 1,0 mol.L⁻¹ respectivamente. No entanto, como observado anteriormente durante a síntese hidrotérmica das microesferas de carbono, meios alcalinos ou ácidos com concentrações superiores a 1,0 mol.L⁻¹ são inviáveis para a carbonização hidrotermal das micropartículas de Sty-DVB sulfonadas, devido às possibilidades de fragmentação das partículas.

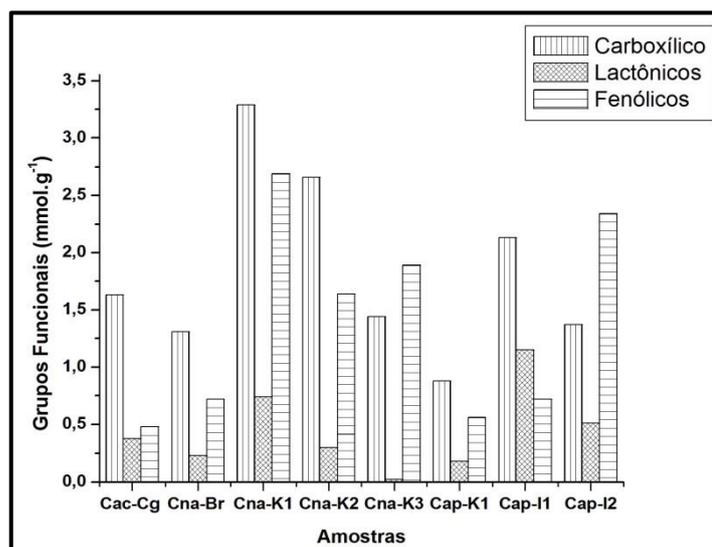
Tabela 4- Caracterização de Funcionalidades Ácidas na Superfície de Diferentes Amostras Analisadas.

Amostras	Grupos Funcionais Ácidos (mmol.g ⁻¹)		
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos
<i>Cac-Cg</i>	1,63	0,38	0,48
<i>Cna-Br</i>	1,31	0,23	0,72
<i>Cna-K1</i>	3,29	0,74	2,69
<i>Cna-K2</i>	2,66	0,30	1,64
<i>Cna-K3</i>	1,44	0,02	1,89
<i>Cap-K1</i>	0,88	0,18	0,56
<i>Cap-I1</i>	2,13	1,15	0,72
<i>Cap-I2</i>	1,37	0,51	2,34

Nota: *Cag.* Carvão ativo comercial granular; *Cna.* Carvão natural granular sem ativação; *Cna-K1.* Cna ativado via HTC com KOH (3,0 mol. L⁻¹, 4 h/150 °C); *Cna-K2.* Cna ativado via HTC com KOH (2,0 mol. L⁻¹, 4 h/150 °C); *Cna-K3.* Cna ativado via HTC (KOH 1,0 mol. L⁻¹, 4 h/150 °C).

Fonte: O próprio autor (2014).

Os resultados obtidos também permitiram observar a eficiência da metodologia HTC para a formação de grupos funcionais, principalmente aqueles de natureza carboxílica e fenólica, os quais apresentaram aumento em todas as amostras de carvão natural após ativação hidrotermal, conforme pode ser comparado no Graf.4. Para esse mesmo constituinte, algumas amostras exibiram aumento extremamente considerável em relação ao carvão ativado comercial de referência como observado em Cna-K1, com grupos carboxílicos > fenólicos > lactônicos e Cap-I2, fenólicos > carboxílicos > lactônicos. Nessa última amostra é possível que a maior concentração do componente fenólico se deva a modificação dos demais grupos funcionais devido à maior temperatura combinada ao tratamento em meio reacional com maior concentração de KOH, considerando o fato de que esses grupos podem facilmente sofrer rearranjo para se transformarem em grupos mais estáveis (OLIVEIRA, 2007).

Gráfico 4. Identificação de grupos funcionais na superfície das amostras analisadas.

Fonte: O próprio autor (2014).

Tratando-se das amostras de carvão ativado polimérico observou-se que a ativação hidrotermal direta (Cap-K1) em pH 9,0 mostrou-se menos eficaz no desenvolvimento de grupos funcionais, quando comparada à metodologia de tratamento com agente químico KOH (Cap-I1 e Cap-I2). Por outro lado, nas amostras tratadas com agente químico antes da ativação HTC notou-se que o aumento da concentração do meio de tratamento e da temperatura de calcinação são favoráveis à formação de grupos fenólicos e desfavoráveis à formação dos demais grupos. Esses resultados se mostraram promissores, permitindo aumentar a quantidade de grupos funcionais com minimização dos custos energéticos, já que é excluída a etapa de carbonização. Quando se promoveu o tratamento dos precursores com KOH antes da ativação hidrotermal, observou-se a formação de uma grande quantidade de grupos oxigenados na superfície do material final. Essas propriedades tendem a favorecer a adsorção localizada de íons, como por exemplo, o cobre, em um suporte catalítico baseado em carvão ativado polimérico (TSENG; WEY, 2006). Essas observações indicam que o carvão ativado polimérico esférico, obtido pela calcinação e ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado, apresenta características adequadas para atuar como suporte catalítico em reações químicas catalisadas.

A presença de uma maior quantidade de grupos funcionais, proporcionais ao aumento da concentração do agente de tratamento se mostrou de acordo com observações levantadas por Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio (1998). Segundo os autores, quando o oxigênio molecular é introduzido numa superfície ele é adsorvido por esta. Essa adsorção depende do meio reacional e principalmente da temperatura, dessa forma, à medida que a temperatura e a concentração do meio reacional são aumentadas, a quimissorção de oxigênio aumenta e as molé-

culas se dissociam em átomos que reagem quimicamente com os átomos de carbono para formar compostos de oxigênio na superfície do material (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

A partir do Gráf. 4 também é possível observar a predominância de grupos carboxílicos na maioria das amostras. Segundo Nunthaprechachan e Pengpanich, (2013), esse efeito se deve ao fato do KOH, um hidróxido alcalino, gerar preferencialmente grupos funcionais contendo oxigênio superficial, ou um grupo carboxílico. O aumento da concentração desse grupo em relação ao aumento da concentração de KOH do meio reacional também foi verificado pelos autores, que constataram aumento significativo dos grupos carboxílicos em relação à proporção de KOH empregada. Esse efeito também foi observado por Han *et al.*, 2012 ao retratarem a obtenção de carvões ativados com elevada porosidade a partir de resina de troca iônica à base de poliestireno e ativação química com KOH. Avaliando a influência da proporção de KOH na formação de grupos funcionais, os autores observaram a partir de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) aumento da concentração de grupos funcionais de superfície que contém oxigênio, principalmente grupos carboxílicos, à medida que se aumentou a proporção de KOH.

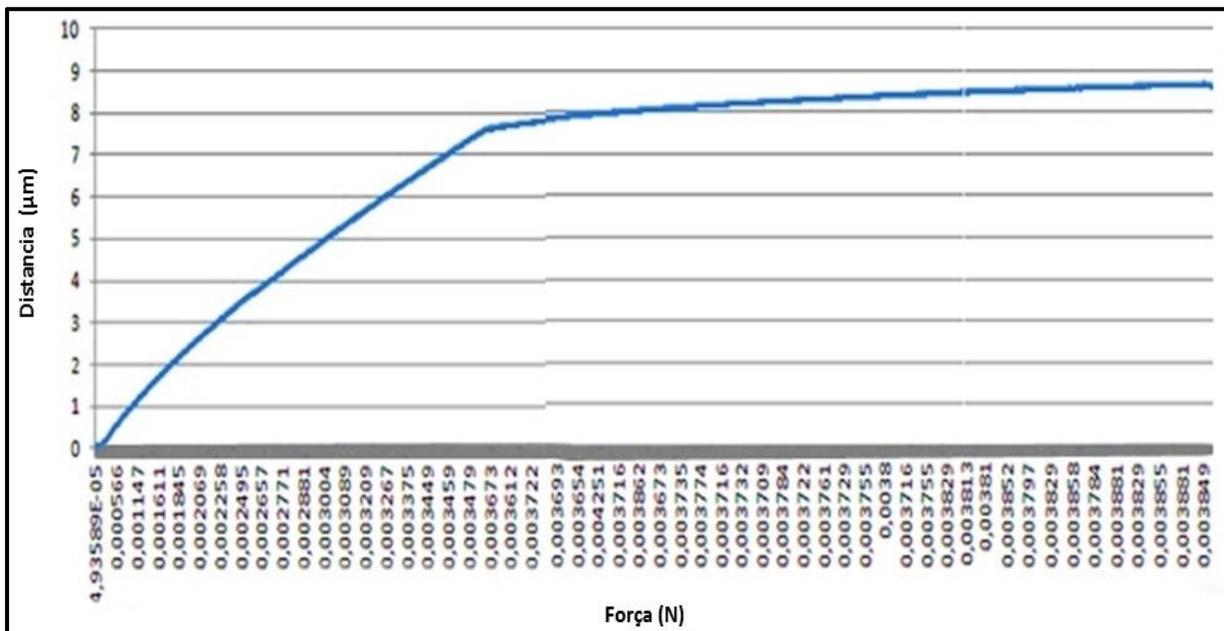
Em uma análise geral, a metodologia HTC como processo de ativação mostrou-se eficiente na formação de grupos funcionais oxigenados na superfície do CAP. Entre as amostras de CAP desenvolvidas e analisadas quanto às funcionalidades superficiais, o desenvolvimento de grupos lactônicos na amostra Cap-II, calcinada a 400 °C e tratada com KOH (0,35 mol.L⁻¹) se mostrou promissor para aplicação do material desenvolvimento como suporte de catalisador para a reação de desidrogenação do etilbenzeno. Nesse ponto, Oliveira (2007) preparando catalisadores baseados em CAP para a desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono, destaca que a formação de grupos lactônicos e anidros apresentam influência positiva na reação catalítica, resultando em uma superfície mais ativa e seletiva a estireno. Dessa forma, a aplicação do CAP desenvolvido como suporte catalítico para a reação de desidrogenação do etilbenzeno está condicionada às metodologias que possibilitaram desenvolver grupos funcionais do tipo anidros e lactônicos na superfície do carvão, mais seletivos a estireno e menos grupos carboxílicos, que são desfavoráveis à reação.

