



JOÃO RODRIGO COIMBRA NOBRE

**RESÍDUOS AGROINDUSTRAIS DA REGIÃO AMAZÔNICA:
POTENCIAL NA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO**

**LAVRAS - MG
2017**

JOÃO RODRIGO COIMBRA NOBRE

**RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DA REGIÃO AMAZÔNICA:
POTENCIAL NA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

Orientadora
Dra. Maria Lucia Bianchi

Coorientador
Dr. Paulo Fernando Trugilho

LAVRAS – MG

2017

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Nobre, João Rodrigo Coimbra.

Resíduos agroindustriais da região amazônica: Potencial na
Produção de carvão ativado / João Rodrigo Coimbra Nobre. - 2017.
92 p. : il.

Orientador (a): Maria Lucia Bianchi.

Coorientador (a): Paulo Fernando Trugilho.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Carvão ativado. 2. Adsorção. 3. Biomassa. I. Bianchi, Maria
Lucia. II. Trugilho, Paulo Fernando. III. Título.

JOÃO RODRIGO COIMBRA NOBRE

**RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DA REGIÃO AMAZÔNICA: POTENCIAL NA
PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO
AGRO-INDUSTRIAL WASTE OF THE AMAZON REGION: POTENTIAL IN THE
PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 15 de setembro de 2017.

Dra. Maria Lucia Bianchi UFLA

Dra. Honória de Fátima Gorgulho UFSJ

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein UFLA

Dr. Tiago José Pires de Oliveira UFLA

Dra. Maria Lucia Bianchi
Orientadora

Dr. Paulo Fernando Trugilho
Coorientador

LAVRAS - MG

2017

*Aos meus pais, José e Glória Nobre, por serem meu exemplo de vida e por sempre me apoiar.
À família, em especial, meus irmãos, meu maior patrimônio e meus maiores incentivadores.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus, nosso grande pai celestial, sempre presente em minha vida, agradeço por ter me dado força e saúde para chegar até aqui.

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Departamento de Química e técnicos responsáveis, pela utilização do laboratório e a realização de análises.

Ao Prof. Carlos Emerson e Leandro (UFPA) por disponibilizar tempo e laboratório para realização das análises.

À CAPES, pelo período concedido de bolsa e pelo financiamento do trabalho.

Aos meus pais, José e Glória Nobre e aos meus irmãos, Ana Claudia, Júnior e Ana Paula, agradeço por toda a força, paciência, carinho e amor em todos esses anos e, também, pela valorização que deram à minha formação e educação.

À toda a minha família: tios, tias, primos e primas. Obrigado, pelo carinho, confiança e palavras de força que me deram.

A minha namorada Stéphine, por todos os momentos felizes, pelo apoio e incentivo, além de todo amor e carinho, que me tornaram mais forte durante esta jornada desde o mestrado até aqui.

À minha orientadora Maria Lucia Bianchi, pela paciência, amizade e constantes ensinamentos científicos e para a vida, além da dedicação e orientação conferidas ao longo desse tempo.

Ao professor Paulo Trugilho, por toda ajuda, orientação e dicas, que muito enriqueceram este trabalho, além de repassar grandiosos conhecimentos.

Aos professores do programa de Ciência e Tecnologia da Madeira, pelos ensinamentos repassados durante todos esses anos.

A todos os companheiros da CTM, que por vários anos foram a minha família em Lavras, em especial aos que contribuíram de forma direta para execução deste trabalho.

E a todas as pessoas que, de forma direta ou indireta, colaboraram para a realização e conclusão deste trabalho.

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS!

RESUMO

Na Amazônia, além da grande quantidade de madeira, também são beneficiados diversos tipos de frutos, o que conseqüentemente gera elevada quantidade de resíduos. Uma parte deste material possui aproveitamento apenas para uso energético, porém, a grande parte é descartada como lixo. Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de quatro resíduos lignocelulósicos da agroindústria paraense via produção de carvão ativado granular, bem como avaliar as propriedades químicas desses resíduos da região amazônica, e avaliar as características químicas e físicas dos carvões ativados produzidos. Resíduos do processamento dos frutos de *Euterpe oleracea* Mart. (açazeiro), *Orbignya speciosa*. (babaçu), *Bertholletia excelsa* H.B.K (castanha do Pará) e *Elaeis guineensis* Jacq (dendê) foram coletados, caracterizados, carbonizados, ativados fisicamente com CO₂ e, em seguida, caracterizados física e quimicamente. Para a caracterização das biomassas residuais e dos carvões vegetais foi utilizada a fração retida em peneira de 60 mesh, sendo realizadas as análises: teor de extrativos totais, lignina solúvel, minerais e holocelulose. Também foram realizadas análise elementar (CHNS-O) e análise de composição química imediata para os carvões vegetais. Já para os carvões ativados produzidos foram realizadas análises para quantificação dos grupos funcionais presentes na superfície, área superficial, morfologia superficial e testes de adsorção do corante azul de metileno, fenol e íons metálicos em solução aquosa. Para análise de todos os resultados utilizou-se estatística descritiva. Foi possível concluir: que todas as quatro biomassas têm potencial para serem utilizadas na preparação de carvão ativado; os resíduos apresentaram alto teor de lignina (21,83 – 55,76) e carbono (46,49 – 53,79); alto rendimento em massa de carvão produzido (27,84 – 41,67); o carvão ativado de babaçu foi considerado microporoso, mas possui também mesoporos; os carvões de açaí, castanha e dendê foram considerados mesoporosos, mas possuem também microporos; apresentaram área superficial de 569,65 – 1101,26 m²/g; todos os carvões apresentaram alta capacidade de adsorção de azul de metileno (93 – 390 mg g⁻¹), fenol (159 – 595 mg g⁻¹) e chumbo (100 – 155 mg g⁻¹), assim como capacidade de adsorção moderada para cádmio (5 – 7 mg g⁻¹) e cromo (18 – 32 mg g⁻¹). Os carvões ativados produzidos a partir das quatro biomassas possuem poucas diferenças entre si, destacando-se o babaçu com os melhores resultados.

Palavras-chave: Isotermas. Adsorção. Carbono. Biomassa. Lignocelulósico.

ABSTRACT

In the Amazon, in addition to the large amount of wood, different types of fruits are also benefited, which consequently generates a high amount of waste, and much of this material is used only for energy use and / or much of it is discarded as waste. Therefore, the objective of this work was to evaluate the potential of lignocellulosic residues of the Paraense agroindustry, through the production of granular activated carbon, as well as to evaluate the chemical properties of the residues of four agroindustrial biomasses of the Amazon region, and to evaluate the chemical and physical characteristics of the activated carbons produced through physical activation. Residues of the processing of the fruits of *Euterpe oleracea* Mart. (açazeiro), *Orbignya speciosa*. (Babassu), *Bertholletia excelsa* H.B.K (Pará chestnut) and *Elaeis guineensis* Jacq (palm) were collected, characterized, charred, physically activated with CO₂ and then characterized physically and chemically. For the characterization of the biomass and the vegetal carbon, the fraction retained in a 60 mesh sieve where molecular chemical analysis was carried out to determine the total extractive content, soluble lignin, minerals and holocellulose, according to the standards. Elemental analysis (CHNS-O) and analysis of immediate chemical composition were also carried out for the vegetal coals. For the activated carbons produced analyzes were performed to quantify the functional groups present on the surface, surface area, surface morphology and adsorption of aqueous solutions containing dyes and metallic ions. For the analysis of all the results, descriptive statistics were used. It was possible to conclude: that all four biomasses have potential to be used in the preparation of activated carbon; the residues presented high lignin content (21,83 – 55,76) and carbon (46,49 – 53,79); high bulk yield of charcoal produced (27,84 – 41,67); the activated charcoal of babassu was considered microporous, but they also have mesopores; the acai, brown and palm coals were considered mesoporous, but also have micropores; presented surface area of 569,65 – 1101,26 m²/g; all the coals had high adsorption capacity of methylene blue (93 – 390 mg g⁻¹), phenol (159 – 595 mg g⁻¹) and lead (100 – 155 mg g⁻¹) as well as moderate adsorption capacity for cadmium (5 – 7 mg g⁻¹) and chromium (18 – 32 mg g⁻¹). Activated carbons produced from the four biomasses have few differences among them, especially babassu with the best results.

Keywords: Isotherms. Adsorption. Carbon. Biomass. Lignocellulosic.

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
CA	Carvão ativado
CAC	Carvão ativado comercial
CAG	Carvão ativado granular
CAP	Carvão ativado pulverizado
CHNS	Análise elementar: carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.
DCF	Departamento de Ciências Florestais
DQI	Departamento de Química
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis
IMAZON	Instituto do Homem e Meio Ambiente da Amazônia
LCTM	Laboratório de Ciência e Tecnologia da Madeira
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OIMT	Organização Internacional de Madeiras Tropicais
q_{eq}	Quantidade adsorvida no equilíbrio
S_{BET}	Área superficial obtida pelo método de Brunnauer, Emmett e Teller
UFLA	Universidade Federal de Lavras
UV	Ultravioleta
$1/n$	Intensidade de sorção obtida do modelo de Freundlich
PIEBT	Programa de Incubação de Empresas de Base Tecnológica
UFPA	Universidade Federal do Pará

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE ABREVIATURAS	9
1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
3 REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1 A agroindústria na região Amazônica (Estado do Pará)	13
3.2 Açaí	15
3.3 Babaçu	17
3.4 Castanha do Brasil (Castanha do Pará)	18
3.5 Dendê	20
3.6 Carvão ativado	21
3.6.1 Matérias-primas e produção de CA	23
3.6.2 Processo físico de produção e ativação	24
3.6.3 Propriedades e características do carvão ativado	25
3.7 Produção de carvão (pirólise ou carbonização)	29
4 MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1 Matéria Prima	32
4.2 Análises química e elementar dos resíduos	32
4.3 Produção do carvão vegetal (Pirólise)	33
4.4 Produção do carvão ativado (ativação)	34
4.5 Análise das características superficiais dos materiais	34
4.6 Química de superfície e grupos funcionais	34
4.7 Área superficial BET	35
4.8 Cinéticas de adsorção	36
4.9 Isotermas de adsorção	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Análises química e elementar dos resíduos	39
5.2 Rendimento da carbonização e características dos carvões vegetais	42
5.2.1 Análise elementar (CHNS-O) dos carvões vegetais produzidos	42

5.2.2 Análise imediata dos carvões vegetais	43
5.3 Características dos carvões ativados produzidos	44
5.3.1 Química de superfície e grupos funcionais	46
5.3.2 Área BET	47
5.3.3 Cinéticas de adsorção	51
5.3.4 Isotermas de adsorção	58
5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	71
6 CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

A sociedade preocupa-se cada vez mais com meio ambiente, incentivando a minimização e a não geração de resíduos, visando a reutilização e a reciclagem, bem como a recuperação de matéria e energia agregadas aos resíduos para benefícios ambientais, econômicos e principalmente, obtenção de água potável.

Uma possibilidade para o aproveitamento e valorização desses resíduos é a produção de carvão ativado (CA), um material que tem alta capacidade de adsorção, possibilitando sua utilização na recuperação de produtos químicos, na remoção de compostos orgânicos e metais, na remoção de contaminantes presentes em meio aquoso e em processos de purificação, desodorização do ar, refino do açúcar, suporte para catalisadores, processos de tratamento de água dentre outros (GHASEMI et al. 2016; SCHETINO JÚNIOR et al., 2007).

Diversas matérias-primas são utilizadas na produção de carvão ativado (CA), tais como: madeiras, ossos, cascas de coco, endocarpo de coco da baía, bagaço de cana-de-açúcar, sementes de frutos e outros (KHADEMI et al., 2015; TOUNSADI et al., 2016; DERMIBAS e KOPYA; SULAK, 2008). Toda matéria-prima carbonácea tem potencial de ser aproveitada para a fabricação de carvão ativado, contudo, nem todas são economicamente viáveis. No Brasil, a maior parte dos carvões ativados é produzida a partir de ossos bovinos, outra parte provém de precursores de origem vegetal, sendo a casca de coco a mais utilizada.

Porém, a produção brasileira de CA ainda mostra-se insuficiente frente às reais necessidades do país, tendo que importar o produto devido possuir enormes mercados consumidores, abrangendo empresas de abastecimento de água potável à população, empresas de fármacos, transporte de gases, dentre outras, com inúmeras formas de aplicação e utilização (BALKHAIR e ASHRAF et al., 2016; BORGES et al., 2003). No ano de 2016, houve diminuição na importação de carvão ativado, o que pode ser atribuído à crise econômica, onde os valores chegaram a atingir aproximadamente 13,5 milhões de dólares (4,9 mil toneladas), deixando ainda assim o Brasil com déficit (cerca de -12,3 milhões de dólares) na balança comercial para carvões ativados (MDIC, Aliceweb. 2017). Diante deste déficit, mais pesquisas e busca por novas fontes de material para a produção de carvão

ativado são necessárias, em especial, fontes de matéria-prima lignocelulósicas provenientes de resíduos da agroindústria.

A região amazônica possui diversos tipos de agroindústrias geradoras de milhares de toneladas de resíduos por dia. Boa parte desses resíduos são produzidos pelas agroindústrias de produtos de base vegetal e se dividem em: caroços de açaí, fibras de coco verde, borra das folhas de muruci e palma, torta de dendê, além dos resíduos produzidos pelo processamento de diversas frutas (ALAMAR, 2012). Diante deste cenário, torna-se importante salientar as grandes oportunidades que isso pode gerar em diversas regiões da Amazônia, com a inserção de tecnologias de conversão de biomassa, produção de novos materiais e energia, além da produção de CA e a utilização para o bem da própria comunidade, no processo de purificação de água.

Com isso, a utilização dos resíduos da agroindústria para a produção de carvão ativado é de grande importância, uma vez que este produto poderá agregar valor a uma parte do material que normalmente é descartado (ZHOU et al., 2017; TOUNSADI et al., 2016). Além disso, os CA produzidos a partir desses resíduos trariam benefícios de ordem ambiental, com o tratamento de efluentes líquidos, na remoção de corantes e metais pesados e, uma possível solução na busca por materiais precursores com custos mais baixos e em quantidades abundantes para a produção.

2 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi utilizar os resíduos agroindustriais de açaí, babaçu, castanha do Pará e dendê, comumente gerados na região Amazônica, como matéria prima na obtenção de carvões ativados, materiais com ampla aplicabilidade e alto valor agregado.

Para isso:

- ✓ As diferentes biomassas foram quimicamente caracterizadas;
- ✓ Os carvões vegetais foram produzidos e caracterizados quimicamente;
- ✓ Os carvões ativados foram produzidos a partir das biomassas;
- ✓ Os carvões ativados produzidos foram caracterizados fisicamente, quimicamente e morfológicamente;
- ✓ A influência das diferentes biomassas nas características químicas e físicas dos carvões ativados foi avaliada;
- ✓ Os potenciais de adsorção de azul de metileno, fenol e alguns íons metálicos (em solução aquosa) dos carvões ativados produzidos foram determinados e comparados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 A agroindústria na região Amazônica (Estado do Pará)

Para analisar a agroindústria na Amazônia e no Estado do Pará, em particular, convém observar o seu desenvolvimento sob diversos ângulos: do contexto primitivo, representado pela produção de farinha até as modernas indústrias de refinação de óleo de dendê; da sua evolução ao longo do tempo; da sua destruição e do surgimento de novas agroindústrias; da perspectiva política como solução para a Amazônia; das suas limitações e possibilidades (HOMMA, 2001; NOGUEIRA: SANTANA: GARCIA, 2013).

Diante disto, pode-se afirmar que as agroindústrias pioneiras no estado nasceram a partir do cultivo e beneficiamento da mandioca, cerca de 3.500 anos, pelos índios, onde foram identificados em 1995 pela paleontóloga Anna Curtenius Roosevelt, em uma Caverna da Pedra Pintada, no município de Monte Alegre, Pará. A mandioca era a base agricultura indígena e logo foi transferida para a África e para a Ásia pelos colonizadores portugueses após o descobrimento do Brasil. A chegada da modernidade foi simbolizada pela fundação da Fábrica Palmeira, em 1892, que produzia mais de 40 tipos de biscoitos, 70 tipos de massas alimentícias, entre outras. Já a agroindústria de frutas teve início no ano de 1910, quando iniciaram as atividades da Fábrica São Vicente, em Belém, de dona Maria Rita Ferreira Santos (Dona Sinhá), pioneira na fabricação de doces, geleias e compotas de frutas nativas da Amazônia. Por volta de 1945, o comerciante Ovídio Bastos, estabelecido na Avenida Mundurucus, em Belém, utilizou a primeira máquina para despolpar açaí, substituindo então as tradicionais "amassadeiras de açaí". Com a instalação da fábrica de beneficiamento de polpa de frutas da Carnta em 1991, a agroindústria de frutas regionais teve um grande crescimento no Estado do Pará. Segundo a antiga Associação das Indústrias de Polpas e Sucos de Frutas do Pará (Asspolpa), no dia 12 de dezembro de 2000, existiam cerca de 80 agroindústrias ligadas ao processamento de polpas de frutas no Estado do Pará, sendo que 30 dessas empresas trabalham com exportação do vinho de açaí. A estimativa é que 70 a 80% da polpa de açaí vendida no País são produzidos no Pará e os maiores compradores são Rio de Janeiro, São Paulo, Brasília e alguns Estados do Nordeste. Somente em Belém existem mais de 3 mil pontos de venda de açaí, como estimativa crescente do

número de pontos de vendas tanto para capital quanto para cidades do interior (FUJIYOSHI, 2000).

No ano de 1976, foi inaugurada a primeira fábrica de beneficiamento de óleo de dendê na Amazônia, pertencente à Denpasa, localizada no município de Santa Bárbara, região metropolitana de Belém. No dia 28 de julho de 1980, foi efetuada a primeira exportação de óleo de palma desta empresa para a Holanda. A produção mundial de óleo de dendê, em 1998, foi de 18 milhões de toneladas, em comparação com os 20,3 milhões de toneladas de óleo de soja, constituindo-se no segundo óleo vegetal mais consumido no mundo. A produção nacional representava somente 0,6% do total mundial e a previsão era a produção de óleo de dendê superar a produção de óleo de soja (NASCIMENTO, 1998). O Estado do Pará produziu 80 mil toneladas em 1997, que correspondeu a 85% do total nacional. Desse total, 30 mil toneladas foram exportadas e 110 mil toneladas importadas, indicando que seria possível dobrar a atual área em produção no Estado do Pará, para substituir as importações, com grandes perspectivas de expandir essa cultura (BARCELOS, 1999a; 1999b).