4.4.2.5 Ensaio de Compressão da Partícula

A análise da compressão estática foi realizada nas amostras ativadas hidrotermicamente e no CAP obtido a partir de ativação física. O aparelho foi operado com aplicação da

força em estágios, procurando observar a deformação e a compressão máxima suportada pela partícula até a *primary breakage* (quebra primária) a partir do deslocamento das células de carga. Os dados fornecidos permitiram plotar o gráfico força *versus* distância (Graf.5).

Gráfico 5- Relação entre força e distância demonstrando a deformação sofrida pela partícula de CAP da amostra Cap-I4.



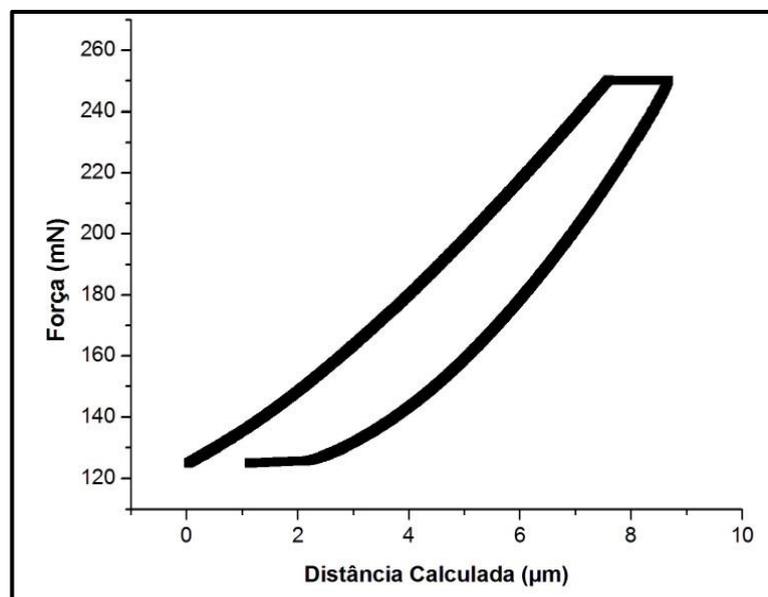
Fonte: O próprio autor (2014).

Conforme se observa no Gráf. 5, inicialmente as células de carga apresentam um deslocamento progressivo até aplicação da força alvo, o que ocorre até aproximadamente 7,15 µm. A partir desse momento a partícula é comprimida e se observa uma linearidade no deslocamento, demonstrando a existência de forças elásticas no material. Mantendo constante a força a partir desse momento, as propriedades elásticas do material começam a ser evidenciadas e nenhuma inflexão da curva é observada, permanecendo contínua até próximo até 8,63 µm de distância, quando as células de carga voltam ao estágio original e nenhuma quebra é observada, um comportando descrito como endurecimento cíclico, devido às intensas forças elásticas predominantes (KOZHAR *et al.*, 2012).

Caso as propriedades de resistência do material tivessem se perdido no decorrer do tratamento, após a *primary breakage*, observaria-se uma linearidade progressiva na deformação até a aplicação máxima de força e os sucessivos estágios de *breakage*, sinalizando diversos ciclos, como ocorre com a partícula de dióxido de titânio, que apresenta a *primary breakage* em aproximadamente 70 mN (KOZHAR *et al.*, 2012). No entanto, para as partículas do CAP desenvolvido, observou-se um único ciclo, como pode ser observado no Gráf.6, que re-

presenta a mudança sofrida pela partícula em resposta ao estresse mecânico aplicado pelo sensor de carga em função da distância acumulada.

Gráfico 6- Teste de compressão cíclica para a partícula de CAP (Cap-I4) com força máxima constante.



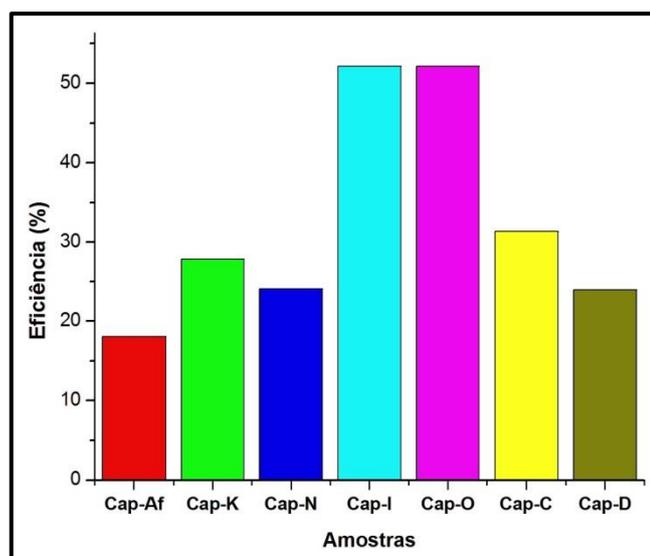
Fonte: O próprio autor.

Para todas as partículas analisadas, as propriedades elásticas dos materiais de partida foram mantidas no decorrer de todas as etapas de ativação, sendo impossível determinar os valores referentes à quebra das partículas, tais como os parâmetros de deslocamento na ruptura, a força de quebra, tensão de quebra e a resistência à compressão. Essas análises permitem constatar que os tratamentos térmicos e a ativação hidrotermal mantiveram as propriedades texturais de origem no CAP desenvolvido, tornando-o promissor para atuar como suporte de catalisador. Além dessas propriedades, o caráter hidrofílico dos materiais também se manteve no CAP final, contrariando Reza *et al.*, (2013), que relata os materiais HTC como friáveis e mais hidrofóbicos que o material de partida.

4.4.2.6 Análise da Eficiência dos Métodos de Ativação

A eficiência dos métodos de ativação foi observada a partir dos produtos obtidos no decorrer de cada etapa envolvida em ambas as metodologias de ativação da resina Sty-DVB sulfonada, permitindo ao final comparar a ativação física e a ativação hidrotermal. As medidas foram realizadas em triplicata e os resultados apresentados a partir da média aritmética obtida entre as análises, conforme apresentado no Graf. 7.

Gráfico 7- Análise da eficiência observada na produção de CAP a partir das diferentes metodologias de ativação da resina Sty-DVB sulfonada



Fonte: O próprio autor (2014).

A partir do Gráf. 7 é possível observar que durante a ativação hidrotérmal entre as amostras calcinadas e tratadas, a eficiência dos métodos foi relativamente igual para as amostras (Cap-I e Cap-O), indicando que o agente químico de tratamento (KOH e HNO₃, respectivamente), bem como a concentração, se mostraram insensíveis para o rendimento do produto final, que se manteve superior a 50% em ambos os métodos. Para as amostras carbonizadas e submetidas diretamente à ativação hidrotérmal sem tratamento com agente químico (Cap-K e Cap-N), o rendimento do CAP obtido a partir de ativação com KOH se mostrou superior ao obtido em meio ácido com HNO₃, uma diferença aproximada de 3,8%. Essa mesma análise prevaleceu nas amostras Cap-C e Cap-D, que relacionaram a ativação hidrotérmal posterior à carbonização da resina Sty-DVB sulfonada, no entanto, percebeu-se uma diferença maior no rendimento entre os agentes químicos de tratamento, em torno de 7,34%.

O principal fator que influenciou o rendimento do produto final foram os tratamentos térmicos de calcinação e carbonização, que antecederam a ativação, conforme se observaram nas amostras Cap-I e Cap-O, as quais foram submetidas somente à calcinação. No decorrer da ativação hidrotérmal a quantidade de material perdida é inferior, já que o método ocorre em meio líquido, impedindo a perda de massa, além de ser operado em temperaturas inferiores. Em uma análise geral, os materiais tratados com KOH levaram a uma maior quantidade de CAP ao final do processo de ativação. No entanto, as pequenas diferenças parecem apresentar relação com as possíveis perdas que ocorrem durante as etapas finais de lavagem, neutralização e filtração, sugerindo que as interferências da concentração e do reagente de tratamento

são insensíveis para o rendimento final do CAP. Independente do tratamento aplicado durante a ativação hidrotermal, todas as amostras obtidas através dessa técnica mostraram um rendimento superior ao verificado para o CAP obtido a partir de ativação física. Assim, a técnica de ativação hidrotermal se mostrou mais uma vez promissora, porque apresentou um maior rendimento que a metodologia clássica de ativação física com vapor d'água.

4.4.3 Ativação Hidrotérmica das Resinas Residuais de Leito Misto

Na avaliação da ativação hidrotermal para obtenção de CAP a partir da resina residual de leito misto adotou-se exclusivamente a metodologia de calcinação em diferentes temperaturas, seguida por tratamento com agente químico de ativação (KOH) e posterior ativação hidrotermal, conforme demonstrado Tab. 5.

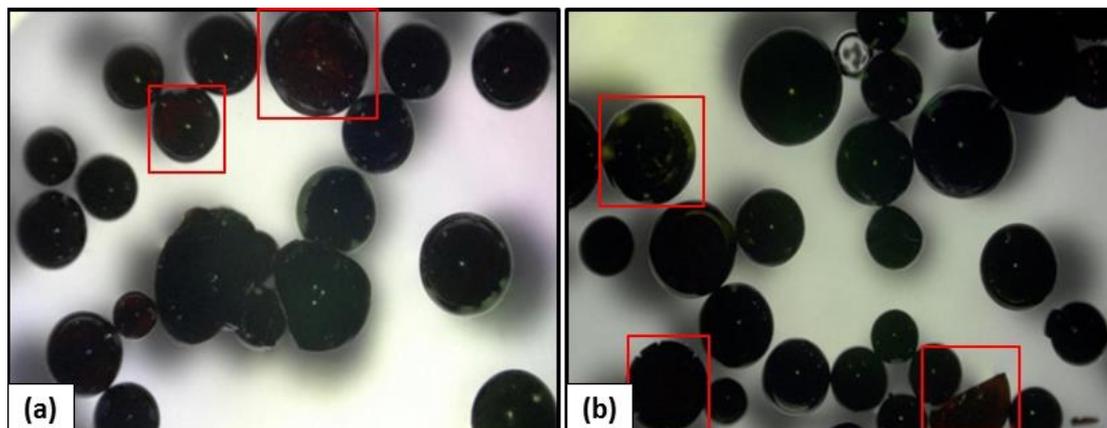
Tabela 5- Identificação das amostras obtidas a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais de leito misto.

Amostra	Calcinação (°C/min)	Concentração KOH (mol.L ⁻¹)	Variáveis Hidrotermais		
			Temperatura (°C)	Meio Reacional	Tempo de Reação (h)
Cap-M1	350/30	0,35	190	H ₂ O	5
Cap-M2	350/30	0,70	190	H ₂ O	5
Cap-M3	350/180	0,35	190	H ₂ O	5
Cap-M4	350/180	0,70	190	H ₂ O	5
Cap-M5	350/30	1,40	190	H ₂ O	5
Cap-M6	350/180	1,40	190	H ₂ O	5

Fonte: O próprio autor (2014).

Inicialmente as resinas foram calcinadas a 450 °C e 400 °C, temperaturas nas quais verificou-se grande fragmentação das partículas, tornando inviável os testes nessas condições. Mediante essa análise, as calcinações seguintes foram realizadas em 350 °C durante 30 min e 180 min, o que possibilitou verificar respectivamente uma perda de massa de 25,8% e 31,41%. A Fig. 30 mostra a estrutura morfológica das partículas calcinadas durante 30 min (Fig. 30a) e 180 min (Fig. 30b), nas quais é possível observar a ruptura, fragmentação, contração e pontos de clivagem de algumas partículas. Após calcinação durante 30 min, algumas partículas mantiveram a coloração amarronzada com a superfície interna visível, indicando que o processo de calcinação não foi completo. Esse parâmetro também foi observado em algumas partículas após calcinação durante 3 h, no entanto, com menor intensidade.

Figura 30- Micrografia óptica digital da resina residual de leite misto após calcinação, com aumento de 100x: (a) Cap-M5, com destaque de partículas com coloração amarronzada e (b) Cap-M6, destacando as partículas com a superfície interna exposta, fragmentadas e com pontos de clivagem



Fonte: O próprio autor (2014).

Após ativação hidrotermal, análises ópticas dos diferentes campos visuais das partículas demonstraram que a estrutura morfológica regular não foi mantida nos materiais finais, não havendo homogeneidade esférica das partículas, tendo muitas apresentado rugas e fendas intensas. Além desses efeitos, a lavagem ácida dos materiais após ativação demonstrou a formação de um sobrenadante amarronzado e bastante viscoso, o que pode ser atribuído à carbonização do polímero com formação de cinza coloidal, alcatrão, ácido fumárico, etc., conforme mostrado na Fig.31.

Figura 31- Imagem fotográfica do sobrenadante formado durante a lavagem ácida (HCl - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) das resinas de leite misto após ativação hidrotermal.



Fonte: O próprio autor (2014).

As desestruturações ocorridas na resina durante o tratamento tem relação com o fato de esses materiais compreenderem um *blend* de resinas catiônicas e aniônicas, além de não constituírem materiais sulfonados, o que as tornam mais susceptíveis a alterações texturais e estruturais. Considerando que a funcionalização das resinas catiônicas através do processo de sulfonação proporciona ao material acréscimo de grupos ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$), fornecendo resistência física e resistência à degradação por oxidação e degradação térmica, esses materiais são mais suscetíveis a diferentes tratamentos térmicos e aos processos de ativação hidrotermal, como se observou durante a ativação das partículas de Sty-DVB sulfonadas, o que não ocorre com as resinas de leito misto, as quais são aminadas. Os resultados insatisfatórios para esses materiais inviabilizaram as análises seguintes, permitindo sugerir mais uma vez a importância da sulfonação para obtenção de CAP através da metodologia de carbonização hidrotermal.

4.4.4 Ativação Hidrotérmica das Resinas de Troca Iônica Residuais da Indústria Petroquímica

A obtenção de CAP a partir das resinas de troca iônica residuais da indústria petroquímica foi realizada exclusivamente em amostras calcinadas durante 30 min, à temperatura de 400 °C e 450 °C. Durante essa etapa, os materiais tratados à 400 °C demonstraram uma perda de massa de 54,17%, enquanto aqueles submetidos ao aquecimento a 450 °C evidenciaram uma perda de 71,25%. Ao final dos testes obtiveram-se as amostras detalhadas na Tab.6.

Tabela 6- Identificação das amostras obtidas a partir de ativação hidrotermal das resinas residuais da indústria petroquímica.

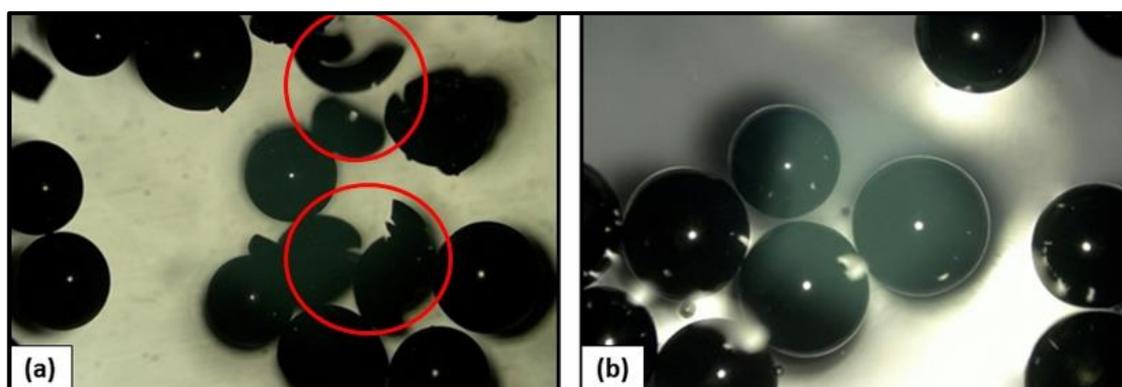
Amostra	Calcinação (°C/min)	Concentração KOH (mol.L^{-1})	Variáveis Hidrotermais		
			Temperatura (°C)	Meio Reacional	Tempo de Reação (h)
Cap-P1	400/30	0,35	190	H ₂ O	5
Cap-P2	400/30	0,70	190	H ₂ O	5
Cap-P3	450/30	0,35	190	H ₂ O	5
Cap-P4	450 /30	0,70	190	H ₂ O	5

Fonte: O próprio autor (2014).