Com o mercado das agroindústrias de frutas amazônicas em pleno aquecimento, empresas como a D' Amazônia Indústria e Comércio de Chocolates Ltda., criada em outubro de 1999, dentro do Programa de Incubação de Empresas de Base Tecnológica - PIEBT, mantido pela Universidade Federal do Pará- UFPA, começou a fabricar bombons recheados com açaí, outros com recheio de cupuaçu e castanha-do-pará. A D' Amazônia começou a fabricar também bombons de chocolate com leite recheado de cupuaçu, depois chocolate branco com cupuaçu e com propósito de ampliar com recheios de bacuri, castanha-do-pará e licor de açaí. Estes produtos passaram a ser vendidos em Recife, Salvador, Brasília, São Paulo, Belo Horizonte, Goiânia e Rio de Janeiro, impulsionando cada vez o mercado extrativista da castanha-do-pará (BEMERGUY, 2000; ROMERO, 2000). A Fluidos da Amazônia Ltda. (perfumaria Chamma) foi fundada em 1959 e em junho de 1996 submeteu o seu projeto ao PIEBT/UFPA. Possuindo 21 lojas espalhadas pelo País na época, nas cidades de Fortaleza, Recife, Salvador, Rio de Janeiro, São Paulo, Curitiba, Belo Horizonte, Brasília, Florianópolis e Goiânia, além de quatro pontos de venda em Belém, esta empresa produzia xampu e condicionador a base de açaí, cupuaçu, castanha-do-pará, copaíba e andiroba (NINNI, 2000b). Em 1998, a empresa lançou nova linha de perfumes e cosméticos, que

utiliza patchouli, priprioca, óleos de castanha-do-pará, copaíba, andiroba, caroço de açaí e resina de ucuuba (FERREIRA, 1998). Os castanhais nativos apresentam uma produtividade média de 36 litros por hectare, baseando-se na existência de 3 a 4 árvores por hectare. O beneficiamento da castanha-do-pará é efetuado há várias décadas em Belém, Óbidos e Manaus para exportação. Da produção nacional, 85% destinam-se às exportações e 15% ao consumo doméstico. Os três maiores compradores de castanha-do-pará sempre foram os Estados Unidos, a Inglaterra e a Alemanha, que respondem por mais de 80% do destino das exportações, e o restante, para mais de 20 países.

Outra cultura que impulsiona a agroindústria paraense é a que trabalha com coco babaçu para extração de óleo. Atividades relacionadas com as sementes de babaçu chegam a gerar cerca de 300 mil postos de trabalho, desde a coleta, normalmente realizados pelas "quebradeiras", até o local de refino do óleo. O coco babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.), palmeira encontrada principalmente no Norte e Nordeste do Brasil. Esta matéria prima apresentou no ano de 2013 uma produção de 102,3 mil toneladas (SFB, 2013), com diversas finalidades, tais como uso alimentício e geração de energia. Essa palmeira tem sido alvo de diversos estudos, auxiliando, principalmente, a agricultura de subsistência. Entre esses estudos, destacam-se os realizados por May et al. (1985a, b), Albiero et al. (2011), Mitja et al. (2008), para a produção de etanol como fez Pavlak et al. (2007) e também para a agropecuária por Xenofonte et al. (2009). Na região da BR 230, conhecida como Transamazônica, entre os municípios de Anapú e Medicilândia (estado do Pará), há em abundância essa palmeira, considerada por muitos pecuaristas como praga e utilizada por diversas famílias de baixa renda para a produção de carvão. O babaçu é explorado visando à utilização do óleo presente nas amêndoas para o uso cosmético e culinário, sendo a casca um resíduo do processo de quebra manual (EMMERICH; LUENGO, 1996).

3.2 Açaí

Açaí é o nome popular do fruto de uma palmeira do gênero *Euterpe*, espécie *Euterpe oleracea*. De origem amazônica, é encontrado em estado silvestre e faz parte da vegetação das matas de terra firme, várzea ou igapó (BACELLAR, 2006), crescendo em touceiras, compostas por vários estipes e pode chegar até 25 pés em cada touceira (REIS et al., 2002).

Fornecedor do principal produto do extrativismo vegetal da Região Norte do Brasil, o açazeiro é uma palmeira tropical de origem amazônica, em ecossistemas de várzea, cujo fruto, o açaí, constitui grande relevância sócio-ambiental e econômica para a região, tendo sua produção e comercialização concentradas em uma área não muito grande. Utilizado na alimentação por grande parte da população apresenta crescente utilização na indústria fármaco-alimentícia e produtos para exportação (ROGEZ, 2000; NASCIMENTO et al., 2007; TEIXEIRA et al., 2008).

Com uma produção de 106.562 toneladas de um total de 124.421 toneladas, o principal produtor de açaí é o Estado do Pará (85,6% da produção nacional) IBGE (2010). Porém, Sagri (2010) aponta que o estado produziu cerca de 604 mil toneladas do fruto em uma área colhida de 61.814 há. Já de acordo com os dados do CONAB, 2016 a produção no estado chegou a 1.012.740 toneladas no ano de 2015. Dos frutos do açazeiro é extraído o vinho, polpa ou simplesmente açaí, como é conhecido na região. O caroço que é considerado resíduo corresponde a 85% do peso total, do qual a borra é utilizada na produção de cosméticos; as fibras em móveis, placas acústicas, xaxim, compensados, indústria automobilística, entre outros; os caroços limpos na industrialização de outros produtos, como na torrefação de café, panificação, extração de óleo comestível, fitoterápicos e ração animal, além de uso na geração de vapor, carvão vegetal e adubo orgânico. A polpa representa 15% e é aproveitada, de forma tradicional, no consumo alimentar, sorvetes e outros produtos derivados (TINOCO, 2005; HOMA, 2005).

Principal subproduto da indústria de processamento do açaí, o caroço é uma semente oleaginosa formada por um pequeno endosperma sólido ligado a um tegumento que na maturidade é rico em celulose. Rodríguez-Zúñiga et al. (2008) reportaram que o caroço do açaí é composto por 53,20 % de celulose, 12,26 % de hemiceluloses e 22,30 % de lignina. Segundo Teixeira et al. (2004), o caroço do açaí apresenta quimicamente 97,40 % de matéria orgânica, 2,60 % de cinza, relação C/N de 48,50 e pH 5,05. Adicionalmente, conforme Nogueira (2007), esse resíduo disponibiliza um potencial energético de 4500 kcal kg⁻¹.

3.3 Babaçu

A palmeira conhecido por babaçu é uma espécie perenifólia e heliófita, ocorrente naturalmente no Brasil e em outros países da América como México, Peru e Colômbia (EMBRAPA, 1984), existindo três distintos gêneros da família *Arecaceae*: *Scheelea*, *Attalea* e *Orbignya*, sendo a espécie *Orbignya phalerata* Mart., a de maior ocorrência (TEIXEIRA, 2008). É importante destacar, ainda, os babaçuais da Bolívia presentes em Santa Cruz de La Sierra, nas fronteiras com os estados brasileiros do Acre e Rondônia (EMBRAPA, 1984).

Essas palmeiras podem chegar a até 30 m de altura e produzir seis cachos de frutos (drupas) por palmeira em cada temporada, apresentando por cacho cerca de 20-25 frutos (TEIXEIRA, 2008; LORENZI, 2010). A palmeira inicia o ciclo produtivo entre sete e dez anos, e termina com 35 anos, com produtividade média de 2,2 até 15,6 toneladas de frutos por hectare por ano (NOGUEIRA; LORA, 2003).

Em anos anteriores, o Nordeste brasileiro foi o grande responsável pela produção de amêndoas do coco babaçu, correspondendo a praticamente o total da produção brasileira. O Maranhão é o maior produtor dessa região e conseqüentemente do Brasil, correspondendo a 94% da produção nacional. Esse estado apresentava 9.458.000 ha de babaçuais, ou seja, aproximadamente 65% da área nacional. Porém, é importante ressaltar que no sudeste do Estado do Pará, existe a ocorrência natural de grande área de babaçuais (EMBRAPA, 1984).

De acordo com estudos realizados, cerca 12% do fruto correspondem ao epicarpo, 23% ao mesocarpo, 58% ao endocarpo e 7% às amêndoas, o que nos mostra que, aproximadamente 93% do total do fruto é resíduo (EMBRAPA, 1984; EMMERICH; LUENGO, 1996; DIAS et al., 2012). Com isso, para cada tonelada de coco babaçu tem-se 930 kg de resíduos.

Na atualidade, a exploração do babaçu visa a utilização do óleo presente nas amêndoas para o uso em cosméticos e culinário, sendo a casca um resíduo do processo de quebra manual realizada quase na sua maioria por mulheres. Em relação à disponibilidade atual de resíduo do coco babaçu, Dias et al. (2012) estimaram, com base na produção de amêndoas de 106.055 toneladas fornecida pelo IBGE (2013a), um montante de 1.409.016 toneladas. Teixeira (2008) estimou que o potencial brasileiro é de 6,8 milhões de toneladas de frutos/ano, sendo o Maranhão o estado com maior potencial (92%), desde que melhorias

no processo de exploração sejam efetuadas. O resíduo apresenta uma perspectiva animadora para o uso bioenergético, principalmente a produção de carvão vegetal para uso na siderurgia (EMMERICH; LUENGO, 1996). Contudo, apesar da grande oferta de resíduo, a maioria desta biomassa ainda é descartada e de forma inadequada (DIAS et al., 2012), o que pode trazer impactos negativos ao meio ambiente.

Diante desta considerável oferta de resíduos do coco babaçu no Brasil, em especial, nos estados do Maranhão e em parte do estado do Pará, e da sua importância social para as comunidades extrativistas (TEIXEIRA, 2008; PORRO; VEIGA; MOTA, 2011; DIAS et al., 2012) tornam-se fundamentais pesquisas relacionadas ao seu adequado aproveitamento energético, sendo a produção de produtos com maior valor agregado dessa biomassa uma das opções viáveis.

Protásio et al. (2014) destacaram as características químicas do resíduo do coco babaçu na produção de energia. O resíduo em relação a sua composição química molecular possui 61,65% de holocelulose, 31,03% de lignina, 5,59% de extrativos e 1,73% de cinzas. Em relação a sua composição química elementar, o resíduo possui 47,28% de carbono, 5,81% de hidrogênio, 1,31% de nitrogênio, 43,87% de oxigênio e 1,73% de enxofre. Já em relação a sua composição química imediata, o resíduo possui 78,41% de materiais voláteis, 19,86% de carbono fixo e 1,73% de cinzas. Estas características também indicam que o resíduo do coco babaçu possui elevado potencial para ser utilizado como precursor na produção de carvão ativado.

3.4 Castanha do Brasil (Castanha do Pará)

Castanha do Brasil como hoje é conhecida, a espécie *Bertholletia excelsa* pertence à família *Lecythidaceae* e cresce em uma vasta zona da América do Sul, principalmente na região do Estado do Pará, Brasil. Castanheira do Pará, o nome dado no Brasil para esta árvore, pode ser encontrada na Amazônia do Brasil, em países como Peru, Colômbia, Venezuela e Equador. A árvore é de grande porte, com frequência a atingir uma altura de 50 m ou mais. O fruto é uma cápsula grande, conhecido como ouriço. Dentro de cada ouriço podem existir cerca de 12-25 “castanhas” com sua própria casca individual. Uma árvore pode produzir cerca de 300 ou mais destes ouriços com o fruto. O núcleo da semente contém

65-70% de óleo, que pode ser utilizado no fabrico de sabão e 17% de proteína. Milhares de toneladas de Castanha do Brasil são exportados a cada ano (BONELLI et al., 2001).

A Castanha do Pará é um dos principais produtos exportados da Amazônia, em 2010 apresentou aumento de 7,7% em sua produção, com tendência de crescimento verificada nos últimos três anos sendo mantida. Essa variação deve-se à grande procura pelo produto, principalmente por empresas ligadas ao comércio exterior. Nos últimos anos, os estados do Amazonas (11.785 toneladas), Acre (13.599 toneladas) e Pará (9.023 toneladas) foram considerados os maiores produtores de castanha. Esses estados, juntamente com Rondônia, são responsáveis por 90% da produção nacional, sendo que em 2014 essa produção ultrapassou as 40 mil toneladas de castanha (CONAB, 2015).

Estima-se que para cada tonelada de castanha limpa é gerada 1,4 tonelada de resíduos, compostos por cascas e o chamado ouriço, o fruto do castanheiro. Com isso, o total de cascas e ouriços gerados ultrapassa 56 mil toneladas. Oliveira & Lobo (2009) citam que o fruto da Castanheira do Brasil tem, em média, 2,4 kg, e que, aproximadamente, 1/3 de seu peso é constituído pelas sementes. Logo, para cada fruto coletado, tem-se, em média, 1,6 kg de resíduo, ou ainda, para cada 1 kg de castanha coletada, tem-se a geração de 2 kg de ouriço, que podem ser aproveitados.

Estudos realizados por Bonelli et al. (2001), mostram que uma forma de se aproveitar os resíduos da produção de castanhal é o processo de pirólise destes resíduos. Os autores citam que os resíduos possuem características que demonstram sua capacidade para se transformar em carvão vegetal e conseqüentemente carvão ativado, possuindo composição química imediata de 76,1% para materiais voláteis, 22,2 % para carbono fixo e apenas 1,7% para cinzas. Estes mesmos autores também apresentaram as características químicas elementares desse material, que condizem com a sugestão para utilização como precursores na produção de carvão vegetal e ativado, possuindo 50,0% de carbono, 5,8% de hidrogênio, 0,7% de nitrogênio e 43,5 de oxigênio. Nogueira et al. (2014) mostram que o carvão vegetal produzido a partir de resíduos da castanha possui as qualidades necessárias para ser utilizado como precursor de carvão ativado, encontrando valores para análise química imediata com umidade de 4,71%, 20,79% de materiais voláteis, 0,87% de cinzas e 78,33% de carbono fixo.

3.5 Dendê

O dendezeiro (*Elaeis guineensis*, Jacq.) é uma palmeira africana que foi introduzida no Brasil pelos escravos trazidos para o país. Na Amazônia, pesquisadores do IAN (Instituto Agrônomo do Norte) plantaram no Pará, em 1951, algumas linhagens provenientes do continente africano a fim de verificar a adaptabilidade e produção desta palmeira na região. O plantio do dendê, em escala industrial, no Estado do Pará, deve-se à iniciativa da então Superintendência do Plano de Valorização Econômica da Amazônia (SPVEA) que, em 1967, firmou convênio com o Institut de Recherches pour les Huiles et Oleagineux (IRHO) para implantar e desenvolver o bloco-piloto de 1.500 ha do Projeto de Dendê daquela instituição, o qual foi transferido posteriormente, para a iniciativa privada, por meio de licitação pública, surgindo então a empresa Dendê do Pará S.A. (DENPASA). O Pará, atualmente, é o maior produtor de óleo de palma do Brasil, concentrando mais de 80% da área plantada com dendezeiros (EMBRAPA, 1989; MÜLLER & ALVES, 1997).

A palmeira do dendê é uma oleaginosa de grande produtividade e conhecida no mundo, podendo fornecer, anualmente, de 4 a 6 toneladas de óleo por ha, enquanto o coqueiro produz 3 toneladas, a oliveira 2 toneladas, o amendoim 1,2 tonelada e a soja 0,6 tonelada de óleo por há (IRHO, s/data). É uma cultura permanente que inicia sua produção no terceiro ano após o plantio, atinge o máximo produtivo a partir do oitavo ano e pode ser explorada economicamente por vinte anos. Produz durante o ano todo, sem problemas de safras estacionais, permitindo ocupação de mão de obra todos os meses do ano. A evolução da produção de dendê no Pará nos últimos dez anos foi muito grande.

A área plantada de dendê no estado do Pará compreende três grandes polos de produção (Tocantins, Rio Caeté e Guamá), sendo envolvidos por nove municípios: Moju, Tailândia, Tomé- Açú, Bonito, Acará, Igarapé-Açu, Santo Antônio do Tauá, Santa Isabel do Pará e Castanhal. Estes municípios juntos correspondem por 62,39% da produção do estado, sendo que no de 2013 a produção chegou a 1.040.538 de toneladas de torta de dendê (FAPESPA, 2015).

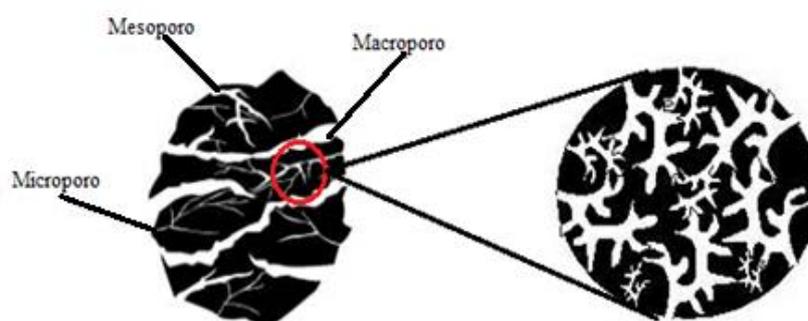
Rosa et al. (2010), explicam que o processamento dos frutos do dendezeiro, fornece em média os seguintes produtos e subprodutos: óleo de palma bruto 20%; óleo de palmiste 1,5%; torta de palmiste 3,5%; engaços 22%; fibras da prensagem do mesocarpo (torta de

dendê) 12%; cascas 5%; e uma enorme quantidade de efluentes líquidos, denominado Palm Oil Mill Effluent (POME). Segundo esta pesquisadora, vários usos já foram desenvolvidos para resíduos da cultura do dendê, como por exemplo: os engaços podem ser usados em compostagem natural ou mecanizada; as cascas são usadas como combustível; as cinzas de caldeira da agroindústria do dendê têm o potencial de serem usadas como adubo; a torta de palmiste pode ser amplamente utilizada na alimentação de animais domésticos, participando da composição de rações; a fibra do mesocarpo pode ser usada como adubo orgânico. Visto que a produção de resíduos de dendê provavelmente será elevada e ampliada com o aumento do consumo de biodiesel e redução de combustíveis fósseis, Rosa et al. (2010), sugerem que futuramente, haverá grande quantidade de resíduos de fibras facilmente disponíveis para aplicações de maior valor agregado. A determinação do ponto ótimo de utilização e a prospecção de novos usos desses recursos ainda devem ser pesquisadas mais profundamente. Há ainda amplo espaço para tecnologias que agreguem maior valor aos resíduos da dendecultura e uma fonte de central interesse é a produção de carvão ativado.

3.6 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um material carbonáceo de estrutura porosa e apresenta pequena quantidade de heteroátomos, principalmente oxigênio, ligado aos átomos de carbono. É um material que tem área superficial específica e porosidade elevada (Figura 1) conferindo-lhe a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto em fase líquida como gasosa (GORGULHO et al., 2008). Durante a ativação, a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono, podendo o carvão apresentar área superficial superior de 200 a 800 m² g⁻¹, após a ativação (CLAUDINO, 2003).

Figura 1 - Representação esquemática de um grão poroso



Fonte: Lecarbone (2012).

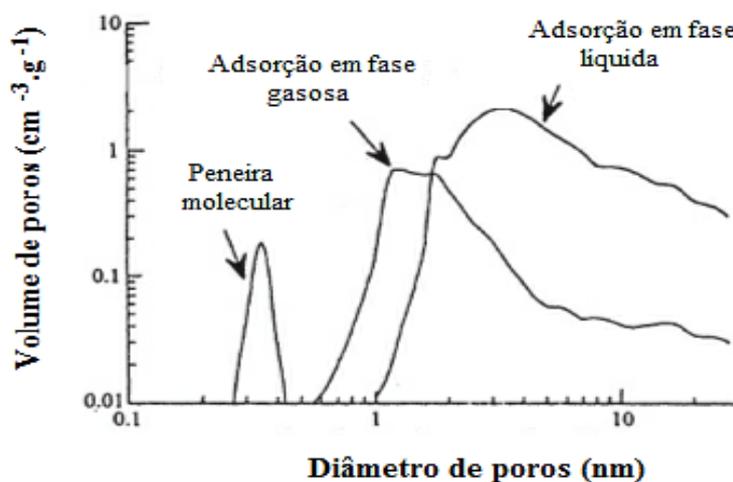
O CA gera bastante interesse em muitos setores econômicos e relaciona-se a muitas indústrias, tais como as de processamento de alimentos, farmacêuticas, química, petróleo e automobilística, entre outras. Pode ser amplamente utilizado como adsorvente na purificação de líquidos e gases, na remoção de compostos orgânicos e metais e também como catalisador e suporte para catalisador. Esses carvões podem ser encontrados na forma de pó, granulado ou fibroso, de acordo com seu tamanho e formato, tendo, cada tipo, uma aplicação específica (GÜRSES et al., 2006).

De acordo com Claudino (2003) cerca de 400.000 toneladas de CA eram produzidas, anualmente, no mundo. Essa produção era obtida a partir de um milhão de toneladas de precursores diferentes. Em torno de 1/3 da produção mundial de CA é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos e na Europa.

O carvão ativado é um dos adsorventes mais importantes, do ponto de vista industrial, sendo utilizado para separação e purificação de misturas em fase gasosa e líquida (Figura 2). É, normalmente, utilizado como material adsorvente no tratamento de água, em controle de emissões industriais poluentes, na purificação de gases, em armazenamento de gás e nas peneiras moleculares (SCHETINO JÚNIOR et al., 2007).

O poder adsorvente do carvão ativado é proveniente da elevada área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (YANG, 2003).

Figura 2 - Distribuição de tamanho de poros de CA com base em aplicações específicas



Fonte: Adaptado de Inagaki (2000).

3.6.1 Matérias-primas e produção de CA

Na produção de CA podem ser utilizados diferentes precursores de origem vegetal, animal e mineral. As matérias-primas mais utilizadas para a fabricação de CA são carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfa, resíduos de petróleo e ossos de animais, entre outras. Os materiais minerais, são encontrados em abundância, porém não são renováveis, já os materiais de origem vegetal são encontrados em abundância, são renováveis e de baixo custo, os quais têm alto conteúdo de carbono e baixo conteúdo de compostos inorgânicos (BANSAL; DONET; STOECKLI, 1988).

Couto (2009) comenta que os principais precursores do carvão ativado produzidos em escala comercial são as madeiras de pinus e de eucalipto e o endocarpo do coco-da-baía (*Cocos nucifera*).

Os materiais vegetais têm sido muito empregados na produção de carvão ativado, pois são constituídos, basicamente, pelos compostos estruturais de celulose, hemiceluloses e lignina, e constituintes menores. Estes últimos incluem compostos orgânicos, também chamados de extrativos (ésteres, álcoois, esteroides e outros), e inorgânicos ou compostos minerais (SJÖSTROM, 1981). Outros fatores a serem considerados são o custo e a disponibilidade do material precursor (BANDOSZ, 2006).

Diante do grande problema ambiental gerado pelo descarte de resíduos agroindustriais, criou-se a possibilidade de aproveitamento desses resíduos para a produção do CA. Com isso, os resíduos agrícolas como palha de arroz, palha de trigo, pendão de milho e caroço de azeitona, também estão fazendo parte da lista de materiais precursores para produção de CA (ZVINOWANDA et al., 2009).

3.6.2 Processo físico de produção e ativação

Allen e Koumanova (2005) comentam que o desafio na produção de carvão ativado é produzir carvão bem específico, com características particulares. As formas e as características dos carvões ativados são altamente dependentes dos precursores e os métodos de ativação utilizados. Por isso, diferentes formas físicas de carvões são produzidas de acordo com as suas aplicações.

O processo físico de produção de CA envolve duas etapas básicas: a carbonização da matéria-prima precursora em uma atmosfera inerte e a ativação do material carbonizado. A carbonização é o tratamento térmico, mais conhecido como pirólise, em que o precursor sofre ação de temperaturas superiores a 200°C. Nessa etapa, são removidos componentes voláteis e gases leves, produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece uma posterior ativação. Porém, os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do material carbonizado serão a taxa de aquecimento, a temperatura de pirólise, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima (SOARES, 2011).

A ativação física é o processo posterior à pirólise. Consiste na submissão do material carbonizado à um tratamento térmico, visando ao aumento da área superficial. Esta é a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Neste processo de ativação, deseja-se o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica), de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica (CLAUDINO, 2003).

A ativação é necessária para aumentar a porosidade e para limpar os poros, pois, durante a carbonização, as estruturas ficam cheias de alcatrão, bloqueando-os (TURMUZ et al., 2004).

Este processo de ativação desenvolve a porosidade do carvão e torna-o adequado para fins de adsorção (HAYASHI et al., 2000). A ativação física é realizada por um agente oxidante, tal como CO₂, vapor d'água, oxigênio (O₂) ou uma mistura deles a temperaturas elevadas, que podem atingir até 900 °C (MARSH e REINOSO, 2006; YUEN e HAMEED, 2009).

De modo geral, muitos autores comentam que a ativação física pode produzir carvão mais microporoso, apropriados para o uso em processo de adsorção de moléculas pequenas (gases) e solventes, enquanto a ativação química produz carvões com poros maiores, mais apropriados para adsorção de moléculas grandes, tais como corantes (SAI e KRISHNAIAH, 2005).

Durante a ativação térmica de materiais lignocelulósicos com vapor d'água ou CO₂, diferentes efeitos sobre o desenvolvimento da microporosidade acontecem. Nos estágios iniciais do processo de ativação com CO₂ desenvolvem-se microporos, enquanto que, com o vapor d'água, há o alargamento dos microporos iniciais do carvão (MOLINA et al., 1996).

3.6.3 Propriedades e características do carvão ativado

Os carvões ativados são, geralmente, caracterizados de acordo com o modo de ativação. O conhecimento das diferentes variáveis durante o processo de ativação é muito importante no desenvolvimento da porosidade do carvão.

A estrutura do CA é constituída por átomos de carbono que estão ordenados em pilhas paralelas de camadas hexagonais, extensivamente reticulados e tetraedricamente ligados. Vários heteroátomos, incluindo oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e outros, podem ser encontrados na matriz de carbono sob a forma de átomos e/ou grupos funcionais (EL-HENDAWY, 2005).

Em processos de ativação tanto física quanto química, o conhecimento de diferentes variáveis (tipo de precursor, processos de carbonização, método de ativação e agentes oxidantes) é muito importante no desenvolvimento da porosidade do CA (WU; TSENG; HU, 2005). A capacidade de adsorção do CA está relacionada com as suas propriedades, tais como área de superfície (m² g⁻¹), volume dos poros (cm³ g⁻¹) e distribuição de tamanho de poro e da estrutura dos poros. O desenvolvimento de microporos (< 2nm); mesoporos (2-50

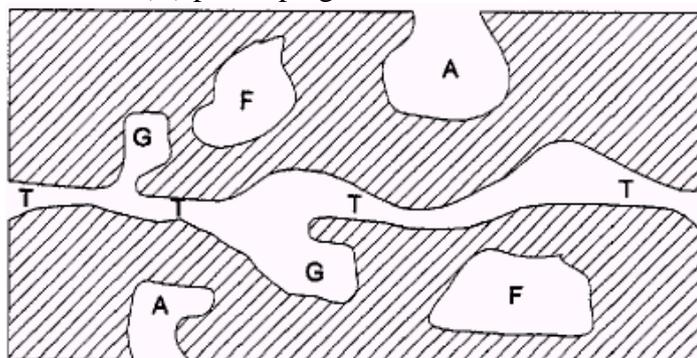
nm) e macroporos (> 50 nm) é importante porque permite que o carvão possa adsorver grandes quantidades de variados tipos de adsorbatos, quer a partir de gás ou de correntes líquidas.

Carvões ativados são classificados em três tipos: granular, fibroso e pó, de acordo com o tamanho e a forma dos poros, e cada tipo tem uma aplicação específica (SRINIVASAKANNAN e ABU BAKAR, 2004).

Basicamente, a estrutura de um carvão ativado é classificada em três grupos, os microporos (< 2 nm), os mesoporos (2-50 nm) e os macroporos (> 50 nm) (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC, 1972).

Quanto à forma, os poros podem ser classificados como abertos ou fechados. O poro aberto corresponde a “buracos” que se comunicam com a superfície externa. Se o mesmo permite o fluxo de um fluido, o poro é classificado como poro de transporte, podendo apresentar braços (tipo gaiola) que não contribuem para o fenômeno de transporte. O poro fechado corresponde a um “buraco” isolado (Figura 3).

Figura 3 - Diferentes tipos de poros em um sólido: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola



Fonte: Gregg e Sing (1982).

Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente, de acordo com o precursor e o processo de fabricação utilizado.

Dois tipos de áreas superficiais existem em um sólido. A área externa é constituída por espaços existentes entre partículas e é tanto maior quanto maiores forem as imperfeições existentes, como sulcos e fissuras. Essas imperfeições apresentam dimensões maiores no comprimento do que na largura. Já a área interna é formada por parede de sulcos, poros e

cavidades mais profundas do que compridas. Esta área representa a maioria da área total dos sólidos (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

A área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) é uma característica importante no processo de adsorção do CA e, na maioria das vezes, é determinada em função da quantidade de um adsorbato necessário para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. O método experimental mais importante para a determinação da área superficial de um adsorvente é o método de Brunauer, Emmett e Teller ou BET. Esse método se baseia na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões, na temperatura de $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$, empregando-se uma equação que permite obter o volume de nitrogênio necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvido (MCBRIED, 1960). Outro método para se estimar a área superficial do CA é por meio de moléculas modelo, como iodo ou azul de metileno (AM), de acordo com seus respectivos diâmetros (STAVROPOULOS e ZABANIOTOU, 2005).

Grande parte dos materiais carbonáceos possui porosidade natural, com área superficial entre 10 e $15\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (CLAUDINO, 2003). Durante o processo de ativação, a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. De acordo com o autor, após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de $800\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Porém, existem também os carvões superativos, que já são produzidos em escala comercial com áreas superficiais de, aproximadamente, $3.000\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, que podem ser produzidos como partículas finas ou granulares (WANG; TAN; LIANG, 2009).

Os carvões ativados comerciais têm, tipicamente, área de superfície total na gama de 450 a $1500\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, sendo medido pelo método de BET. O volume de poros dos carvões ativados comerciais, normalmente, varia de 0,5 a $1,5\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ (YEHASKEL, 1978).

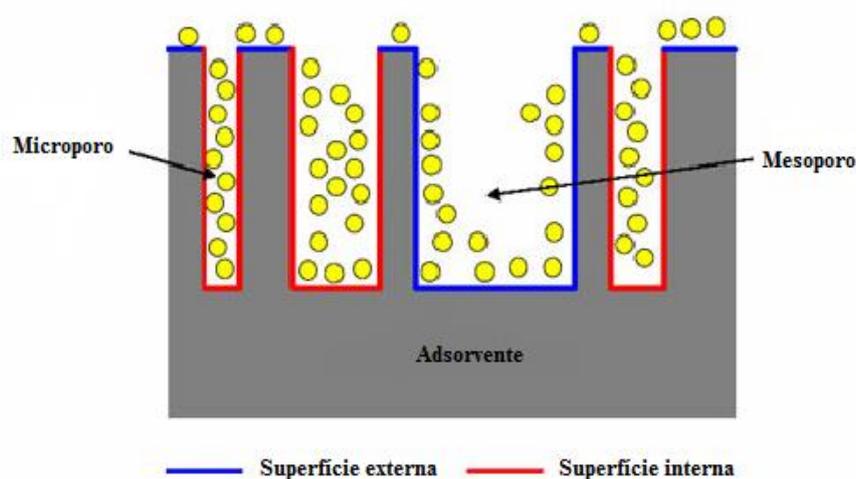
Couto et al. (2012) relatam que o carvão ativado fisicamente obtido a partir de serragem de eucalipto tem área superficial de $500\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, alta microporosidade e potencial para a adsorção de poluentes comumente encontrados em efluentes industriais, tais como fenol e corante.

Devido à importância da distribuição de poros, é necessário caracterizar a estrutura porosa do carvão ativado e, para isso, existem várias técnicas, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas (DÍAZ; HERNANDEZ-HUESCA; AGUILAR-ARMENTA, 1999). Este é um fenômeno da retenção de moléculas gasosas ou líquidas junto

à superfície de um sólido. Como a adsorção ocorre na superfície do sólido, adsorventes desenvolvidos para aplicações práticas devem apresentar grande área superficial específica (CLAUDINO, 2003).

Outra característica interessante é a superfície exterior do CA (Figura 4) que é importante para diferenciar a adsorção devido ao volume de microporos presentes na superfície exterior. Esta superfície é não microporosa e inclui os mesoporos e os macroporos. Por conseguinte, é interessante comparar o valor da área de superfície específica BET com a exterior. Uma adsorção de multicamadas pode ocorrer na superfície exterior do material poroso. Em geral, a superfície exterior varia entre 10 e 200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o carvão ativado. O método de Lippens e de Boer determina a área de superfície externa (SLASLI, 2002).

Figura 4 - Representação esquemática da superfície externa e interna de um material poroso



Fonte: Slasli (2002)

Para a determinação de alguns grupos químicos presentes na superfície dos carvões o método mais utilizado é a titulação de Boehm. Esse método consiste na titulação do carvão com diferentes reagentes para identificar os grupos superficiais. A metodologia baseia-se no uso de reações da química orgânica para a caracterização dos oxigênios quimissorvidos na superfície do carvão ativado, como grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas (BOEHM, 1994).

3.7 Produção de carvão (pirólise ou carbonização)

O carvão vegetal é uma fonte secundária de energia produzida a partir da pirólise (ou carbonização) da madeira, em temperaturas acima de 270°C, na ausência ou na presença de quantidades controladas de oxigênio atmosférico (ANTAL e GRØNLI, 2003; SYRED et al., 2006; TRUGILHO e SILVA, 2001). Durante a pirólise, a biomassa submete-se à decomposição térmica, ocorrendo uma modificação exaustiva de seus componentes, com consequente liberação de gases, vapores d'água, líquidos orgânicos e formação de resíduo líquido (alcatrão) e sólido (carvão) (FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS - CETEC, 1980).

O processo de carbonização é, geralmente, descrito em termos de reações primárias e secundárias. As reações primárias são conversões dos componentes principais da madeira em produtos, incluindo gases, líquido (alcatrão) e carvão (sólido), enquanto as reações secundárias reduzem os produtos de reações primárias (particularmente o alcatrão) em frações mais leves, resultando, principalmente, em gases (SYRED et al., 2006).

A carbonização envolve, portanto, fenômenos demasiadamente complexos que originam um elevado número de compostos. O processo de pirólise pode ser refinado em etapas de acordo com a temperatura, a reação predominante e os produtos formados. Estas etapas podem ocorrer de modo simultâneo durante a carbonização. De acordo com Trugilho e Silva (2001), em temperaturas inferiores a 200°C, ocorre a secagem da madeira; de 200°C a 280°C, ocorrem reações endotérmicas, com produção de ácido acético, metanol, H₂O, CO₂ e outros; de 280°C a 500°C, ocorrem reações exotérmicas e a produção de gases CO, CH₄, etc. e de alcatrões; já para temperaturas acima de 500 °C, ocorre a liberação de pequenas quantidades de voláteis, em especial H₂.