Análises ópticas em vários campos visuais da estrutura das resinas após calcinação demonstraram que as partículas resistiram ao tratamento térmico em ambas as temperaturas, no entanto, observou-se uma grande perda de massa do material. Finalizando os processos de ativação, algumas partículas não resistiram ao tratamento de ativação hidrotermal e demonstraram acentuada contração e ruptura, principalmente na amostra calcinada a 450 °C e tratada

com KOH ($0,70 \text{ mol.L}^{-1}$) antes do processo de ativação, detalhe que pode ser observado na Fig. 32a. No entanto, diferente dos padrões morfológicos verificados durante a ativação das resinas de leite misto, na ativação hidrotérmica das resinas de troca iônica da indústria petroquímica não foram observadas partículas rugosas, com fendas ou com pontos de clivagem expostos. Além disso, obteve-se materiais com superfície lisa, brilhosa e maior homogeneidade esférica (Fig. 32).

Figura 32- Micrografia óptica digital das amostras de resina residual de troca iônica da indústria petroquímica após ativação hidrotérmica, ampliada em 100x: (a) Cap-P4, destacando as partículas fragmentadas e (b) Cap-P2, demonstrando a superfície brilhosa dos materiais após ativação hidrotérmica.



Fonte: O próprio autor (2014).

Embora as resinas residuais da indústria petroquímica tenham fornecido materiais com melhor aspecto morfológico que aqueles obtidos a partir da ativação das resinas de leite misto, a fragilidade das partículas foi novamente evidenciada. As maiores quebras como demonstrado na Fig. 32a, ocorreu com partículas tratadas a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e expostas em meios de tratamento com maior concentração ($\text{KOH } 0,70 \text{ mol.L}^{-1}$), sugerindo que o trabalho com esse precursor deve ser realizado em condições inferiores a essas analisadas. No entanto, considerando o foco do trabalho em desenvolver materiais que possam atuar como suporte de catalisadores, a baixa estabilidade apresentada pela resina da indústria petroquímica durante os tratamentos térmicos tornou o material uma fonte não promissora para aplicação específica como suporte catalítico. Uma alternativa a melhorar a estabilidade térmica e oxidativa desses materiais seria através da funcionalização por sulfonação, como foi realizado com o copolímero Sty-DVB. Assim, novas pesquisas podem surgir com o intuito de desenvolver materiais carbonáceos a partir dessa matriz, tendo como foco, a aplicação na área de catálise heterogênea.

05

Conclusões

5. CONCLUSÕES

As imagens de microscopia óptica das amostras submetidas à carbonização hidrotermal, na primeira fase da pesquisa, demonstraram que as micropartículas sulfonadas apresentaram as maiores perdas da morfologia esférica em experimentos realizados em temperaturas superiores a 200 °C e em meios reacionais ácidos e alcalinos com concentrações elevadas, capazes de levar a uma desintegração total das partículas. Os dados de microscopia também revelaram que carbonização desses materiais não foi completamente alcançada.

Durante a ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado, as partículas mantiveram a integridade física e acentuada contração. Nesse aspecto, independente da concentração do agente químico de tratamento, as características visuais das amostras, tais como enegrecimento e brilho foram preservadas. Essas características mostram que as concentrações de KOH e HNO₃ dos meios reacionais empregados nos tratamentos foram incapazes de afetar drasticamente a morfologia das partículas, as quais demonstraram similaridade com aquelas obtidas por meio de ativação física com vapor d'água.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura demonstraram que as estratégias experimentais adotadas na ativação hidrotermal do Sty-DVB sulfonado conduziram à formação de CAP com morfologia esférica e com contração de algumas pérolas. Comparadas ao CAP obtido a partir de ativação física, as partículas ativadas hidrotermicamente apresentaram textura e forma análoga. Semelhante ao primeiro, em algumas amostras de CAP hidrotermal se evidenciou a formação de fendas na superfície das partículas e pequenas escavações, que se mostraram mais profundas com o aumento da temperatura de aquecimento. Esses efeitos foram mais intensos nas amostras carbonizadas antes do tratamento com agente químico de ativação e principalmente naquelas tratadas com HNO₃. Por outro lado, trabalhando com o mesmo pH, observou-se que as amostras tratadas com agente químico de ativação e calcinadas apresentaram maior resistência aos processos de ativação hidrotermal.

A aplicação da metodologia HTC na etapa de ativação mostrou-se promissora, pois as análises das funções químicas ácidas dos materiais obtidos permitiram constatar o acréscimo de grupos funcionais, os quais são aumentados pela concentração de KOH, meio ao quais os materiais são submetidos durante, ou antes, da ativação. Dessa forma, a HTC mostrou-se eficiente, levando à formação de grandes quantidades de grupos funcionais na superfície das amostras, o que permitirá a obtenção de suporte de catalisadores funcionalizados para aplicação em reações industriais. Comparando os dois métodos de ativação, a ativação HTC se mostrou mais rentável e econômica, permitindo obter materiais com melhores características que

aqueles obtidos a partir da metodologia clássica de ativação física, empregando menores temperaturas. Os produtos da ativação hidrotermal apresentaram maior rendimento de CAP, aumento da concentração de grupos funcionais na superfície dos materiais desenvolvidos e melhores propriedades texturais.

O CAP mais eficiente é produzido quando se usa o copolímero Sty-DVB sulfonado, calcinado a 400 °C e tratado com KOH $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$ (Cap-II) anterior à ativação hidrotermal, condições que possibilitaram a formação de uma grande quantidade de grupos oxigenados na superfície do material final. Essas propriedades tornaram o CAP desenvolvido favorável à adsorção localizada de íons em um suporte catalítico baseado em carvão ativado polimérico. Essas características já foram abordadas na literatura, que atribuem a atividade catalítica do suporte de CAP na reação de desidrogenação do etilbenzeno a grupos funcionais do tipo anidros e lactônicos, os quais são seletivos a estireno.

Análises a partir do ensaio de compressão da partícula do CAP hidrotermal demonstraram que as propriedades elásticas verificadas nos materiais de partida foram mantidas durante as etapas de ativação hidrotermal, sendo incapaz determinar os valores de quebra das partículas, tais como o deslocamento na ruptura, a força de quebra, tensão de quebra e a resistência máxima à compressão. Essas análises se mostraram contrárias aos dados da literatura que apontam os materiais de carbono ativos obtidos a partir de carbonização hidrotermal como friáveis e hidrofóbicos, o que não foi evidenciado no CAP desenvolvido, que se mostrou resistente, não friável e hidrofílico. É possível verificar assim, que os tratamentos térmicos e a ativação hidrotermal mantiveram as propriedades mecânicas de origem no CAP hidrotermal, tornando-o promissor para atuar como suporte de catalisador.

Na obtenção de CAP a partir da resina residual de leito misto, os resultados obtidos foram insatisfatórios, indicando susceptibilidade do material a alterações texturais e estruturais. Não foi observada homogeneidade esférica das partículas e muitas apresentaram vilosidades, fendas e diversos pontos de clivagem, além de sofrerem despolimerização durante a etapa de lavagem e neutralização. Por outro lado, no CAP obtido a partir das resinas de troca iônica residual da indústria petroquímica não se observou essas irregularidades morfológicas. Além disso, obtiveram-se materiais com superfície lisa, brilhosa e maior homogeneidade esférica. Para esse material, as maiores quebras ocorreram com partículas tratadas a 450 °C e expostas a meios de tratamento com maior concentração (KOH $0,70 \text{ mol.L}^{-1}$), sugerindo que o trabalho com esse precursor deve ser realizado em condições menos severas a essas analisadas.