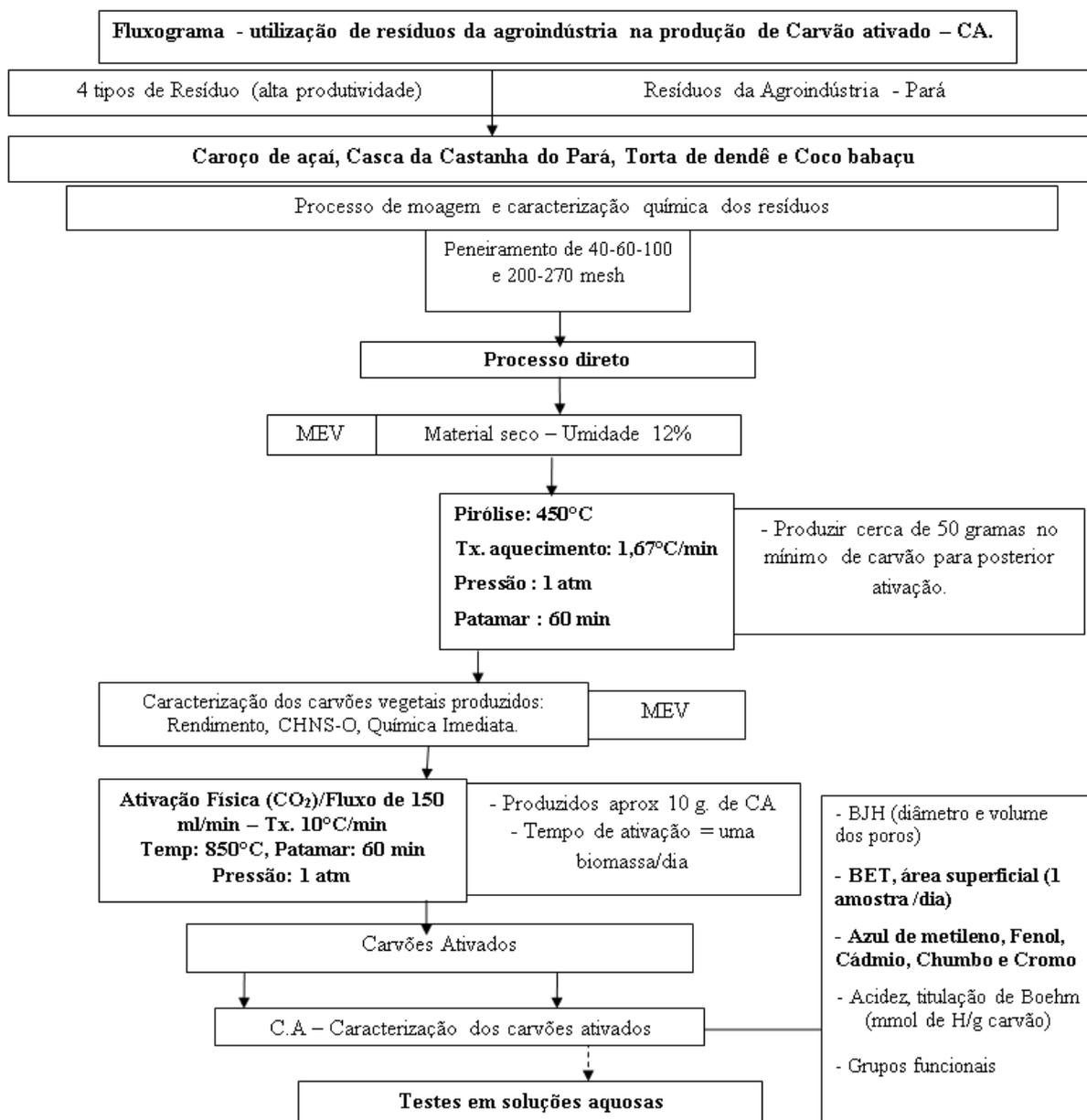
Como a carbonização ocorre em etapas, nas quais as hemiceluloses se degradam primeiro, em temperaturas entre 200°C a 260°C, seguidas da celulose, a 240°C a 350°C e lignina, a 280°C a 500°C. Portanto, é de se esperar que o rendimento em carvão vegetal produzido da madeira seja influenciado por sua composição química. Em geral, materiais orgânicos com maiores porções de compostos aromáticos conferem maiores rendimentos em carvão (BYRNE e NAGLE, 1997).

Uma pesquisa com vários tipos de biomassa, realizada por MacKay e Roberts (1982 citados por ANTAL E MOK, 1990), revelou um intervalo de 25,9% a 35,2% em rendimento de carvão, sendo possível relacionar a variação com os teores de lignina, holocelulose e extrativos da biomassa. Espécies com alto teor de lignina proporcionaram os maiores rendimentos. A composição do substrato de biomassa também afeta os teores de cinzas e enxofre do carvão, bem como os teores de ácido acético e ácido fórmico, acetato de sódio e produtos oleosos contidos nos vapores de pirólise.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os procedimentos realizados neste trabalho estão descritos nas subseções a seguir. O esquema global de preparo das amostras e as análises está exposto na Figura 5.

Figura 5 - Esquema global para o processo de produção de carvão ativado



4.1 Matéria Prima

Para a realização deste trabalho, foram utilizados resíduos agroindustriais comumente gerados a partir do beneficiamento nas agroindústrias da região Amazônica. Os resíduos foram coletados no município de Castanhal, que fica localizado na região nordeste do Estado do Pará. Foram utilizados separadamente os resíduos das espécies *Euterpe oleracea* Mart. (Açaizeiro), *Orbignya speciosa*. (Palmeira Babaçu), *Bertholletia excelsa* H.B.K (Castanheira) e *Elaeis guineensis* Jacq (Dendezeiro).

Os resíduos de processamento do Açaizeiro são constituídos de caroços, resultantes do beneficiamento de despulpamento. Os resíduos da Castanheira são constituídos de cascas e ouriços proveniente do processamento para obtenção das amêndoas da castanha. Já os resíduos da Palmeira Babaçu são constituídos do endocarpo e mesocarpo obtidos a partir do processamento para obtenção de óleo das amêndoas do coco. Os resíduos do Dendezeiro são constituídos da casca (endocarpo) do coco, obtidos a partir do processamento para retirada das amêndoas.

Parte do material foi acondicionado em sacos plásticos, devidamente fechados e identificados. Em seguida foram triturados e peneirados em jogo de peneiras com granulometria de 40, 60,100, 200 e 270 mesh para posterior análises. Os materiais classificados granulometricamente foram acondicionados em sala de climatização, com condições de temperatura de 20 ± 2 °C e umidade de $65\pm 3\%$, até atingirem massa constante, com umidade média de 12%. A outra parte do material *in natura* foi apenas aclimatada para após ser carbonizada.

4.2 Análises química e elementar dos resíduos

As análises químicas para quantificação da lignina, componentes secundários totais (extrativos) e constituintes inorgânicos (minerais) dos materiais foram realizadas de acordo com as normas relacionadas na Tabela 1.

A determinação do teor de holocelulose foi realizada por diferença em relação aos outros constituintes químicos como extrativos totais, lignina e minerais.

Tabela 1 - Normas utilizadas para análise química dos materiais

Ensaio químico	Normas ABNT
Extrativos totais – EXT. (%)	NBR 14853/2010
Lignina insolúvel – LIG. (%)	NBR 7989/2010
Minerais – MIN. (%)	NBR 13999/2003

Para a análise elementar (CHNS), utilizou-se a fração que passou pela peneira 200 mesh e ficou retida na de 270 mesh, indicada para a realização da análise. A quantificação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio (por diferença) foi realizada em um analisador universal da marca Elementar, modelo Vario Micro Cube. O analisador utiliza, como gases de arraste e ignição, o hélio e o oxigênio, respectivamente. As amostras de 2 mg e em três repetições para cada biomassa foram acondicionadas em cápsulas de estanho e completamente incineradas, a 1.200°C.

Todas as análises químicas foram realizadas em triplicatas, para o cálculo dos valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação e com isso a obtenção dos valores na forma de estatística descritiva.

4.3 Produção do carvão vegetal (Pirólise)

Para a produção dos carvões vegetais foi utilizado o material *in natura*, com umidade média de 12%, para todos os resíduos.

O carvão vegetal foi produzido em forno do tipo Mufla adaptado para esta função, com taxa de aquecimento de 1,67°C.min⁻¹, em temperatura de 450°C, com tempo de residência de 60 minutos. O resfriamento ocorreu de forma natural e gradativa, após o forno atingir a temperatura e tempo final de carbonização. A escolha das condições de carbonização foi feita a partir da metodologia descrita por Nobre 2013, no qual se trabalhou com resíduos de madeira da Amazônia para produção de carvão ativado.

4.4 Produção do carvão ativado (ativação)

Após a carbonização, o carvão vegetal foi triturado e classificado em peneira de 12 mesh, conforme as recomendações da IUPAC para ser considerado carvão ativado granular. A ativação física dos carvões vegetais foi realizada em forno elétrico do tipo cilíndrico, com gás CO₂. O processo de ativação dos carvões foi realizado à temperatura final de 850°C (com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹), durante 60 min (tempo de residência na temperatura final) utilizando-se fluxo de 150 mL.min⁻¹ de gás CO₂, para todas as espécies. A escolha para as condições de ativação foram feitas baseadas em literaturas já existentes.

4.5 Análise das características superficiais dos materiais

A morfologia superficial dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram obtidas fotomicrografias dos materiais *in natura*, após a carbonização e após a ativação, para visualização de alterações na morfologia superficial dos materiais. As amostras foram montadas sob uma plataforma de alumínio, utilizando-se fita de carbono dupla face e, em seguida, cobertas com uma fina camada carbono em evaporador Balzers SCD 050. Após o preparo das amostras, as imagens foram capturas em microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40 XVP, pertencente ao Laboratório de Microscopia e Análise Ultraestrutural do Departamento de Fitopatologia da UFLA.

4.6 Química de superfície e grupos funcionais

A análise foi realizada com o objetivo de identificar os principais grupos oxigenados da superfície dos carvões ativados. Foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Boehm (BOEHM, 1994). Este método baseia-se no fato de que, diferentes grupos funcionais da superfície possuem grau de acidez diferente, de acordo com sua formação química, podendo ser neutralizados por substâncias de diferentes forças (basicidade).

A titulação foi realizada em um aparelho titulador potenciométrico Metrohm, modelo Titrand 888, usando o software Tiamo.

Foram utilizados como reagentes o NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃. Os reagentes possuem diferentes ações na neutralização dos grupos funcionais. O hidróxido de sódio neutraliza o fenol, os ácidos carboxílicos e os grupos lactônicos; o carbonato de sódio neutraliza anéis de lactona e lactol e o bicarbonato de sódio neutraliza os ácidos carboxílicos. As diferenças na reatividade em relação aos reagentes foram usadas para quantificar os grupos funcionais. Para determinação do ponto final da titulação foi utilizado um pHmetro já acoplado ao titulador potenciométrico.

4.7 Área superficial BET

A área superficial e a distribuição de tamanho dos poros dos materiais foram obtidas por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77K em equipamento Micromeritic Tristar II, pertencente à Universidade Federal do Pará - Belém, localizado no Laboratório de Óleos Vegetais e Derivados. As amostras foram inicialmente tratadas a 150°C, sob fluxo de Nitrogênio, por 2 horas. A área superficial específica foi calculada pelo método BET, Equação 1, e a distribuição de tamanho e diâmetro dos poros foi calculada pelo método DFT e BJH.

O modelo BET é descrito na Equação 1.

$$\frac{P}{V_a \cdot (P - P^o)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{V_m \cdot C} \left(\frac{P}{P^o} \right) \quad (1)$$

em que,

V_a – volume de gás adsorvido na pressão P;

V_m – volume de gás necessário para formação de uma monocamada;

P/P_o – Pressão relativa de adsorbato;

C – constante de BET (relacionada à energia de adsorção da 1ª camada); (GREGG; SING, 1982).

4.8 Cinéticas de adsorção

Para cinética de adsorção do corante azul de metileno (AM) foram utilizados aproximadamente 10 mg dos CAs de cada biomassa e 100 mL de solução de AM na concentração de 10 mg.L^{-1} . As soluções foram mantidas sob agitação e as alíquotas foram retiradas nos intervalos de tempo de 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220 e 240 minutos.

Para a cinética de adsorção do fenol foram utilizados aproximadamente 20 mg dos CAs de cada biomassa e 50 mL de solução de fenol na concentração de 100 mg.L^{-1} . As soluções foram mantidas sob agitação e as alíquotas foram retiradas nos intervalos de tempo de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 minutos.

Para cinética de adsorção do íon Cr^{+6} foram utilizados aproximadamente 20 mg dos CAs de cada biomassa e 50 mL de solução do íon na concentração de 100 mg.L^{-1} . As soluções foram mantidas sob agitação e as alíquotas foram retiradas nos intervalos de tempo de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 minutos. Em intervalos pré-determinados, alíquotas das soluções foram retiradas e suas concentrações determinadas.

A leitura de concentração das soluções foram determinadas em aparelho Espectrofotômetro UV-visível (AJ MICRONAL, modelo AJX-3000 PC) utilizando comprimento de onda de 665 nm, 270 nm e 430 nm para azul de metileno, fenol e Cr^{+6} , respectivamente.

Para o íon Cd^{2+} foram utilizado aproximadamente 15 mg dos CAs de cada biomassa e 150 mL de solução do íon na concentração de 6 mg.L^{-1} . Para o íon Pb^{2+} foram utilizados aproximadamente 15 mg dos CAs de cada biomassa e 150 mL de solução na concentração de 25 mg.L^{-1} . As soluções foram mantidas sob agitação e as alíquotas foram retiradas nos intervalos de tempo de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 360, 720 e 1440 minutos. As concentração foram determinadas por Absorção Atômica em aparelho Varian Spectra AA (Atomic Absorption Spectrometer) em comprimento de onda de 228,8 nm para o cádmio e 283,3 nm para o chumbo.

4.9 Isotermas de adsorção

Os carvões ativados obtidos foram testados na adsorção de compostos orgânicos (azul de metileno e fenol) e íon metálico (Cr^{+6}). As soluções com os carvões foram mantidas sob agitação de 100 rpm, durante 24 horas, à temperatura ambiente (25 ± 2 °C). A determinação da concentração de equilíbrio foi realizada utilizando aparelho Espectrofotômetro UV-visível (AJ MICRONAL, modelo AJX-3000 PC, em comprimentos de onda de 665 nm para o azul de metileno, 430 nm para o Cr^{+6} e 270 nm para o fenol. Já para os íons cádmio e o chumbo as leituras foram realizadas por meio de Absorção Atômica em aparelho Varian Spectra AA (Atomic Absorption Spectrometer) em comprimentos de onda de 228,8 nm para o para cádmio e 283,3 nm para o chumbo.

As isotermas de adsorção de azul de metileno foram obtidas empregando-se 10 mg de adsorvente e 10 mL da solução de diferentes concentrações (10, 25, 50, 100, 200, 400 e 800 mg.L^{-1}) de adsorbato. As isotermas de adsorção de fenol foram obtidas empregando-se 10 mg de adsorvente e 10 mL da solução em diferentes concentrações (25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg.L^{-1}) de adsorbato. As isotermas de adsorção para o Cr^{+6} foram obtidas empregando-se 10 mg de adsorvente e 10 mL da solução de diferentes concentrações (10, 25, 50, 100, 200, 400, 800 e 1000 mg.L^{-1}) de adsorbato.

Também foram testados os íons metálicos cádmio II e chumbo II. As isotermas de adsorção de cádmio foram obtidas empregando-se 10 mg de adsorvente e 10 mL da solução em diferentes concentrações (0,5, 1, 2, 3, 6 e 10 mg.L^{-1}) de cádmio. Para as isotermas de adsorção de chumbo foram empregados 10 mg de adsorvente em 10 mL da solução nas diferentes concentrações (10, 25, 50, 100, 250 e 500 mg.L^{-1}) de adsorbato.

Foram feitas curvas de calibração com soluções de diferentes concentrações para todos os compostos utilizados. A quantidade de adsorbato que foi adsorvida, por unidade de massa de adsorvente, foi calculada pela Equação 2:

$$q_{\text{eq}} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}}) \cdot V}{m} \quad (2)$$

em que:

C_0 (mg L^{-1}) = concentração inicial

C_{eq} ($mg L^{-1}$) = concentração no equilíbrio;

V (L) = volume de adsorbato e;

m (g) = massa de adsorvente.

Os dados foram analisados e ajustados utilizando-se as equações de Langmuir e Freundlich. Os ajustes permitiram inferir qual modelo de adsorção se adéqua a cada isoterma, permitindo avaliar se o carvão ativado adsorve em monocamada ou multicamadas, indicando a melhor utilização do carvão produzido.

O modelo de Langmuir é dado na Equação 3.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{1 \cdot C_e}{q_m} \quad (3)$$

em que:

C_e = concentração da solução no equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$);

Q_e = quantidade adsorvida por unidade de peso do solvente ($mg \cdot g^{-1}$),

q_m = capacidade máxima de adsorção ($mg \cdot g^{-1}$) e;

K_L = constante de equilíbrio de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$).

Os valores de q_m e K_L foram calculados por meio da inclinação e do intercepto da forma linear C_e/Q_e versus C_e (KUMAR; SIVANESAN, 2006).

O modelo de Freundlich é apresentado na Equação 4.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

em que:

C_e = concentração do adsorbato na fase líquida;

Q_e = concentração do adsorbato na sólida e;

K_F e $1/n$ = coeficientes de Freundlich.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises química e elementar dos resíduos

Os resultados obtidos nas análises químicas e elementar para as quatro biomassas analisadas estão descritos nas Tabelas 2, 3 e 4.

O teor de lignina para as biomassas estudadas variaram de 21 - 55%, com destaque para casca da castanha do Pará. De acordo com Brito e Barrichello (1997) e Castro (2016), altos teores de lignina podem estar correlacionados, com maiores teores de carbono fixo, substâncias voláteis e conseqüentemente maior rendimento gravimétrico em carvão.

Tabela 2 - Valores médios da composição química, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) dos resíduos das quatro espécies.

Espécies	Composição química				
	Lignina (%)	Extrativos (%)	Minerais (%)	Holocelulose*	
Açaí	Média	21,83	20,33	2,19	55,65
	DP	0,37	1,35	0,09	1,54
	CV	1,71	6,65	4,27	2,79
Babaçu	Média	27,77	4,51	1,76	65,96
	DP	0,78	0,76	0,06	0,37
	CV	2,81	16,90	3,77	0,57
Castanha	Média	55,76	4,54	2,61	37,09
	DP	6,64	0,28	0,17	0,06
	CV	11,91	6,35	6,81	0,20
Dendê	Média	32,67	24,92	2,58	39,83
	DP	0,60	0,21	0,15	1,19
	CV	1,84	0,87	6,07	2,98

* Valores obtidos por diferença; DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação

O alto teor de lignina nas biomassas estudadas favorece a produção do carvão ativado, pois esta substância é mais resistente à degradação térmica, quando comparada à celulose e às hemiceluloses. A lignina, por ser um componente rico em carbono e com estrutura semelhante ao carvão betuminoso, constitui material precursor ideal para produção de carvão ativado (SUHAS et al., 2007).

A variação (4,51 – 24,92%) para os valores dos constituintes menores (extrativos), pode ser explicada por influência de fatores genéticos e também das condições de

processamento. O açaí e dendê obtiveram valores elevados para extrativos, podendo ser influenciados pela amêndoa restante no caroço do açaí e pelo óleo, ainda presente no bagaço do dendê, após o processo de produção por prensagem.

Para os valores de minerais, as biomassas apresentaram valores entre 1,76 – 2,61%, destacando o babaçu com o menor valor. Baixo teor de cinzas é um fator positivo para a produção de carvão ativado, tendo em vista que componentes minerais causam um efeito desfavorável sobre o processo de adsorção, adsorvendo, preferencialmente, água, devido ao caráter hidrofílico (CASTILLA, 2004).

Pelos dados da Tabela 2 observa-se que os valores médios de holocelulose para as biomassas estão entre 37,09 – 66,96%. A holocelulose pode influenciar nas características de porosidade dos carvões ativados produzidos, pois a celulose promove a produção de materiais predominantemente microporosos (AYGUN et al., 2003; CABAL et al., 2009).

Altos teores de lignina proporcionam maior rendimento e contribuem no teor de carbono fixo ao final da carbonização e ativação.

Os valores obtidos para os teores de materiais voláteis, carbono fixo e cinzas (composição química imediata), estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química imediata para as quatro diferentes biomassas.

Espécies	Composição				
	Umidade (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono fixo* (%)	
Açaí	Média	11,21	75,65	1,87	11,27
	DP	0,72	0,82	0,10	0,90
	CV	0,17	1,08	5,58	4,03
Babaçu	Média	9,14	79,61	1,59	09,79
	DP	0,11	0,82	0,05	0,82
	CV	1,29	1,04	3,75	4,40
Castanha	Média	10,61	65,67	2,08	21,64
	DP	0,14	0,30	0,04	0,29
	CV	1,41	0,46	2,21	0,90
Dendê	Média	7,97	79,71	2,47	09,85
	DP	0,33	0,43	0,12	0,46
	CV	4,19	0,54	4,95	2,62

* Valores obtidos por diferença; DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação

A quantidade de carbono fixo, cinzas e voláteis, afetam diretamente na qualidade do carvão ativado (MELO et al., 2015; APAYDIN-VAROL & ERÜLKEN, 2015). Além de influenciar diretamente na qualidade do carvão ativado, com base no carbono fixo pode-se estimar o rendimento em carvão que será obtido (BOLIGON, 2015; SCHRÖDER et al., 2007).

Os valores obtidos para os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, encontrados para as quatro espécies por meio da análise elementar, estão apresentados na Tabela 4.

Verificando-se os resultados encontrados para as biomassas, pode-se observar que os valores para carbono foram de 46,49-53,79%, sendo característica de um bom material precursor na preparação de carvão ativado.

Tabela 4 - Valores médios da análise elementar, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) para as quatro biomassas.

Espécies	Elementos						
	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)*	O/C	
Açaí	Média	48,21	6,20	1,66	0,25	41,81	0,87
	DP	0,42	0,08	0,06	0,11	0,60	0,02
	CV	0,87	1,27	3,31	44,43	1,44	2,31
Babaçu	Média	46,49	5,85	0,92	0,07	45,08	0,97
	DP	0,27	0,08	0,04	0,02	0,34	0,01
	CV	0,58	1,30	4,54	26,47	0,76	1,32
Castanha	Média	53,54	5,69	1,57	0,11	37,01	0,69
	DP	0,81	0,07	0,05	0,01	0,93	0,03
	CV	1,52	1,31	2,87	7,30	2,52	4,00
Dendê	Média	53,79	6,71	1,96	0,07	35,00	0,65
	DP	0,54	0,07	0,13	0,01	0,68	0,02
	CV	1,01	1,08	6,51	11,02	1,93	2,91

* Valores obtidos por diferença entre os demais constituintes e também descontados a quantidade de minerais da composição imediata (Tabela 3); DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

Resultados semelhantes foram observados por outros autores ao estudarem biomassas residuais de soja, bagaço de oliva, caroço de azeitona, casca de acácia negra e biomassas residuais da Amazônia (LINHARES, 2017; CASTRO, 2016; COSTA, 2015; DEMIRAL, 2011, TAY, 2009).

5.2 Rendimento da carbonização e características dos carvões vegetais

Os valores obtidos para o rendimento em massa da carbonização, para as quatro espécies analisadas, podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 - Rendimento gravimétrico da carbonização dos resíduos das quatro espécies analisadas

Temperatura °C	Rendimento (%)	Espécies analisadas			
		Açaí	Babaçu	Castanha	Dendê
450°C	Média	27,84	30,67	41,67	33,91
	DP	1,43	0,84	1,20	0,96
	CV	5,15	2,76	2,88	2,84

DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

Os valores encontrados para o rendimento gravimétrico das biomassas mostram grande diferença entre a casca da castanha para os demais, pode-se atribuir o maior rendimento ao teor de lignina na casca da castanha (55,76%) ser mais elevado. Porém, nota-se que, para as demais espécies, o rendimento foi consideravelmente dentro da normalidade, quando comparado ao rendimento em carvão de madeira sólida (28,27-30,21%) e aos carvões obtidos a partir de outras biomassas (32,31-34,35%) (SANTOS et al., 2016; EVARISTO et al., 2016; PROTÁSIO et al., 2014).

Isto acontece devido todas as espécies possuem alto teor de lignina e carbono, o que dá mais resistência à degradação térmica ao material durante o processo de carbonização. Outro fator relevante é o teor de oxigênio, que também contribui para o rendimento em carvão. O menor teor de oxigênio possibilita menor combustão do material durante seu processo de carbonização, pois a combustão ocorre ou é aumentada devido à quantidade de oxigênio presente no material a ser carbonizado e no forno onde será pirolisado.

5.2.1 Análise elementar (CHNS-O) dos carvões vegetais produzidos

Os valores da análise elementar (CHNS-O) para os carvões das quatro espécies, produzidos em temperatura de 450 °C podem ser observados na Tabela 6.

Nota-se que, nos carvões, que os teores de carbono são maiores e os teores de hidrogênio são menores se comparados às biomassas originais (Tabela 4). A pirólise possibilita a obtenção de um produto com elevado teor de carbono devido à volatilização de compostos contendo hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (SEKIRIFA et al., 2013). A baixa relação oxigênio/carbono, pode promover maiores rendimentos em massa após o próximo passo que será a ativação física.

Tabela 6 - Valores médios da análise elementar, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) dos carvões em temperatura de carbonização de 450°C.

Carvões Vegetais	Elementos						
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)*	O/C
Açaí	Média	73,36	3,43	2,38	0,16	18,80	0,26
	DP	0,08	0,05	0,08	0,01	0,98	0,02
	CV	3,57	1,52	1,13	6,82	5,18	6,31
Babaçu	Média	70,28	3,26	2,31	0,32	22,24	0,26
	DP	0,30	0,01	0,08	0,02	0,22	0,00
	CV	0,42	0,35	3,37	4,83	1,00	1,43
Castanha	Média	72,50	3,46	1,94	0,16	19,86	0,27
	DP	1,27	0,07	0,01	0,00	1,35	0,02
	CV	1,75	1,94	0,73	2,72	6,80	8,54
Dendê	Média	70,43	3,41	3,45	0,10	20,14	0,29
	DP	0,09	0,01	0,02	0,00	0,08	0,00
	CV	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01

* Valores obtidos por diferença entre os demais constituintes e também descontados a quantidade de minerais da composição imediata (Tabela 3); DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

5.2.2 Análise imediata dos carvões vegetais

Os valores encontrados para análise de composição química imediata dos carvões vegetais produzidos podem ser observados na Tabela 7.

Nota-se que os valores para o teor de cinzas é considerado baixo para todas as biomassas e os teores de carbono fixo, elevados. Essas características podem influenciar diretamente na qualidade do carvão ativado produzido. O teor de carbono fixo ajuda no desenvolvimento dos poros do carvão no processo de pirólise e ativação (HAMZA, et al., 2016; AHMAG & IDRIS, 2014). Matérias-primas com maiores teores de carbono e menores

teores de cinzas podem ser consideradas mais aptas para a produção de carvão ativado (CHEN et al., 2013).

Tabela 7 – Composição química imediata dos carvões vegetais produzidos por diferentes biomassas.

Carvões Vegetais	Composição				
	Umidade (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono fixo (%)	
Açaí	Média	4,18	22,53	3,04	70,25
	DP	0,72	1,35	0,80	1,22
	CV	0,17	0,06	0,26	0,01
Babaçu	Média	5,58	21,77	5,67	66,98
	DP	0,40	0,71	0,67	0,81
	CV	0,07	0,03	0,11	0,01
Castanha	Média	4,93	25,81	1,76	67,50
	DP	0,25	1,07	0,28	0,98
	CV	0,05	0,04	0,16	0,01
Dendê	Média	4,56	22,09	3,17	70,18
	DP	0,35	1,04	0,41	1,17
	CV	0,07	0,04	0,13	0,01

* Valores obtidos por diferença; DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

5.3 Características dos carvões ativados produzidos

Os valores obtidos para a caracterização elementar dos carvões ativados produzidos a partir das quatro espécies analisadas podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores médios da análise elementar, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) dos carvões ativados em temperatura de ativação de 850°C.

Carvões Vegetais	Elementos						O/C
	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)*		
Açaí	Média	87,29	1,38	2,40	0,14	6,92	0,08
	DP	1,40	0,16	0,01	0,03	1,43	0,02
	CV	1,60	11,73	0,48	19,00	20,71	22,07
Babaçu	Média	80,99	1,21	1,60	0,12	14,49	0,18
	DP	1,84	0,09	0,04	0,01	1,92	0,03
	CV	2,27	7,30	2,20	12,06	13,25	15,64
Castanha	Média	83,56	1,35	1,89	0,22	10,90	0,13
	DP	2,64	0,06	0,06	0,03	2,69	0,04
	CV	3,16	4,14	3,40	15,21	24,66	27,20
Dendê	Média	93,49	1,05	1,75	0,07	1,17	0,05
	DP	2,14	0,05	0,04	0,01	2,07	0,02
	CV	2,29	4,91	2,31	16,11	48,71	48,65

* Valores obtidos por diferença entre os demais constituintes e também descontados a quantidade de minerais da composição imediata (Tabela 3); DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

Espera-se que aumentos da temperatura (carbonização-ativação) provoquem aumento no teor de carbono e decréscimo de teores de hidrogênio e nitrogênio (JIM et al., 2013). Em todas as espécies, este comportamento foi observado. Nas Tabelas 2, 3 e 4 estão os resultados do teor de minerais e análise elementar das biomassas. Todas as biomassas possuem elevado teor de carbono (46,49%-53,79%) e baixos teores de minerais (1,59%-2,61%). Os carvões ativados produzidos possuem teores de carbono elevados (80,99%-93,49%), indicando assim que o carvão ativado produzido poderá possuir área de superfície elevada e alto volume de poros. Como esperado, observou-se que os teores de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre foram reduzidos nos carvões ativados, podendo ser atribuído devido à formação e liberação de substâncias voláteis durante a ativação com CO₂, resultando na eliminação desses elementos (CHEN et al., 2013).

Giusto et al. (2017) ao utilizar bagaço de cana-de-açúcar na preparação de carvão ativado fisicamente obteve valores entre 75,5-88,4% de carbono. Já Melo et al. (2016) obteve teor de carbono entre 58,7-75,7% para os carvões ativados com CO₂ e preparados a partir da casca de acácia negra. Castro (2016), ao utilizar fibra de piaçava na preparação de carvão ativado com CO₂, encontrou teor de carbono de 82,03% e 13,53% de oxigênio.

Portanto, os valores encontrados neste trabalho, estão condizentes aos encontrados por outros autores ao trabalharem com diferentes biomassas lignocelulósicas.

5.3.1 Química de superfície e grupos funcionais

A presença de grupos funcionais na superfície do carvão ativado depende dos materiais precursores, condições de preparação e métodos de ativação utilizados (BHATNAGAR et al., 2013). Estudar a química de superfície dos carvões ativados torna-se importante, pois para algumas aplicações é necessário que haja uma reação e/ou interação entre o material adsorvente e o adsorvato. Além disto, conhecer a química de superfície do carvão nos dá parâmetros para estabelecer sua melhor aplicação, para obtenção de um melhor desempenho.

Carvões com diferenças nas quantidades de grupos funcionais podem apresentar também diferenças na capacidade de adsorção, de acordo com as condições do processo de adsorção. Os principais mecanismos que controlam a química da superfície são as interações repulsivas e dispersivas, ligações de hidrogênio e as propriedades dos grupos funcionais superficiais, principalmente os oxigenados (FRANZ; ARAFAT; PINTO, 2000).

Isso porque, além de carbono, o carvão ativado possui outros elementos, os chamados heteroátomos, como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre (dentre outros), além de compostos minerais. Todos esses heteroátomos influenciam nas propriedades dos carvões ativados de várias maneiras, entretanto, a maior influência é provocada pela presença do oxigênio, principalmente aqueles com ligações terminais (MARSH & REINOSO, 2006).

Pode-se observar na Tabela 9, que os valores para acidez total tiveram pouca variação para os carvões de três biomassas, destacando-se das demais o carvão ativado de babaçu, com menores valores para acidez e ácidos carboxílicos e maiores valores para lactona. Isto pode estar associado também à composição química do material precursor (Tabela 2) onde verifica-se que o babaçu possui o maior teor de holocelulose e o menor teor de cinzas.

Tabela 9 - Acidez em mmol de H⁺ por grama de carvão ativado e grupos funcionais em função das diferentes biomassas.

Carvões	Acidez total (mmol de H ⁺ g ⁻¹)	Grupos (mmol g ⁻¹)		
		Ácido carboxílico	Lactona	Fenol
Açaí	1,0470	0,8655	0,1231	0,0584
Babaçu	0,9550	0,6748	0,2285	0,0516
Castanha	1,0785	0,8594	0,1018	0,1171
Dendê	1,1264	0,9307	0,0458	0,1498

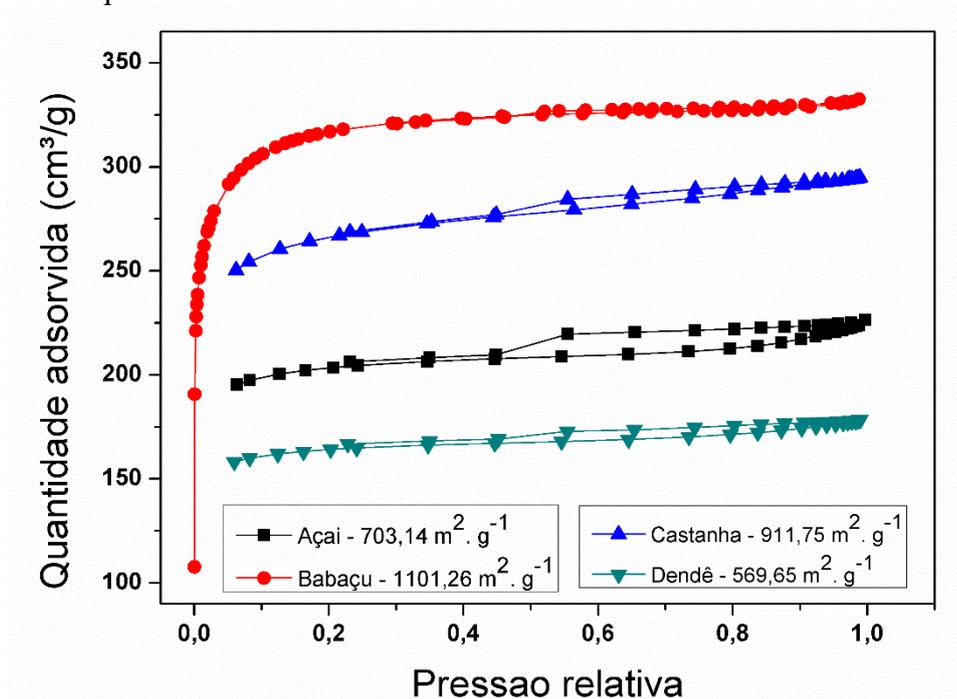
De acordo com dados experimentais, observa-se que as superfícies dos carvões ativados são constituídas principalmente por grupos ácidos em comparação aos grupos fenólicos e lactônicos. Essa acidez pode lhes conceder maiores propriedades para atração e adsorção de íons metálicos (TOUNSADI et al., 2016).

Observa-se que os carvões ativados de castanha e de dendê possuem uma quantidade bem maior de grupos fenólicos em sua superfície do que os carvões de açaí e de babaçu. Isso pode estar associado à maior quantidade de lignina encontrada nesses materiais (Tabela 2). O babaçu, por sua vez, é o carvão menos ácido e com maior quantidade de grupos lactona.

5.3.2 Área BET

Na Figura 6 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂, a 77 K, dos carvões ativados preparados a partir das biomassas residuais.

Figura - 6 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77 K, para os carvões ativados das quatro biomassas.



Pode-se observar grande diferença para os valores de área superficial entre os materiais estudados, destacando-se o CA de babaçu com o maior valor (Tabela 10). Esse elevado valor pode ser atribuído a forma fibrosa do coco babaçu. Outra diferença observada é no tipo da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e a não formação de histerese para o babaçu, característica típica de materiais microporosos ou materiais cuja adsorção ocorre por monocamada devido à forte interação entre adsorbato-adsorvente (o que pode ser o caso de quimissorção, que envolve ligação química entre o adsorbato e a superfície do adsorvente). A ocorrência de uma grande adsorção em pequenas pressões relativas seguida de um nivelamento da linha indica adsorção em monocamada. Já nas demais isotermas, nota-se a formação da histerese, indicando, assim, a presença de quantidade significativa de mesoporos no carvão ativado. Processos de adsorção em carvões mesoporosos frequentemente são acompanhados por histerese. Esse fenômeno é assunto em várias literaturas, porém, sua origem ainda não é totalmente entendida. Diversos autores afirmam que a ocorrência da histerese indica conectividade entre os poros. Ainda de acordo com a recomendação da IUPAC, as isotermas obtidas para a castanha, açai e dendê, em que se

observa uma histerese com linhas paralelas, quase horizontais, são atribuídas a processos de adsorção/dessorção em poros estreitos tipo fendas (BANDOSZ, 2006; IUPAC, 1982).