6. RECOMENDAÇÕES E PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE

O emprego da metodologia de carbonização hidrotermal na etapa de ativação se mostrou promissora. Dessa forma, os próximos trabalhos se aterão em realizar caracterizações das diferentes amostras de CAP hidrotermal obtidas com intuito de aplicar o material como suporte de catalisador. Essas caracterizações incidirão sobre as análises das propriedades texturais e estruturais, que ocorrerão por meio da metodologia BET (área superficial e distribuição do tamanho dos poros); FTIR; análise termogravimétrica (TG) e curvas de adsorção. A partir dos resultados dessas caracterizações, o CAP obtido será impregnado com metais ativos para a reação de desidrogenação do etilbenzeno, analisados para se ter certeza da quantidade de metal impregnado, e finalmente, empregados no teste catalítico de desidrogenação do etilbenzeno. Após os testes, os catalisadores serão novamente analisados, de maneira a verificar as modificações sofridas de acordo com as condições da reação. Dessa forma, será possível propor o reuso do catalisador na mesma reação sem comprometer o desempenho, ou seja, poderá se estudar o ciclo de vida do catalisador e a possível lixiviação ou sinterização do metal na superfície do suporte. Atendo-se ao emprego do CAP como suporte de catalisador, os resultados observados durante a ativação da resina de troca iônica exauridas nos processos fabris petroquímicos abrem novas perspectivas para preparação de novos suportes de catalisadores. Dessa forma, em uma futura análise poderá ser adotada a metodologia de funcionalização dessas resinas residuais a partir da metodologia de sulfonação, a fim de obter um material resistente aos processos térmicos e oxidativos anteriores à ativação hidrotermal, o que permitirá obter um material com características texturais e estruturais aptas a atuarem como suporte de catalisador. Todas as análises com os novos suportes serão comparadas ao material já obtido a partir da metodologia clássica de ativação física. Esses novos testes permitirão avaliar e adequar ainda mais a metodologia HTC como um novo caminho para a obtenção de carbonos ativos poliméricos seletivamente funcionalizados, agregando simultaneamente: ciência, energia, materiais carbonáceos e economia, nos moldes do desenvolvimento sustentável.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRADOS, A. *et al.* Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. **Waste management**, v. 32, n. 5, p. 826–32, maio 2012.
- AGENCY, I. A. E. **Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers**. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2002.
- AHMED, M. *et al.* Effect of porosity on sulfonation of macroporous styrene-divinylbenzene beads. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 8, p. 1609–1613, ago. 2004.
- AKBAY, E. Ö.; ALTIOKKA, M. R. Kinetics of esterification of acetic acid with n-amyl alcohol in the presence of Amberlyst-36. **Applied Catalysis A: General journal**, v. 396, p. 14–19, 2011.
- AKDEMIR, H. U. *et al.* Charcoal hemoperfusion in bupropion overdose. **Journal of the Formosan Medical Association**, p. 19–20, 2014.
- AKHTAR, J.; AMIN, N. A. S. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 3, p. 1615–1624, abr. 2011.
- AKSU, Z.; TATLI, A. İ.; TUNÇ, Ö. A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 142, n. 1, p. 23–39, ago. 2008.
- ALEXANDRATOS, S. D. Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 48, p. 388–398, 2009.
- ALI, S. H. *et al.* Synthesis of esters : Development of the rate expression for the Dowex 50 Wx8-400 catalyzed esterification of propionic acid with 1-propanol. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 3197–3217, 2007.
- ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY**, 2014.
- AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review. **Waste management**, v. 29, n. 10, p. 2625–43, out. 2009.
- ARENAS-LIGIOIZ, I. *et al.* Eco-friendly preparation of 5-hydroxymethylfurfural from sucrose using ion-exchange resins. **Chemical Engineering Science**, p. 2–25, 2014.
- BANDOSZ, T. J. Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide. **Carbon**, v. 37, n. 3, p. 483–491, fev. 1999.
- BARBOSA, D. P. **Síntese e avaliação de óxido de ferro suportado em carvão ativado polimérico como catalisador na desidrogenação do etilbenzeno** 2007. 112f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química. Universidade Federal de Goiás, Goiânia, , 2007.

BASTA, A. H. *et al.* 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 17, p. 3941–3947, 2009.

BENDEN, S. **Hydrothermale Karbonisierung**. Disponível em: <<http://www.jufo.stmg.de/2007/Karbonisierung/Karbonisierung.pdf>>. Acesso em: 5 maio. 2014.

BERGIN, C. **Mechanismen und Kinetik der Mechanisch/Thermischen Entwässerung von Braunkohle**. 1. ed. Alemanha: Shaker Verlag GmbH, 2001. p. 116

BOBLETER, O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. **Progress in Polymer Science**, v. 19, n. 5, p. 797–841, jan. 1994.

BOEHM, H. P. Some Aspects of Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis : a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145–149, 2002.

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

BRATEK, W.; BRATEK, K.; KULAŻYŃSKI, M. The utilization of waste ion exchange resin in environmental protection. **Fuel Processing Technology**, v. 77-78, p. 431–436, jun. 2002. b

BRATEK, W.; BRATEK, K.; KULAŻYŃSKI, M. Properties and structure of spherical sorbents from waste ion exchange resin. **Fuel Processing Technology**, v. 81, n. 2, p. 87–102, maio 2003.

BROWN; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química a Ciência Central**. 9. ed. ed. São Paulo: Prentice- Hall, 2007. p. 415–425

BUDINOVA, T. *et al.* Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 10, p. 899–905, out. 2006.

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

CANGEMI, M. J.; DOS SANTOS, A. M.; NETO, S. C. Biodegradação: Uma Alternativa para Minimizar os Impactos Decorrentes dos Resíduos Plásticos. **Química Nova na Escola**, p. 17–21, 2005.

CAVALCANTE, I. **Copolímeros em Blocos**. Disponível em: <http://www.pgquim.ufc.br/wp-content/uploads/2011/11/Disserta%C3%A7%C3%A3o-Definitiva-_Igor-Cavalcante.pdf>. Acesso em: 30 jan. 2014.

CECHINEL, M. A. P. *et al.* Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 342–349, 2014.

CETTO, A. M. **Woarl Conference on Science** (A. M. Cetto, Ed.) Science for the Twenty First Century - A New Commitment. **Anais...** London: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 2000

CHEMSYSTEMS. **Styrene/Ethylbenzene**. Disponível em: <www.chemsystems.com>. Acesso em: 20 nov. 2014.

CHEN, J. P.; WU, S. Acid / Base-Treated Activated Carbons : Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties. **Langmuir**, v. 20, n. 1, p. 2233–2242, 2004.

COUTINHO, F. M. .; SOUZA, R. R.; GOMES, A. S. Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 7, p. 1525–1532, jul. 2004.

COUTINHO, F. M. B. *et al.* Resinas Sulfônicas : Síntese , Caracterização e Avaliação em Reações de Alquilação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 141–146, 2003.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M. Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros : Síntese , Caracterização e Avaliação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 222–233, 2001.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M.; SOARES, B. G. Characterization of sulfonated poly(styrene–divinylbenzene) and poly(divinylbenzene) and its application as catalysts in esterification reaction. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 4, p. 3616–3627, 15 nov. 2006.

ČUČEK, L.; KLEMES, J. J.; KRAVANJA, Z. A Review of Footprint analysis tools for monitoring impacts on sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 34, 2012.

DARDEL, F. DE. **Ion exchange resin structure**. Disponível em: <http://dardel.info/IX/resin_structure.html>. Acesso em: 10 fev. 2014.

DAVY, R. Development of catalysts for fast, energy efficient post combustion capture of CO₂ into water; an alternative to monoethanolamine (MEA) solvents. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 885–892, 2009.

DE OLIVEIRA, A. J. B. *et al.* How to maintain the morphology of styrene-divinylbenzene copolymer beads during the sulfonation reaction. **Materials Letters**, v. 59, n. 8-9, p. 1089–1094, abr. 2005.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2^o ed. rev ed. São Paulo: Editora Blucher, 1999. p. 191

DE REZENDE, S. M. *et al.* Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene). **Applied Catalysis A: General**, v. 349, n. 1-2, p. 198–203, out. 2008.

DELGADO, P.; SANZ, T. M.; BELTRÁN, S. Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ion-exchange resin catalyst. **Chemical Engineering Journal** 126, v. 126, p. 111–118, 2007.

DEMIR-CAKAN, R. *et al.* Hydrothermal synthesis of imidazole functionalized carbon spheres and their application in catalysis. **Catalysis Today**, v. 150, n. 1-2, p. 115–118, fev. 2010.

DI MARIA, F.; MICALE, C. A holistic life cycle analysis of waste management scenarios at increasing source segregation intensity: The case of an Italian urban area. **Waste management**, v. 34, n. 11, p. 2382–92, nov. 2014.

DINIZ, E. M.; BERMANN, C. Economia verde e sustentabilidade ELIEZER. **Estudos Avançados**, v. 26, n. 74, p. 323–330, 2012.

DIPPOLD, M.; BIRYUKOV, M.; KUZYAKOV, Y. Sorption affects amino acid pathways in soil: Implications from position-specific labeling of alanine. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 72, p. 180–192, maio 2014.

DU, Z. *et al.* Cultivation of a microalga *Chlorella vulgaris* using recycled aqueous phase nutrients from hydrothermal carbonization process. **Bioresource technology**, v. 126, p. 354–7, dez. 2012.

EBRAHIMI, S.; ROBERTS, D. J. Sustainable nitrate-contaminated water treatment using multi cycle ion-exchange / bioregeneration of nitrate selective resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, p. 539–544, 2013.