Outro fator que pode ser atribuído para as diferenças entre as áreas observadas são as espécies utilizadas na preparação dos CAs, pois cada uma possui uma característica anatômica distinta. González et al. (1995 citados por MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006) ao ativarem fisicamente (CO₂) seis diferentes biomassas lignocelulósicas, obtiveram diferentes valores para áreas de superfície e diferenças nas porosidades dos carvões ativados. Estes mesmos autores atribuem essas diferenças às características anatômicas dos materiais estudados.

As áreas obtidas para os CA's das quatro biomassas estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de área específica (m². g⁻¹), volume de poros (cm³.g⁻¹) e diâmetro dos poros (Å) dos carvões ativados dos resíduos das quatro espécies analisadas.

Espécies	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro dos poros Å
Açaí	703,14	0,345	20,36
Babaçu	1101,26	0,514	19,36
Castanha	911,75	0,455	20,54
Dendê	569,65	0,275	20,00

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das quatro espécies (Figura 6) apresentaram elevada adsorção de N₂ em baixas pressões relativas, indicando que a natureza predominante nos carvões são de microporos. Nota-se também, uma variação muito pequena na quantidade de N₂ adsorvido com o aumento da pressão relativa (p/p₀), mais um indicativo de comportamento típico de materiais microporosos.

Maciá-Agulló et al. (2004), ao estudarem a ativação física em fibras de carbono, encontraram elevada microporosidade no carvão ativado e área superficial de 644 m² g⁻¹. Este autor comenta que, para que a porosidade do carvão aumente juntamente com sua área, é necessário que se prolongue o tempo de ativação.

Fang et al. (2016), ao caracterizarem a superfície e adsorção em carvão ativado produzido a partir da casca de amendoim, encontram valores de área superficial de 488-667 m² g⁻¹.

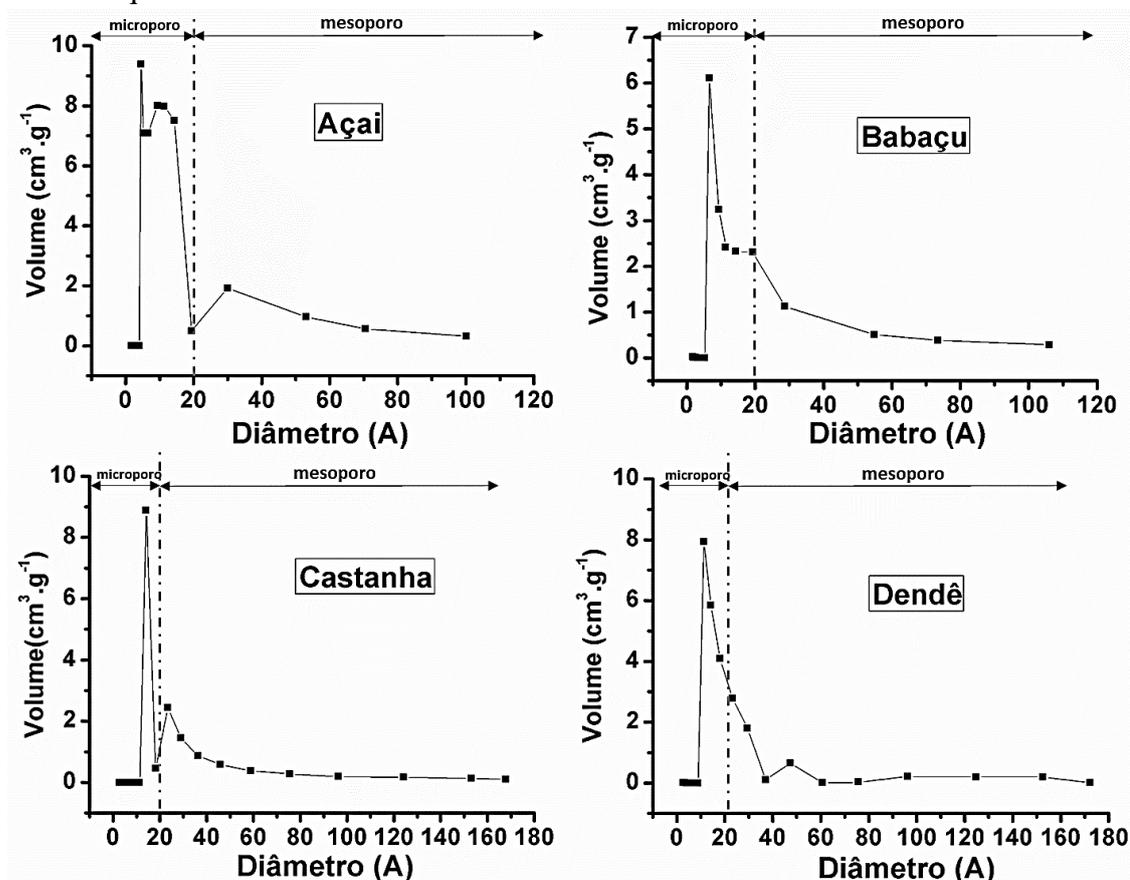
Maneerung et al. (2016), ao produzirem carvão ativado fisicamente a partir de resíduos de carvão, encontraram valores de área de superfície de $485,20-736,65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Couto et al. (2012), ao utilizarem serragem de eucalipto para a produção de carvão ativado, encontraram área de $528,33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e características de um carvão microporoso.

De acordo com os valores propostos por Brunauer e recomendados pela IUPAC (1982), os sólidos com microporosidade têm tamanho de poros inferior a 20 \AA e os com mesoporosidade de $20-500 \text{ \AA}$.

Conforme a distribuição do diâmetro dos poros dos carvões ativados preparados a partir das quatro biomassas (Figura 7, Tabela 10) observa-se que apenas para o babaçu, a média de tamanho de poros está abaixo de 20 \AA . Nos demais, a média é pouco acima de 20 \AA . Conclui-se, assim, que o CA de babaçu é um material microporoso e os demais sem definição, devido a maioria dos poros estarem no limite dos valores entre micro e mesoporoso, conforme recomendações da IUPAC (1982).

Figura 7 – Distribuição do tamanho dos poros para carvões ativados obtidos a partir das quatro biomassas.



Na Figura 7, nota-se a presença de mesoporos em todos os carvões, com destaque para os carvões de açaí, castanha e dendê, em maior quantidade. Este desenvolvimento de mesoporos pode estar associado à queima das paredes internas dos microporos existentes, tornando-os somente um e com tamanho maior.

Para Mortley, Mellows e Thomas (1988), a elevada microporosidade em carvões ativados é atribuída ao elevado teor de oxigênio da matéria-prima.

De acordo com Giles et al. (1960), carvões microporosos proporcionam maior capacidade de adsorção de moléculas de dimensões pequenas, como, por exemplo, gases e diversos tipos de solventes.

Por outro lado, o desenvolvimento de mesoporosidade é mais desejável do que a produção de microporos quando se pretende utiliza-los nas aplicações em fase líquida, tais como na adsorção de ácidos orgânicos (YANG, 2003).

5.3.3 Cinéticas de adsorção

A cinética de adsorção demonstra a eficiência do carvão ativado quanto à velocidade da adsorção. Além disso, as cinéticas também podem fornecer informações sobre a aplicação e uso dos carvões ativados.

5.3.3.1 Cinéticas para compostos orgânicos (azul de metileno e fenol)

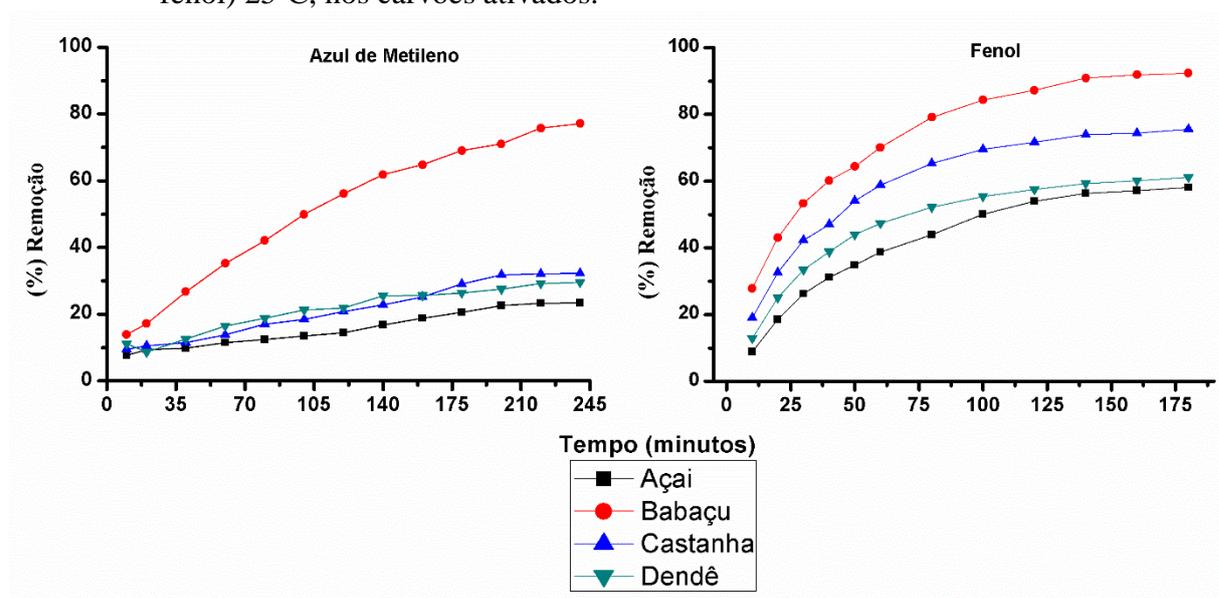
As cinéticas de adsorção do corante azul de metileno nos carvões ativados das diferentes biomassas são mostradas na Figura 8.

Observa-se que houve rápida adsorção do corante para o carvão de babaçu nos 30 primeiros min e adsorção mais lenta para os outros carvões, devido ao preenchimento dos sítios ativos do adsorvente, mostrando que mesmo após 80 minutos de adsorção ainda não chegou ao equilíbrio, com tendência a curva continuar subindo, ou seja, continuar adsorvendo. A velocidade em que ocorre a adsorção está relacionada com a quantidade de sítios de adsorção, grupos funcionais livres disponíveis na superfície do carvão e menor/maior impedimento estereoquímico para as moléculas de corante que se aproximam,

seguidos de um processo mais lento após os sítios terem sido preenchidos (ALBADARIN, et al., 2017).

A remoção do corante pelo carvão ativado de babaçu foi mais elevada frente aos demais, podendo ser atribuído à química de superfície, à área de superfície elevada e também à presença de mesoporos, mesmo que em menores quantidades, no carvão.

Figura 8 - Cinéticas de adsorção de azul de metileno (10 mg de carvão, 100 mL de solução de AM 10 mg L^{-1}) e fenol (20 mg de carvão, 50 mL de solução 100 mg L^{-1} de fenol) 25°C , nos carvões ativados.



Ramírez et al. (2017) constataram que o equilíbrio da adsorção de AM, em carvões preparados a partir de resíduos de palmeira, foi atingido após 120 minutos.

Moreno et al. (2012), ao estudarem adsorção de azul de metileno em carvão ativado de casca de arroz, verificaram elevada remoção e que o equilíbrio de adsorção foi atingido somente após 163 minutos.

Ghasemi e Asadpour (2007) estudaram a adsorção de azul de metileno em carvão comercial puro (Merck), em pó e verificaram maior remoção com o tempo, porém, atingindo equilíbrio em 170 minutos.

Com isso, nota-se a eficiência dos carvões ativados preparados a partir das quatro biomassas.

Já em relação as cinéticas de adsorção para fenol nos carvões ativados, as mesmas observadas também na Figura 8.

Nota-se que, inicialmente (40 minutos), a remoção do fenol ocorre mais rapidamente para todos os carvões, diminuindo a velocidade de adsorção gradativamente até o equilíbrio ser atingido, com destaque para o babaçu cuja remoção foi de quase 100%. A elevada remoção pode estar relacionada à área superficial, tamanho dos poros e/ou química de superfície. A diminuição da remoção de fenol para os outros carvões pode ser atribuída a área superficial de ambos serem inferior. Para todos os carvões o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 140 min.

Machado et al. (2015), ao utilizar carvão ativado comercial na adsorção de bisfenol e fenol, verificaram que o tempo para atingir o equilíbrio foi de 720 min e com remoção de 91% de fenol.

Qu et al. (2013), ao estudarem a adsorção de fenol em carvão ativado granular comercial, observaram que o equilíbrio foi obtido após o tempo de 60 minutos e a remoção foi de 87,3%.

Hannafi et al. (2008) observaram valores semelhantes a deste trabalho para a adsorção de fenol em carvão ativado de caroço de pêssago, onde o equilíbrio ocorreu após 60 minutos.

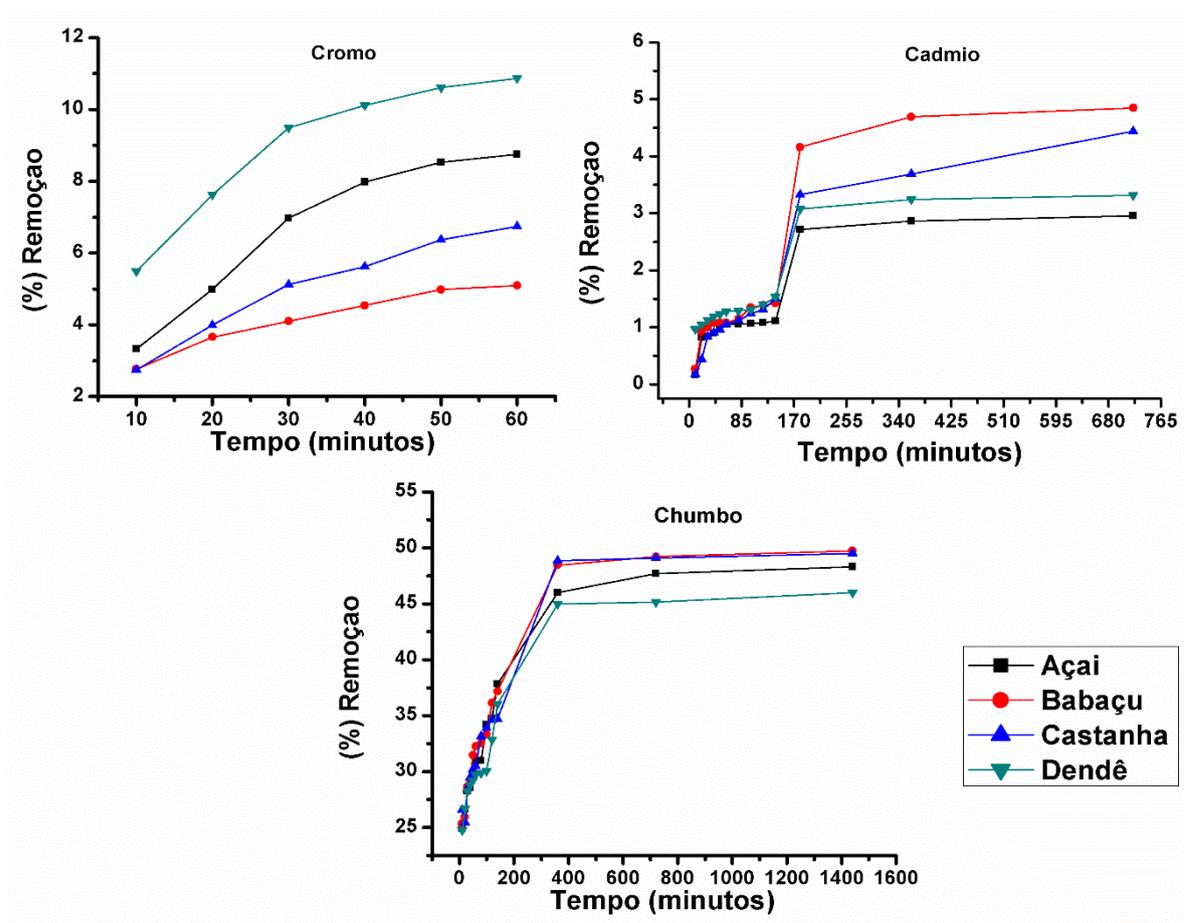
Já Hameed e Rahman (2008) observaram que o tempo necessário para que seus carvões, obtidos de serragem de rattan e ativados físico-quimicamente, utilizando soluções variando de 25 a 150 mg L⁻¹, atingissem o equilíbrio, foi necessário 240 minutos.

5.3.3.2 Cinéticas de adsorção de íons metálicos (Cr⁺⁶, Cd²⁺ e Pb²⁺)

Os mecanismos pelos quais os íons metálicos são removidos de soluções aquosas pelos carvões ativados não são explicados facilmente. Pesquisas afirmam que o processo é eletrostático, ou seja, a interação entre adsorvente-adsorvato é devido à diferença de carga entre eles. Esse processo é totalmente dependente da existência de grupos funcionais na superfície dos carvões, principalmente grupos oxigenados, ou seja, é um processo de troca iônica. De acordo com Marsh & Reinoso (2016) o mecanismo é baseado no conceito de ácidos e bases duros e moles e é uma resposta à natureza anfotérica da superfície do carvão ativado e na realidade, o mecanismo de adsorção vai depender do íon metálico envolvido no processo.

As cinéticas de adsorção de cromo nos carvões ativados das quatro biomassas são mostradas na Figura 9.

Figura 9 - Cinéticas de adsorção de Cr^{6+} (20 mg de carvão, 50 mL de solução 100 mg L^{-1} de Cr^{6+}), cádmio (15 mg de carvão, 150 mL de solução 6 mg L^{-1} de Cd^{2+}) e Pb^{2+} (15 mg de carvão, 150 mL de solução 25 mg L^{-1} de Pb^{2+}) nos carvões ativados das quatro biomassas.



A Figura 9 mostra maior velocidade de remoção para o cromo nos primeiros 30 minutos, entrando em equilíbrio logo após, em todos os carvões, com destaque para o carvão ativado de dendê com maior remoção, seguido pelo carvão de açai, castanha e babaçu. A remoção de cromo pode ser influenciada pela acidez da superfície dos carvões e grupos funcionais ácidos. Dependendo do pH da solução o Cr^{6+} pode ser reduzido para Cr^{3+} . O cromo existe em diferentes estados de oxidação e a estabilidade destas formas depende do pH do sistema (HAMADI et al., 2001).

O carvão ativado de dendê é o que possui menor área superficial, $569,65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 10), entretanto, é o que possui a maior capacidade de remoção de íons Cr^{6+} enquanto que o carvão ativado de babaçu, que possui a maior área superficial ($1101,26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), foi o carvão que menos removeu o íon metálico da solução. Nesse caso a área superficial do material não teve muita influência na capacidade de adsorção do carvão. Possivelmente o mecanismo de adsorção está relacionado à química de superfície dos carvões.

Os dados da Tabela 9 mostram que o carvão ativado de dendê é o mais ácido e o que possui a maior quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos (grupos oxigenados) em sua superfície, enquanto que o carvão de babaçu é o que possui a menor acidez e menor quantidade de grupos oxigenados. Dessa maneira pode-se afirmar que a adsorção de Cr^{+6} nos carvões ativados produzidos é regida pela química de superfície.

Alfarra et al. (2004) reportaram que a presença de grupos oxigenados na superfície do carvão ativado promovia a adsorção (por troca iônica) de íons de metais de transição tais como Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} e Ni^{2+} . Sob as condições do experimento, a influência da área superficial era quase nula.

Karthikeyan et al. (2005), ao estudar a adsorção de cromo em carvão ativado de resíduos de seringueira, observaram que o equilíbrio de adsorção foi alcançado nos primeiros 60 minutos e com remoção de 44,05%.

Barkat et al. (2009), observaram que o tempo de equilíbrio para adsorção de cromo em carvão ativado granular comercial foi de 60 minutos e com remoção de 50%.

Yang et al. (2015), ao realizarem adsorção de cromo hexavalente em carvões ativados de sementes de longan, observaram que o equilíbrio aconteceu antes de 20 minutos e com remoção de 75%.

Em relação as cinéticas de adsorção do íon cádmio para todos os carvões ativados, podem ser observados também na Figura 9.

As cinéticas mostram o tempo necessário para que ocorra equilíbrio durante o processo de adsorção. Nota-se que para a concentração de Cd^{2+} utilizada (6 mg mL^{-1}) o processo de adsorção ocorre em dois estágios. Adsorção rápida nos 30 primeiros minutos, seguido de uma etapa bem mais lenta e subindo novamente até estabilização, próximo a 200 min. Este perfil em dois estágio pode estar associado à natureza e os tipos de sítios ativos

para adsorção na superfície dos carvões, derivados dos grupos funcionais presentes, além da morfologia do material (área de superfície, tipo e tamanho de poros).

Observa-se que o carvão ativado de babaçu, que possui a maior área superficial ($1101,65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) foi o que mais removeu Cd^{+2} . Nesse caso o mecanismo de adsorção pode ter sofrido mais influência pelo tamanho da área superficial envolvida e não pela quantidade de grupos oxigenados.

Alfarra et al. (2004) sugerem que o carvão ativado é uma base mole e, assim, ácidos duros (como o Cr^{6+}) serão adsorvidos na superfície dos grupos funcionais, principalmente nos grupos oxigenados terminais. Já os ácidos moles (como o Cd^{2+}) serão adsorvidos sobre toda a extensão da superfície dos carvões ativados. A adsorção de ácidos duros é dependente da quantidade de grupos funcionais oxigenados na superfície dos carvões ativados enquanto a adsorção de ácidos moles é função da área superficial disponível.

No início do processo, existe grande quantidade de locais disponíveis para adsorção, portanto, rápida adsorção para os íons foi observado. A medida que a adsorção continua, os sítios disponíveis vão diminuindo por já estarem ocupados, além de uma combinação de fatores como a força de repulsão entre os íons já adsorvidos e sorbato que está entrando, limitando os locais disponíveis para adsorção. A baixa remoção verificada pode ser atribuída a quantidade em mg de material disponível para adsorção, preenchendo rapidamente os sítios disponíveis e baixando a capacidade de remoção do íon. Outro fator que pode ser atribuído a baixa remoção de cádmio é o pH da solução utilizada e a temperatura em que ocorreu todo processo.

Asuquo et al. (2017) verificaram que para os carvões utilizados em seu trabalho, a cinética também aconteceu em dois estágios, aos 40 minutos com elevada adsorção, até atingir o equilíbrio em 180 minutos. Estes autores associaram este tipo de cinética à química de superfície e quantidade de sítios disponíveis para adsorção de íons metálicos.

Nieto-Márquez et al. (2017) observaram que para seus carvões, o equilíbrio aconteceu após 120 minutos de tempo de contato entre adsorvente e adsorbato, com eficiência na remoção de íons de cádmio. Estes autores atribuíram a eficiência à modificação química realizada nos carvões, promovendo maior números de sítios ativos para adsorção.

Kirka et al. (2016) Jimoh et al. (2015) também relatam que o processo de adsorção de metais pesados depende das propriedades físicas e químicas do carvão.

Para o íon chumbo, as cinéticas de adsorção nos carvões ativados das quatro biomassas são mostradas também na Figura 9.

As cinéticas mostram o tempo em que se estabelece o equilíbrio durante o processo de adsorção. Para concentração utilizada (25 mg L^{-1}) o processo de adsorção é parecido com o do cádmio. Nos primeiros minutos tem-se uma rápida remoção de chumbo da solução, posteriormente ocorre uma diminuição da velocidade de remoção até estabelecer-se o equilíbrio em aproximadamente 200 min, com remoção acima de 40%.

No início do processo existe grande quantidade de locais disponíveis para adsorção, portanto, rápida adsorção para os íons foi observada. À medida que a adsorção prossegue, os sítios disponíveis vão diminuindo por já estarem ocupados. Além disso tem-se as forças de repulsão entre os íons já adsorvidos e adsorbato que está entrando, limitando os locais disponíveis para adsorção (ADEBISI et al., 2017).

Kolodynska et al. (2017) e Ding et al. (2014) ao realizarem a cinética de adsorção para íons de chumbo também observaram que no início do processo existe uma rápida adsorção (30 min). O tempo necessário para atingir o equilíbrio para os carvões produzidos foi de 160 min, com remoção acima de 10%. Os autores também relatam que a velocidade de adsorção depende das características físicas e químicas de seus materiais.

Aguilar et al. (2016) e Gaya et al. (2015) observaram que a remoção mais elevada de chumbo em fibras de carbono ativado acontece nos primeiros 20 minutos, atingindo o equilíbrio após 2 horas de processo de adsorção, com remoção de cerca de 10%. Os autores também atribuem a elevada adsorção inicial à quantidade de sítios disponíveis para adsorção, aos grupos funcionais de superfície que fornecem sítios ativos para adsorção e comentam que a redução da capacidade de adsorção é devido a forças de repulsão entre os íons já adsorvidos e os íons presentes ainda na solução.

Largitte et al. (2016) avaliaram a adsorção de chumbo em carvões ativados a partir de três diferentes precursores e observaram que a adsorção inicial é bastante rápida, seguida de uma velocidade mais lenta próximo ao equilíbrio. Os autores atribuem ao fato de que, à medida em que a concentração de metal aumenta na superfície, os locais de superfície de energia mais baixa saturam e a adsorção muda para os locais de superfície de energia mais alta, resultando em uma diminuição da taxa de adsorção, alcançando equilíbrio após 33 – 72 horas, com remoção de quase 100% de chumbo para concentração de 150 mg L^{-1} . Além

disto, os autores atribuem a rapidez de adsorção à elevada área superficial encontrada. Fato este que podemos observar para este trabalho, devido os carvões de babaçu e castanha removerem maior quantidade de chumbo, possuindo maiores área de superfície dentre os outros.

5.3.4 Isotermas de adsorção

Uma ferramenta essencial para se conhecer a capacidade máxima de adsorção e prever como as moléculas de adsorbato serão distribuídas na interface sólido/líquido no estado de equilíbrio químico são as isotérmicas de adsorção (PEZOTI et al., 2014). As isotermas revelam a relação específica entre as moléculas de adsorbato e os adsorventes a base de carbono (OMRI; BENZINA, 2016). As isotermas de adsorção para azul de metileno, fenol, cromo, cádmio e chumbo dos carvões ativados obtidos das quatro biomassas utilizadas podem ser observadas nas Figuras 10, 11, 12, 13 e 14.

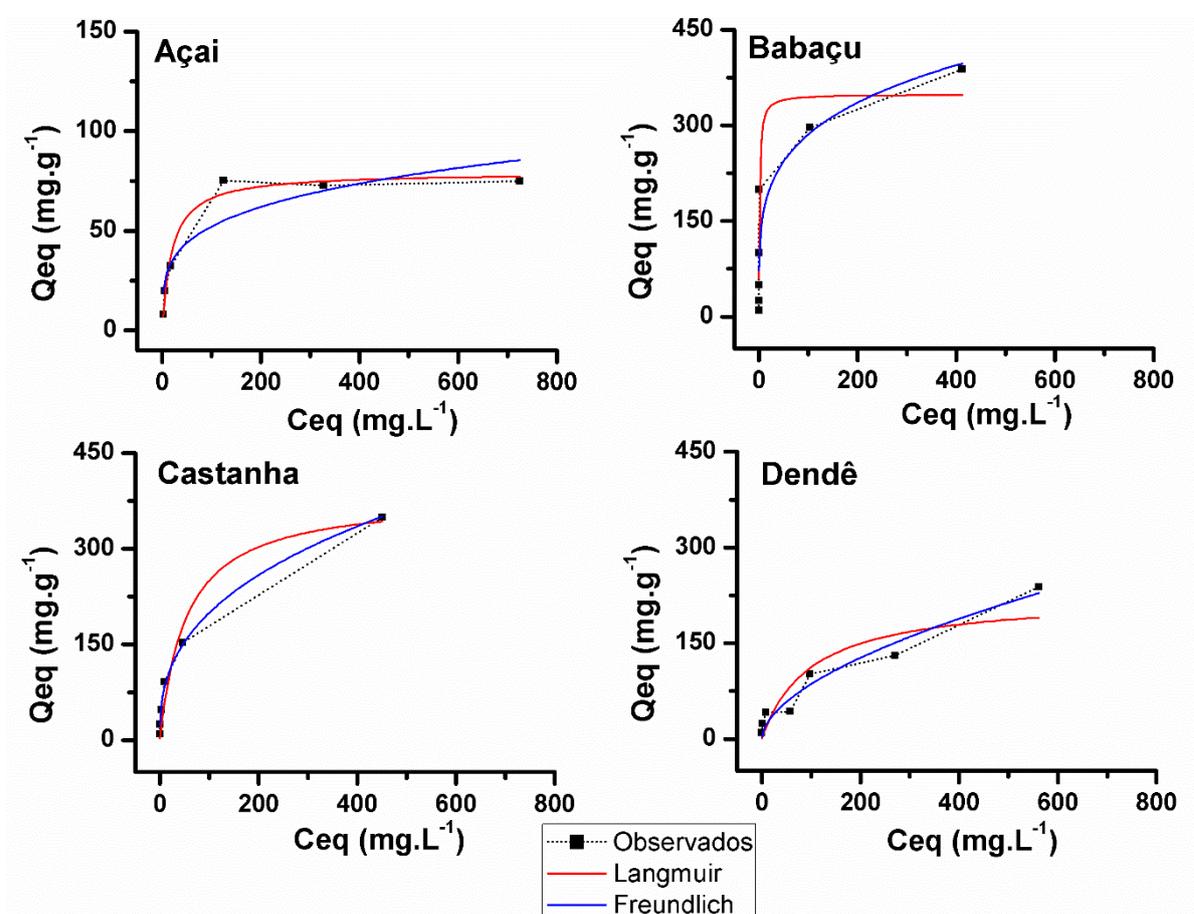
5.3.4.1 Isotermas de adsorção compostos orgânicos (azul de metileno e fenol)

A observação das isotermas de adsorção para o corante azul de metileno nos carvões ativados pode ser vista na Figura 10.

As isotermas fazem correlação entre a quantidade de azul de metileno adsorvida por unidade de massa do adsorvente (q_{eq}) e a concentração de azul de metileno remanescente no equilíbrio da adsorção (C_{eq}).

Os carvões ativados mostraram eficiência na adsorção de azul de metileno. Os valores observados estão entre 93 e 390 mg.g⁻¹. A adsorção pode estar relacionada à presença de mesoporos nesses materiais, visto que os mesoporos tem sido relatados como fator determinante da adsorção de moléculas grandes, como a molécula de azul de metileno (BESTANI et al., 2008; XUN et al., 2007). Outros fatores que podem estar relacionados a elevada adsorção são: a área superficial dos carvões e a química de superfície, uma vez que alguns grupos funcionais e heteroátomos estão presentes na superfície dos carvões. Nota-se que os maiores valores encontrados foram para os carvões de babaçu e castanha, os quais possuem maior área de superfície.

Figura 10 - Isotermas de adsorção de azul de metileno (10 mg de CA; 10 mL de solução, em diferentes concentrações; 25°C) nos carvões ativados das quatro biomassas.



Albadarin et al. (2017), ao estudarem a eficiência de carvões ativados a partir de lignina na adsorção de azul de metileno, encontraram valor máximo para capacidade de adsorção de $36,25 \text{ mg.g}^{-1}$.

Correa et al. (2017), estudando a influência dos componentes da biomassa na formação de poros dos carvões ativados, encontraram valores de 747 mg.g^{-1} , com área superficial de 2483 mg.g^{-1} . É importante ressaltar que a elevada adsorção e área foi obtida por meio de ativação química dos carvões.

Couto et al. (2012), encontram valores de capacidade máxima de adsorção abaixo aos deste trabalho (32 mg.g^{-1}), utilizando serragem de eucalipto na produção de carvão ativado.

Ramírez et al. (2017), obtiveram capacidade máxima de adsorção para o azul de metileno de 763,4 mg.g⁻¹, em carvões ativados de fibra e casca de palmeira. Estes mesmos autores atribuem a elevada adsorção à grande área superficial dos carvões.

Small, Hashisho e Ulrich (2012), ao estudarem a preparação e a caracterização de carvão ativado fisicamente, a partir de areia de coque de petróleo, encontraram valores de remoção de azul de metileno em seus carvões de 124 mg g⁻¹, com área de superfície de 577,5 m² g⁻¹. Estes autores associam a baixa adsorção à natureza microporosa do carvão e ao diâmetro dos poros encontradas nos carvões produzidos.

Os modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de azul de metileno (AM) nos diferentes carvões produzidos estão descritos na Tabela 11, os mesmos foram adotados a fim de entender o processo de adsorção do corante nos carvões ativados.

Tabela 11 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de AM nos carvões ativados de diferentes biomassas.

Composto	Carvões ativados	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
		q _m	K _L	R ²	K _F	1/n	R ²
Azul de Metileno	Açaí	79,37	0,050	0,975	16,49	0,249	0,818
	Babaçu	348,88	0,744	0,890	98,05	0,232	0,830
	Castanha	383,33	0,018	0,948	35,62	0,018	0,994
	Dendê	223,98	0,010	0,840	6,24	0,568	0,937

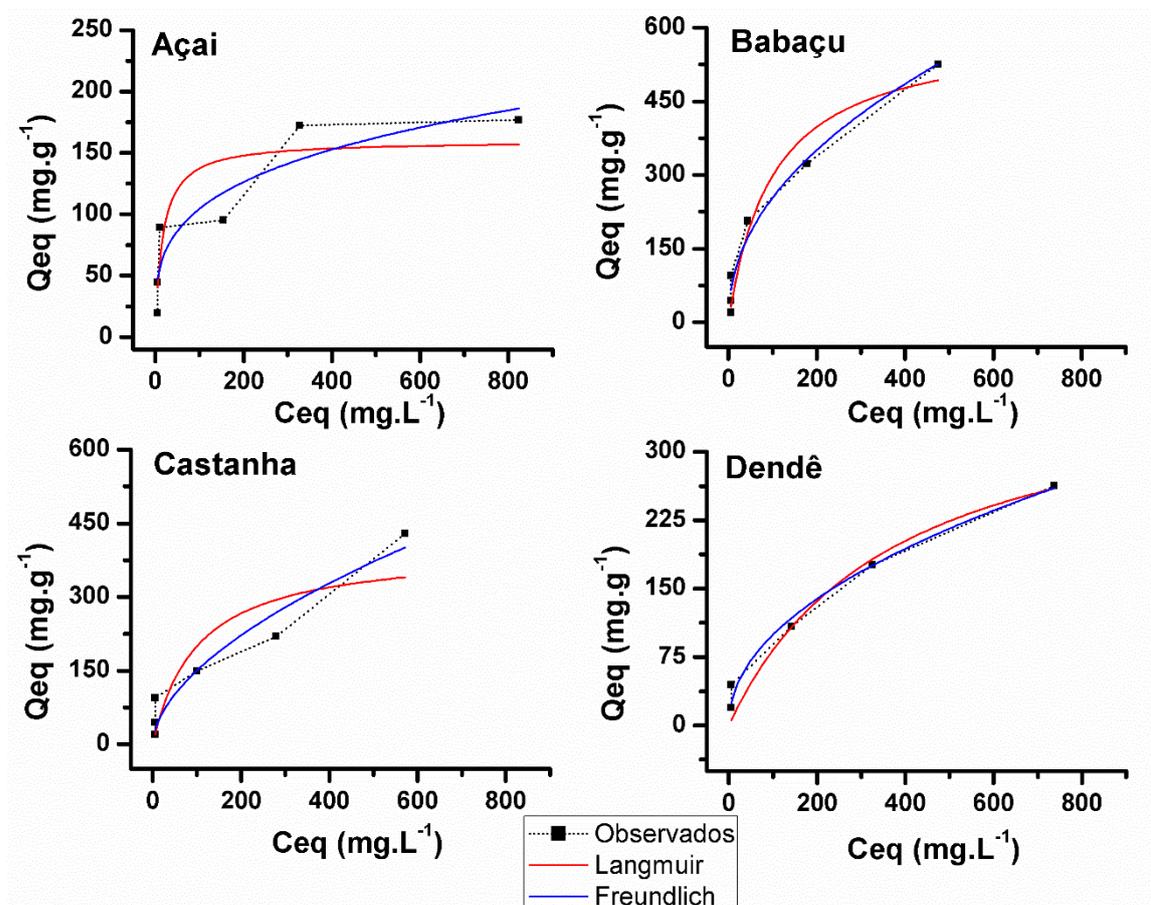
q_m = capacidade máxima de adsorção de AM nos CAs (mg.g⁻¹); K_L = Constante Langmuir (L.mg⁻¹); R² = coeficiente de correlação; K_F = Constante Freundlich [(mg L⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}]; 1/n = parâmetro de Freundlich

Observa-se que na adsorção de azul de metileno, o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste dos dados de isoterma para os carvões de açaí e babaçu, comparando-se os valores de R² (Q_e vs. C_e) para os dois modelos. O melhor ajuste ao modelo de Langmuir indica a ocorrência de adsorção em monocamada ou em superfície homogênea, além de indicar a adsorção por quimissorção na superfície dos carvões (ALBADARIN et al., 2017; GAO et al., 2013).