EDUARDO, P.; REZENDE, M. C. Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 012, p. 22–30, 1998.

EL-HENDAWY, A.-N. A. *et al.* Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 272–278, jul. 2008.

EL-SAYED, Y.; BANDOSZ, T. J. Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites. **Journal of colloid and interface science**, v. 273, n. 1, p. 64–72, 1 maio 2004.

EVANS, M. J. B.; HALLIOP, E.; MACDONALD, J. A. F. The production of chemically-activated carbon. **Carbon**, v. 37, n. May 1998, p. 269–274, 1999.

FALCO, C. *et al.* Hydrothermal Carbon from Biomass : Structural Differences between Hydrothermal and Pyrolyzed Carbons via ^{13}C Solid State NMR. **Langmuir**, v. 27, p. 14460–14471, 2011.

FALCO, C. *et al.* Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. **Carbon**, v. 62, p. 346–355, out. 2013.

FERNANDES, F. L. **Carvão de Endocarpo de Coco da Baía Ativado Quimicamente com ZnCl_2 e Fisicamente com Vapor d' Água: Produção, Caracterização, Modificações Químicas e Aplicação na Adsorção de Íon Cloreto.** 2008. 116f. Tese (Doutorado em Química Analítica). Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008, , 2008.

- FERREIRA, C. T.; FONSECA, J. B.; SARON, C. Reciclagem de Rejeitos de Poli(tereftalato de etileno) (PET) e de Poliamida (PA) por meio de Extrusão Reativa para a Preparação de Blendas. **Polímeros**, v. 21, p. 118–122, 2011.
- FIGUEIREDO, J. . *et al.* Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, n. 9, p. 1379–1389, jan. 1999.
- FLORES-ESPINOSA, R. M. *et al.* Separation and treatment of ion-exchange resins used in cleaning systems of a research nuclear reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 188, p. 71–76, 2012.
- FUNKE, A. **Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse** 2011. 225f. Genehmigte Dissertation (Doktor der Ingenieurwissenschaften). Technischen Universität Berlin, Berlin, 2012, , 2012.
- GIERAK, A. Preparation, characterization and adsorption application of spherical carbon adsorbents obtained from sulfonated polymers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 41, n. 1, p. 28–35, jun. 1995.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area, and porosity**. 2. ed. Michigan: Universidade de Michigan, 1991. p. 303
- GUN'KO, V. M. *et al.* Carbon adsorbents from waste ion-exchange resins. **Carbon**, v. 43, n. 6, p. 1143–1150, maio 2005.
- HAGE JUNIOR, E. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 6–9, 1998.
- HAN, S.-J. *et al.* A study on high electrochemical capacitance of ion exchange resin-based activated carbons for supercapacitor. **Current Applied Physics**, v. 12, n. 4, p. 1039–1044, jul. 2012.
- HAO, W. *et al.* Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO₂. **Applied Energy**, v. 112, p. 526–532, dez. 2013.
- HARMER, M. A.; SUN, Q. Solid acid catalysis using ion-exchange resins. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, p. 45–62, 2001.
- HEILMANN, S. M. *et al.* Hydrothermal carbonization of microalgae. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 6, p. 875–882, jun. 2010.
- HOLTZ, R. D. **Obtenção de Catalisadores de Vanádio e Magnésio Suportados em Carvão Ativado para a Produção de Estireno** Salvador 2008. 129f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008, , 2008.
- HORIKAWA, T.; HAYASHI, J.; MUROYAMA, K. Preparation of molecular sieving carbon from waste resin by chemical vapor deposition. **Carbon**, v. 40, n. 5, p. 709–714, abr. 2002.
- HU, B. *et al.* Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. **Advanced materials**, v. 22, p. 813–28, 16 fev. 2010.

- IGNATIEV, A. *et al.* Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. **The Royal Society of Chemistry**, v. 9226, n. 40, p. 5501–6, 28 out. 2008.
- INOUE, S.; UNO, S.; MINOWA, T. Carbonization of Cellulose Using the Hydrothermal Method Carbonization of Cellulose Using the Hydrothermal Method Carbonization of Cellulose Using the Hydrothermal Method. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 43, n. 4, p. 210–215, 2008.
- IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, dez. 2007.
- ISMAIL, I. *et al.* Isotope effects of neodymium in different ligands exchange systems studied by ion exchange displacement chromatography. **Journal of Advanced Research**, v. 4, n. 2, p. 129–135, 2013.
- JIN, M. *et al.* Direct synthesis of silver / polymer / carbon nanocables via a simple hydrothermal route. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 2359–2363, 2008.
- JO, Y.-D. *et al.* Hollow gelular beads of styrene-divinylbenzene copolymer prepared suspension polymerization by suspension polymerization. **Eur. Polym. J.**, v. 32, n. 8, p. 967–972, 1996.
- JUN-JIE, W. *et al.* Deep removal of copper from cobalt sulfate electrolyte by ion-exchange. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, n. 8, p. 1534–1540, 2010.
- KAMMERER, D. R.; KAMMERER, J.; CARLE, R. Resin Adsorption and Ion Exchange to Recover and Fractionate Polyphenols. **Polyphenols in Plants**, p. 219–230, 2014.
- KAZARIAN, A. A. *et al.* Single column comprehensive analysis of pharmaceutical preparations using dual-injection mixed-mode (ion-exchange and reversed-phase) and hydrophilic interaction liquid chromatography. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 86, p. 174–181, 2013.
- KIM, D. J. *et al.* Ordered mesoporous carbons: Implication of surface chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan. **Carbon**, v. 43, n. 9, p. 1868–1873, ago. 2005.
- KIM, J. H. *et al.* Structural properties of amorphous carbon nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 289, n. 1-2, p. 79–83, nov. 1996.
- KIM, K. *et al.* Treatment of ion exchange resins used in nuclear power plants by super- and sub-critical water oxidation – A road to commercial plant from bench-scale facility. **Chemical Engineering Journal**, v. 189-190, p. 213–221, maio 2012.
- KOČIŘÍK, M.; BRYCH, J.; HRADIL, J. Carbonization of bead-shaped polymers for application in adsorption and in composite membranes. **Carbon**, v. 39, n. 12, p. 1919–1928, out. 2001.
- KOHO, T. *et al.* Purification of norovirus-like particles (VLPs) by ion exchange chromatography. **Journal of Virological Methods**, v. 181, n. 1, p. 6–11, 2012.

KOHO, T. *et al.* Cocksackievirus B3 VLPs purified by ion exchange chromatography elicit strong immune responses in mice. **Antiviral Research**, n. January, p. 1–9, 2014.

KOLARZ, B. N. *et al.* Polymeric supports with amino groups from halogenoacetylated styrene/divinylbenzene copolymers. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, n. 8, p. 1207–1217, ago. 2008.

KOZHAR, S. *et al.* **Experimentally calibrated contact models for micrometer-sized particles**. Disponível em:

<http://www.piko.ovgu.de/piko_media/aktuelles/Chops2012/Presentation_CHOPS_2012_Kozhar_pdf.pdf>. Acesso em: 4 out. 2014.

KRÖNER, F. *et al.* Analytical characterization of complex , biotechnological feedstocks by pH gradient ion exchange chromatography for purification process development. **Journal of Chromatography A**, v. 1311, p. 55–64, 2013.

KWIATKOWSKI, M.; WIŚNIEWSKI, M.; RYCHLICKI, G. The numerical analysis of the spherical carbon adsorbents obtained from ion-exchange resins in one-step steam pyrolysis. **Applied Surface Science**, v. 259, p. 13–20, out. 2012.

LÁSZLÓ, K.; TOMBÁ CZ, E.; JOSEPOVITS, K. Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors. **Carbon**, v. 39, n. 8, p. 1217–1228, jul. 2001.

LEE, H. S. *et al.* Alternative purification method for recombinant measles viral nucleoprotein expressed in insect cells by ion-exchange chromatography. **Journal of Virological Methods**, v. 197, p. 55–62, 2014.

LEE, I.; KUAN, Y.; CHERN, J. Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v. 38, p. 71–84, 2007.

LENGHAUS, K. *et al.* Controlling carbon microporosity: the structure of carbons obtained from different phenolic resin precursors. **Carbon**, v. 40, n. 5, p. 743–749, abr. 2002.

LETTERMAN, R. D. **Water quality and treatment**. 5. ed. United States: McGRAW-HILL, INC, 1999. p. 1163

LI, B. *et al.* Preparation and characterization of spherical nickel-doped carbonaceous resin as hydrogenation catalysts I. Carbonization procedures. **Carbon**, v. 42, n. 12-13, p. 2669–2676, jan. 2004.

LIANG, J.; LIU, Y.; ZHANG, J. Effect of Solution pH on the Carbon Microsphere Synthesized by Hydrothermal Carbonization. **Procedia Environmental Sciences**, v. 11, p. 1322–1327, jan. 2011.

LIBRA, J. A *et al.* Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71–106, jan. 2011.

LIMA, C. **Polímeros e Materiais Poliméricos- Manual para o Professor**. Disponível em: <[http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/69/documentos/108/Manual Pol% A1meros e Materiais polimericos NV.pdf](http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/69/documentos/108/Manual%20Pol%20meros%20e%20Materiais%20polimericos%20NV.pdf)>. Acesso em: 28 jan. 2014.

LIMA, I. M. *et al.* Influence of post-treatment strategies on the properties of activated chars from broiler manure. **Chemosphere**, v. 95, p. 96–104, jan. 2014.

LIU, H. *et al.* Preparation and characterization of activated charcoals from a new source: Feather. **Materials Letters**, v. 87, p. 17–19, nov. 2012.

LONG, C. *et al.* Adsorption of naphthalene onto the carbon adsorbent from waste ion exchange resin: equilibrium and kinetic characteristics. **Journal of hazardous materials**, v. 150, n. 3, p. 656–61, 11 fev. 2008.

LOURENÇO, M. S.; CHIARAMONTI, C. **O desenvolvimento sustentável e a economia circular: a experiência chinesa**. Disponível em: <http://www.unifae.br/publicacoes/pdf/IIseminario/pdf_praticas/praticas_18.pdf>. Acesso em: 5 jan. 2014.

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.

LOZANO-CASTELLO, D. . *et al.* Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I . Activation by KOH. **Carbon**, v. 39, p. 741–749, 2001.

LU, X.; FLORA, J. R. V; BERGE, N. D. Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. **Bioresource technology**, v. 154, p. 229–39, fev. 2014.

MA, X. *et al.* Preparation of highly developed mesoporous activated carbon fiber from liquefied wood using wood charcoal as additive and its adsorption of methylene blue from solution. **Bioresource technology**, v. 164, p. 1–6, jul. 2014.

MACIÁ-AGULLÓ, J. A. *et al.* Activation of coal tar pitch carbon fibres : Physical activation vs . chemical activation. **Carbon**, v. 42, p. 1367–1370, 2004.

MANO, ELOISA BIASOTTO; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2^o. ed. Rio de Janeiro: EDGARD BLUCHER, 1994. p. 112

MANOCHA, S. M. Porous carbons. **Sadhna**, v. 28, n. April, p. 335–348, 2003.

MARA, S.; FRANCHETTI, M.; MARCONATO, C. Polímeros Biodegradáveis- Uma Solução Parcial para Diminuir a Quantidade dos Resíduos Plásticos. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

MARCOS, H. Poliamidas , Poliésteres e Termoplásticos Elastoméricos : uma Perspectiva Sustentável na Indústria Moderna. **Polímeros**, v. 22, p. 107–110, 2012.

MAREK, W. *et al.* Isolation of monoclonal antibody from a Chinese hamster ovary supernatant . II : Dynamics of the integrated separation on ion exchange and hydrophobic interaction chromatography media. **Journal of Chromatography A**, v. 1305, p. 64–75, 2013.

MATEO, S. *et al.* Detoxification of hemicellulosic hydrolyzate from olive tree pruning residue. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 196–203, ago. 2013.

- MELO, C. K. **Reciclagem de Materiais Poliméricos por Incorporação in Situ na Polimerização em Suspensão do Estireno**. 2009. 126f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto Alberto Luiz Coimbra, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, , 2009.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 2, p. 762–811, 21 set. 2006.
- MOREIRA, M. J. A.; GANDO-FERREIRA, L. M. Separation of phenylalanine and tyrosine by ion-exchange using a strong-base anionic resin . I . Breakthrough curves analysis. **Biochemical Engineering Journal**, v. 67, p. 231–240, 2012.
- MUNIANDY, L. *et al.* The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 197, p. 316–323, out. 2014.
- NEZU, A.; MORO, K.; WATANABE, T. Thermal plasma treatment of waste ion exchange resins by CO₂ injection. **Thin Solid Films**, v. 506-507, p. 432–435, 2006.
- NUNTHAPRECHACHAN, T.; PENGANICH, S. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 263–271, 2013.
- OICKLE, A. M. *et al.* Standardization of the Boehm titration . Part I . CO₂ expulsion and endpoint determination. **Carbon**, v. 8, p. 0–9, 2009.
- OKAY, O. Macroporous copolymer networks. **Prog. Polym. Sci.**, v. 25, n. 6, p. 711–779, ago. 2000.
- OKSANEN, H. M.; DOMANSKA, A.; BAMFORD, D. H. Monolithic ion exchange chromatographic methods for virus purification. **Virology**, v. 434, n. 2, p. 271–277, 2012.
- OLIVEIRA, D. *et al.* Evaluation of copper supported on polymeric spherical activated carbon in the ethylbenzene dehydrogenation. **Catalysis Today**, v. 135, p. 92–98, 2008.
- OLIVEIRA, I.; BLÖHSE, D.; RAMKE, H.-G. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. **Bioresource technology**, v. 142, p. 138–46, ago. 2013.
- OLIVEIRA, S. B. DE. **Preparação de catalisadores baseados em carvão ativado polimérico para a desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono** 2007. 218f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007, , 2007.
- OLIVEIRA, S. B. DE; RABELO, D.; RANGEL, M. C. **Monitoring the preparation of spherical activated carbon from sulfonated styrene-divinylbenzene copolymer**. [s.l.] Elsevier, 2005. v. 156p. 609–616
- ONGONDO, F. O. *et al.* ICT reuse in socio-economic enterprises. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 33, n. 12, p. 2600–6, dez. 2013.

ŌYA, A.; MARSH, H. Phenomena of catalytic graphitization. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 2, p. 309–322, fev. 1982.

OZDEMIR, I. *et al.* Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 200–206, set. 2014.

OZER, O. *et al.* Crosslinked PS-DVB microspheres with sulfonated polystyrene brushes as new generation of ion exchange resins. **Desalination**, v. 309, p. 141–147, 2013.

PACHECO-TORGAL, F.; DING, Y.; JALALI, S. Properties and durability of concrete containing polymeric wastes (tyre rubber and polyethylene terephthalate bottles): An overview. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 714–724, maio 2012.

PALA, M. *et al.* Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. **Bioresource Technology**, v. 161, p. 255–262, mar. 2014.

PARI, G.; DARMAWAN, S.; PRIHANDOKO, B. Porous Carbon Spheres from Hydrothermal Carbonization and KOH Activation on Cassava and Tapioca Flour Raw Material. **Procedia Environmental Sciences**, v. 20, p. 342–351, 2014.

PARK, S.-J.; JUNG, W.-Y. Preparation and structural characterization of activated carbons based on polymeric resin. **Journal of colloid and interface science**, v. 250, n. 1, p. 196–200, 1 jun. 2002.

PARSHETTI, G. K.; KENT HOEKMAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. **Bioresource technology**, v. 135, p. 683–9, maio 2013.

PEREIRA, M. F. .; ÓRFÃO, J. J. .; FIGUEIREDO, J. . Influence of the textural properties of an activated carbon catalyst on the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1-3, p. 165–171, jul. 2004.

PERRIN, A. *et al.* NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability. **Carbon**, v. 42, n. 14, p. 2855–2866, jan. 2004.

PHAN, N. H. *et al.* Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon**, v. 44, n. 12, p. 2569–2577, out. 2006.

POERSCHMANN, J. *et al.* Hydrothermal carbonization of poly(vinyl chloride). **Chemosphere**, v. 119C, p. 682–689, 21 ago. 2014.

POLLARD, S. J. T. *et al.* Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. **The Science of the Total Environment**, v. 116, p. 31–52, 1992.

POLOVINA, M. *et al.* Surface characterization of oxidized activated carbon cloth. **Carbon**, v. 35, n. 8, p. 1047–1052, jan. 1997.

REGMI, P. *et al.* Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. **Journal of environmental management**, v. 109, p. 61–9, 30 out. 2012.

REINOSO, F. R. **Adsorbentes en la Solución de Algunos Problemas Ambientales**. Espanha: CYTED, 2004. p. 212

RENGARAJ, S.; YEON, K.; MOON, S. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials B87**, v. 87, p. 273–287, 2001.

REZA, M. T. *et al.* Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. **Bioresource technology**, v. 139, p. 161–9, jul. 2013.

REZA, M. T. *et al.* Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. **Bioresource Technology**, v. 161, p. 91–101, jun. 2014.

RILLIG, M. C. *et al.* Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. **Applied Soil Ecology**, v. 45, n. 3, p. 238–242, jul. 2010.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76-77, p. 271–294, jul. 1998.

ROMÁN, S. *et al.* Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 165, p. 127–133, jan. 2013.

RONKA, S.; TROCHIMCZUK, A. W. Carbon sorbents produced from phosphorylated gel-type styrene/divinylbenzene copolymers. **Carbon**, v. 46, n. 7, p. 1098–1100, jun. 2008.

ROSSY, C. *et al.* Palladium and copper-supported on charcoal: A heterogeneous multi-task catalyst for sequential Sonogashira–Click and Click–Heck reactions. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 755, p. 78–85, abr. 2014.

SAKAI, S. Resinas trocadoras de íons, soluções a favor do tratamento de água e efluentes. **Revista Tratamento de Água e Efluentes**, p. 1–5, 2012.

SALAME, I.; BANDOSZ, T. Study of Water Adsorption on Activated Carbons with Different Degrees of Surface Oxidation. **Journal of colloid and interface science**, v. 210, n. 2, p. 367–374, 15 fev. 1999.

SCHMOLKE, S. **Extraction of Process heat from solar energy to supply a hydrothermal power plant in Brazilian and European locations** 2009. 81f. Diploma Thesis (Diplom-Wirtschaftsingenieurin FH). University of Applied Sciences Trier, Umwelt-Campus Birkenfeld, Germany, 2010, , 2009.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008, , 2008.

- SERT, E. *et al.* Kinetic study of catalytic esterification of acrylic acid with butanol catalyzed by different ion exchange resins. **Chemical Engineering and Processing**, v. 73, p. 23–28, 2013.
- SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, ago. 2009.
- SHI, Q. *et al.* Adsorption of naphthalene onto a high-surface-area carbon from waste ion exchange resin. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 1, p. 188–194, jan. 2013.
- SHI, Q. *et al.* Utilization of waste cation exchange resin to prepare carbon/iron composites for the adsorption of contaminants in water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, p. 1–5, jan. 2014.
- SPINACÉ, M. A. DA S.; PAOLI, M. A. DE. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.
- STEENE, E. VAN DE; CLERCQ, J. DE; THYBAUT, J. W. Ion-exchange resin catalyzed transesterification of ethyl acetate with methanol : Gel versus macroporous resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 170–179, 2014.
- STEVENS, M. P. **Polymer chemistry: an introduction**. 2 nd ed. New York: Oxford University Press, New York, 1990. p. 258
- SUJATHA, E. S. *et al.* Inorganic supported polymeric catalysts. **Reactive and Functional Polymers**, v. 31, n. 1, p. 39–46, ago. 1996.
- TATANGELO, A. DE L. **Aplicação de resinas catiônicas e aniônicas no tratamento de esgoto** .2009. 55f. Monografia (Tecnologia em Produção com Ênfase em Plásticos). Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, 2009, , 2009.
- TENG, H.; WANG, S.-C. Preparation of porous carbons from phenol–formaldehyde resins with chemical and physical activation. **Carbon**, v. 38, n. 6, p. 817–824, jan. 2000.
- TENNISON, S. R. Phenolic-resin-derived activated carbons. **Applied Catalysis A: General**, v. 173, n. 2, p. 289–311, out. 1998.
- TITIRICI, M.-M. *et al.* Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6796, 2012.
- TITIRICI, M.-M.; ANTONIETTI, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 1, p. 103–16, jan. 2010.
- TITIRICI, M.-M.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem? **New Journal of Chemistry**, v. 31, n. 6, p. 787, 2007.
- TOMINAGA, K.; SATO, S.; HAYASHI, M. Activated charcoal as an effective treatment for bacterial vaginosis. **Personalized Medicine Universe**, v. 1, n. 1, p. 54–57, jul. 2012.

TORRESI, S. I. C. DE; PARDINI, V. L.; FERREIRA, V. F. O que é Sustentabilidade? **Quim. Nova**, v. 33, n. 1, 2010.

TSENG, H.-H.; WEY, M.-Y. Effects of acid treatments of activated carbon on its physiochemical structure as a support for copper oxide in DeSO(2) reaction catalysts. **Chemosphere**, v. 62, n. 5, p. 756–66, fev. 2006.

TSENG, H.-H.; WEY, M.-Y. Effects of acid treatments of activated carbon on its physiochemical structure as a support for copper oxide in DeSO(2) reaction catalysts. **Chemosphere**, v. 62, n. 5, p. 756–66, fev. 2006.

UNDRI, A. *et al.* Microwave pyrolysis of polymeric materials: Waste tires treatment and characterization of the value-added products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, n. x, p. 149–158, set. 2013.

UNUR, E. Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 92–101, mar. 2013.

VIROLAINEN, S.; SUPPULA, I.; SAINIO, T. Hydrometallurgy Continuous ion exchange for hydrometallurgy : Puri fication of Ag (I) – NaCl from divalent metals with aminomethylphosphonic resin using counter-current and cross-current operation. **Hydrometallurgy**, v. 142, p. 84–93, 2014.

WOHLGEMUTH, S. **Functional Nanostructured Hydrothermal Carbons for Sustainable Technologies : Heteroatom Doping and Superheated Vapor**2012. 141f. Dissertation (Doctor Rerum Naturalium Kolloidchemie). Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam, Potsdam, 2012, , 2012.

WOŁOWICZ, A.; HUBICKI, Z. Sorption of palladium (II) complexes onto the styrene – divinylbenzene anion exchange resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, p. 72–79, 2009.

WONG, C. *et al.* Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin. **Biochemical Pharmacology**, p. 1–10, 2013.

WU, M.; GUO, Q.; FU, G. Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO 2 activation of peanut shells. **Powder Technology**, v. 247, p. 188–196, 2013.

XIAO, L.-P. *et al.* Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 118, p. 619–23, ago. 2012.

YAGUB, M. T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YAN, W. *et al.* Mass and energy balance of wet torrefaction of lignocellulosic biomass. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 4738–4742, 2011.

YEO, T. H. C.; TAN, I. A. W.; ABDULLAH, M. O. Development of adsorption air-conditioning technology using modified activated carbon – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3355–3363, jun. 2012.

YU, L.; LUO, Y. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 220–229, 2014.

YÜRÜM, A. *et al.* Fast deposition of porous iron oxide on activated carbon by microwave heating and arsenic (V) removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 321–332, 2014.

ZAGO, J. F. **Influência das Características Físico- Químicas de Carvões Ativados na Adsorção de Saxitoxinas**. Brasília 2010. 202f. Doutorado (Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Universidade de Brasília, Brasília, 2010, , 2010.

ZHAO, L. *et al.* Nitrogen-containing hydrothermal carbons with superior performance in supercapacitors. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 22, n. 45, p. 5202–6, 1 dez. 2010.

ZHU, J.; JIA, J.; TJONG, S. C. **Nanocrystalline Materials**. 2. ed. UK: Elsevier, 2014. p. 1–25

RESUMO DO CURRÍCULO LATTES

Graduado em Química pelo Instituto Federal de Goiás-Campus Inhumas no qual atuou como pesquisador em três editais consecutivos do CNPq, nas áreas de Química Analítica, Química Orgânica e Cosmetologia. Tem experiência em química analítica na qual desenvolveu pesquisa na área de tensoativos surfactantes, em química de produtos naturais e cosmetologia de hidratação tópica, onde pesquisou durante dois anos, com ênfase em Fitoquímica e Caracterização de Metabólitos Antioxidantes aplicados à Cosmetologia, com atuação principalmente nos temas: Análise fitoquímica, caracterização de metabólitos como bioativos antioxidantes, tratamento e correção do envelhecimento cutâneo. Atuou como diretor científico na iniciativa privada durante um ano e quatro meses, sendo responsável pela elaboração e desenvolvimento de trabalhos técnico-científicos e literatura nas áreas farmacêutica e medicinal, além de atuar no desenvolvimento e criação de programas sociais nas áreas ambiental e sustentável. É Mestre em Tecnologia de Processos Sustentáveis pelo Instituto Federal de Goiás-Campus Goiânia, com formação complementada por intercâmbio internacional em 2014 na *University of Applied Sciences Trier- Umwelt Campus Birkenfeld- Alemanha*, via programa de intercâmbio acadêmico institucional "No Waste", onde desenvolveu pesquisa em Físico-Química Inorgânica, Carbonização Hidrotermal e Química de Materiais voltada para o desenvolvimento de Carvão Ativado Nanoporoso a partir de resíduos poliméricos para atuação como adsorvente e suporte de catalisadores.

Endereço para acessar CV: <http://lattes.cnpq.br/7674863764458535>

PRODUÇÃO CIENTÍFICA RESULTANTE

ANTERO, R.V.P.; DE OLIVEIRA, S.B.; BARBOSA, D.P. Produção de materiais de carbono ativo a partir de resíduos poliméricos por carbonização hidrotermal. In: Congresso Brasileiro de Química, 54. 2014, Natal. **Anais...** Associação Brasileira de Química: ABQ, 2014. ISBN 978-85-85905-10-1