Já para os carvões ativados de castanha e dendê os dados foram melhor ajustados para o modelo de Freundlich, indicando que ao contrário dos carvões de açaí e babaçu, a forma de adsorção acontece em multicamadas.

As isotermas de adsorção de fenol nos carvões ativados das diferentes biomassas podem ser observadas na Figura 12.

Figura 12 - Isotermas de adsorção de fenol (10 mg de CA; 10 mL de solução de fenol em diferentes concentrações; 25°C) nos carvões ativados das quatro biomassas.



Todos os carvões apresentaram alta capacidade para adsorção de fenol. Todos os carvões ativados preparados, tiveram capacidade máxima de adsorção superior a 159 mg g^{-1} , destacando-se o carvão ativado de babaçu com valor de $596,69 \text{ mg g}^{-1}$. A elevada adsorção pode ser atribuída à elevada área superficial e microporosidade desse carvão.

Cheng et al. (2016) estudaram o equilíbrio e cinética de adsorção de fenol em carvão ativado fisicamente com CO_2 , preparados a partir de diferentes materiais, e verificaram que

a capacidade máxima de adsorção foi de 40,79 mg g⁻¹. Estes mesmos autores relatam que a adsorção pode ser afetada diretamente pela temperatura no momento do processo.

Lin et al. (2016), estudando os mecanismos de adsorção em carvão ativado modificado, encontraram valores para máxima adsorção de fenol de 123,45 mg g⁻¹.

Castro (2016) ao estudar a remoção de fenol em soluções aquosas pela adsorção por carvão ativado preparados a partir de fibras de piaçava, observou que a capacidade de adsorção máxima foi de 226,34 mg g⁻¹.

Zhang et al. (2016) estudaram a adsorção de fenol em carvões ativados modificados a partir da casca de palmeira e verificaram que a capacidade de adsorção máxima foi de 144,93 mg g⁻¹.

Girods et al. (2009) ao caracterizarem carvões ativados produzidos a partir de resíduos de painéis de madeira e sua capacidade de adsorção de fenol, verificaram que os adsorventes possuem capacidade máxima de adsorção próxima de 500 mg g⁻¹.

Alguns parâmetros como velocidade de agitação, dosagem de adsorvente, tempo de contato, pH, concentração inicial do fenol, força iônica e temperatura afetam, diretamente, a eficiência de remoção de fenol (ABUSSAUD et al., 2016; FENG et al., 2015).

Os carvões obtidos neste trabalho foram eficientes na adsorção de fenol quando comparado a outros materiais descritos em literatura.

O conhecimento do equilíbrio de adsorção é útil para entender o mecanismo de um processo de adsorção e o modelo isotérmico é sempre tratado como uma ferramenta eficaz. Os modelos de Langmuir e Freundlich estão descritos na Tabela 12, os mesmos foram adotados para descrever a interação entre fenol e o carvão ativado.

Observa-se que, para todos os carvões ativados, o melhor ajuste dos dados de adsorção foram para o modelo de Freundlich. Esse modelo propõe a adsorção em multicamadas, com distribuição não uniforme de calor de adsorção em uma superfície heterogênea dos carvões (ADAMSON e GAST, 1997).

Os parâmetros de Freundlich K_F e $1/n$ foram obtidos da inclinação e intercepto, respectivamente, e demonstram se a adsorção é favorável ou não. Quanto maior o valor de K_F , maior é a capacidade de adsorção (SALAME et al., 2003). Resumindo, $1/n$ é a medida da heterogeneidade da superfície, variando entre 0 e 1, sendo que, à medida que o valor se aproxima de zero a superfície se torna mais heterogênea (AHMARUZZAMAN e SHARMA,

2005). Neste trabalho, os valores para este parâmetro demonstram a superfície heterogênea dos carvões.

Tabela 12 - Parâmetros Langmuir e Freundlich para a adsorção de fenol nos carvões ativados de diferentes biomassas.

Composto	Carvões ativados	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
		q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Fenol	Açaí	159,95	0,060	0,738	29,55	0,274	0,807
	Babaçu	596,69	0,010	0,949	29,31	0,468	0,969
	Castanha	399,50	0,010	0,806	11,19	0,563	0,915
	Dendê	391,00	0,002	0,910	10,82	0,524	0,982

q_m = capacidade máxima de adsorção de fenol nos CAs ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L = Constante Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); R^2 = coeficiente de correlação; K_F = Constante Freundlich [$(\text{mg L}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$]; $1/n$ = parâmetro de Freundlich

5.3.4.3 Isotermas de adsorção de íons metálicos (Cr^{+6} , Cd^{2+} e Pb^{2+})

As isotermas de adsorção para o íon cromo nos carvões ativados são mostradas na Figura 13.

Todos os carvões apresentaram capacidade considerável para adsorção de cromo. Todos os carvões ativados preparados a partir das biomassas residuais das quatro espécies tiveram adsorção máxima superior a 18 mg g^{-1} , com destaque para os carvões de dendê e açaí com remoção de $32,31$ e $24,64 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente.

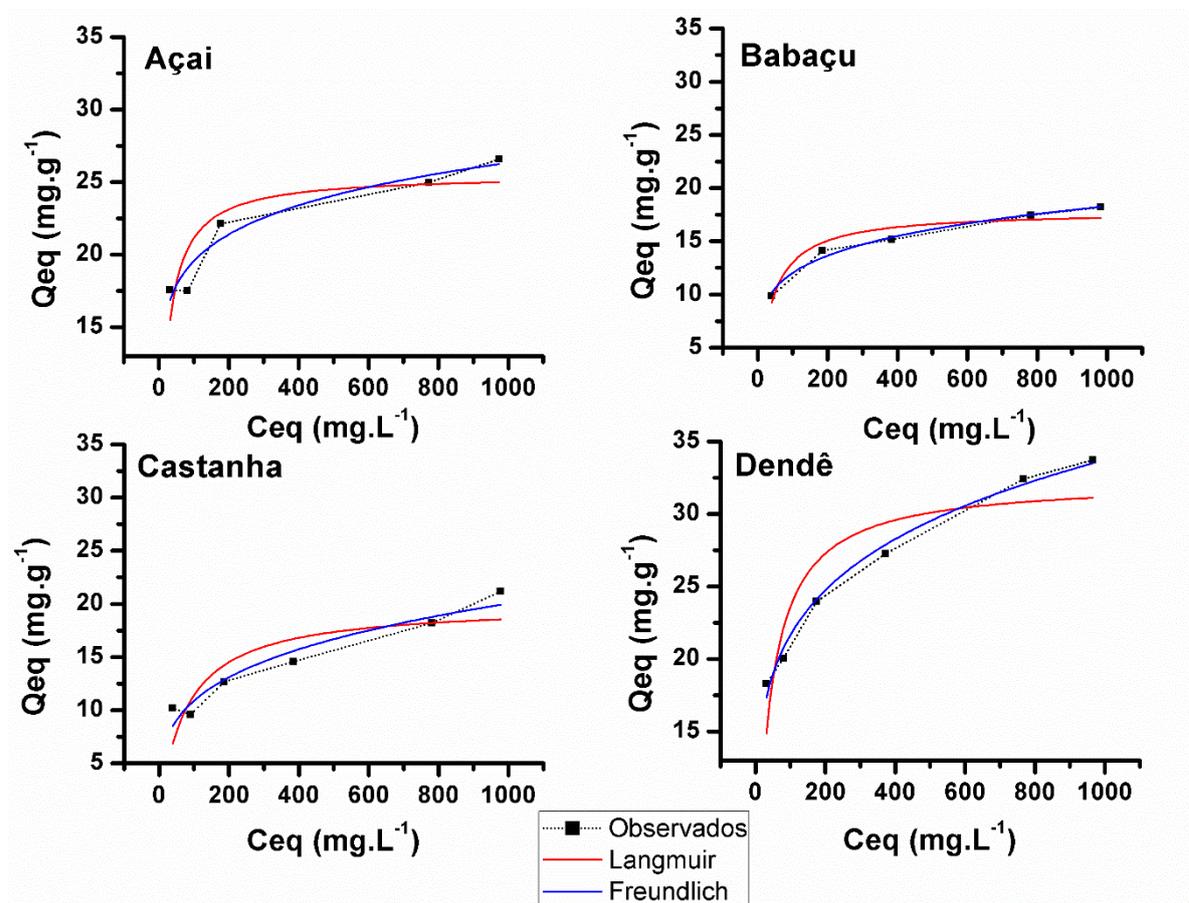
Castro (2016) realizou adsorção de cromo hexavalente em carvão ativado fisicamente com CO_2 , preparados a partir de piaçava, verificando a máxima capacidade de adsorção foi de 63 mg g^{-1} .

Gottipati e Mishra (2016) estudaram a remoção de cromo em soluções aquosas pela adsorção em carvões ativados preparados com casca de marmelo e verificaram que a capacidade de adsorção máxima foi de $44,54 \text{ mg g}^{-1}$.

Yang et al. (2015), estudando a adsorção de cromo em carvões ativados preparados a partir de sementes de longan, encontraram capacidade máxima de adsorção de 35 mg g^{-1} . A

remoção é influenciada de forma direta pelo pH da solução e pela temperatura (BARKAT et al., 2009; DI NATALE et al., 2015; LIU et al., 2014).

Figura 13 - Isotermas de adsorção de cromo (10 mg de CA; 10 mL de solução de Cr^{6+} em diferentes concentrações; 25°C) nos carvões ativados das quatro biomassas.



Rai et al. (2016) estudaram a adsorção de cromo em carvões ativados quimicamente a partir de sementes de manga e verificaram que a capacidade máxima de adsorção foi de $7,8 \text{ mg g}^{-1}$.

Demirbas et al. (2004) estudaram carvões ativados produzidos a partir de diferentes biomassas e suas capacidades de adsorção de cromo. Os carvões ativados tiveram capacidade máxima de adsorção próxima de 21 mg g^{-1} .

De acordo com Yang et al. (2015), a capacidade máxima de adsorção descrita na literatura para diferentes adsorventes, variam entre 3 e 170 mg g^{-1} . Portanto, os carvões

ativados obtidos do açaí, babaçu, castanha e dendê mostraram capacidade máxima de adsorção superior, inferior e/ou equiparável a outros CA's encontrados na literatura.

Os dados do equilíbrio de adsorção foram ajustados para os parâmetros de Langmuir e Freundlich, a fim de verificar qual modelo se adequa melhor ao carvão ativado e para identificar o processo de adsorção estabelecido. Os parâmetros estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros Langmuir e Freundlich para a adsorção de cromo nos carvões ativados de diferentes biomassas.

Composto	Carvões ativados	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
		q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Cromo	Açaí	25,53	0,047	0,702	10,78	0,129	0,914
	Babaçu	17,84	0,026	0,899	5,18	0,182	0,981
	Castanha	19,95	0,013	0,679	3,22	0,265	0,918
	Dendê	32,31	0,027	0,769	8,92	0,192	0,987

q_m = capacidade máxima de adsorção de cromo nos CAs ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L = Constante Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); R^2 = coeficiente de correlação; K_F = Constante Freundlich [$(\text{mg L}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$]; $1/n$ = parâmetro de Freundlich

O coeficiente de correlação para o modelo de Freundlich é superior ao do modelo de Langmuir para todos os carvões, conforme indicado na Tabela 13. Isso indica que o modelo de Freundlich se adequa mais aos dados, ocorrendo adsorção em multicamadas nos carvões.

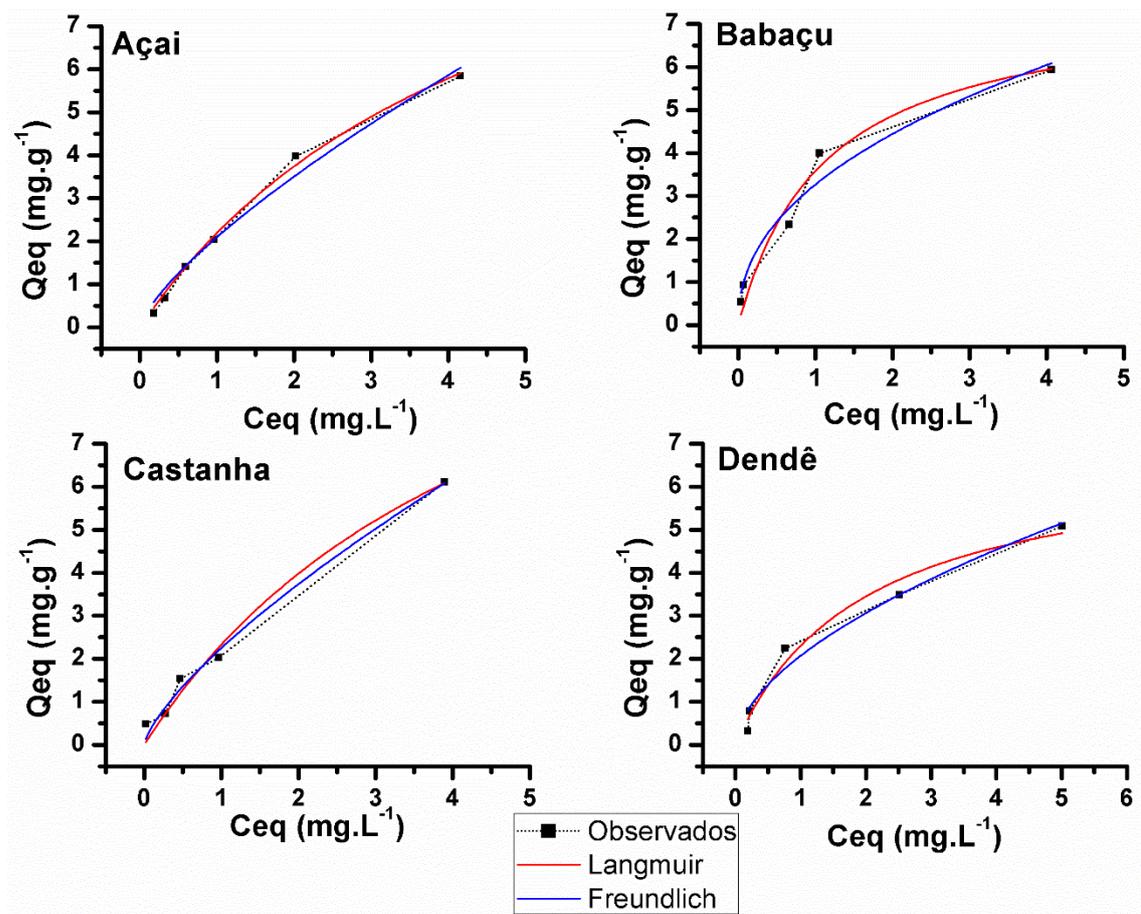
A isoterma de Freundlich descreve as energias superficiais heterogêneas por adsorção multicamada. Nesse modelo K_F indica capacidade de adsorção e “n” um parâmetro empírico relacionado à intensidade da adsorção, que varia de acordo com a heterogeneidade do adsorvente. Para valores no intervalo $0,1 < n < 1$, a adsorção é considerada favorável. Quanto maior o valor de n mais favorável é adsorção (RAJ e ANIRUDHAN et al., 1998; CHOY et al., 1999; GOTTIPATI e MISHRA, 2016). Os valores de K_F e n encontrados neste trabalho indicam uma adsorção favorável.

Os valores de quantidade removida pelos carvões ativados deste trabalho são compatíveis com o valor limite para os padrões de qualidade de águas preconizado na legislação nacional (Res. n° 357/05) mostrando que a partir metodologia utilizada e nas

condições estudadas, o carvão ativado produzido nesta trabalho foi eficiente na remoção de Cr(VI), em soluções líquidas contendo baixas concentrações do metal.

As isotermas de adsorção de cádmio nos carvões ativados quatro biomassas são mostradas nas Figura 14.

Figura 14 - Isotermas de adsorção de cádmio (10 mg de CA; 10 mL de solução de Cd^{2+} em diferentes concentrações; 25°C) nos carvões ativados das quatro biomassas.



Todos os carvões apresentaram capacidade para adsorção de cádmio. Todos os carvões ativados preparados, tiveram adsorção máxima superior a 5 mg g^{-1} .

Silva et al. (2017) ao estudarem a adsorção de cádmio em carvão ativado, preparados com ossos bovinos, verificaram que a capacidade máxima de adsorção foi de $4,46 \text{ mg g}^{-1}$. Os autores comentam também que o carvão produzido pode ser utilizado para remoção de metais em efluentes aquosos.

Kolodynska et al. (2017), estudando a adsorção de cádmio em carvão comercial, encontrou valores para adsorção máxima de 33,9 mg g⁻¹.

Zubrik et al. (2017), ao estudaram a remoção de cádmio em soluções aquosas pela adsorção em carvão ativado produzido a partir de resíduos de pirólise de biomassa, encontraram capacidade de adsorção máxima de 32,8 a 107,5 mg g⁻¹. Os autores atribuem a elevada capacidade de adsorção ao número elevado de sítios ativos e grande quantidade de grupos ácidos presentes no material.

Sigdel et al. (2017), estudaram a adsorção simultânea de cádmio e benzeno em carvões ativados em pó e verificaram que a capacidade de adsorção para cádmio variou de 21,05 a 161,29 mg g⁻¹.

Kang et al. (2016), utilizaram carvão ativado comercial na remoção de cádmio e a capacidade de adsorção máxima foi de 6,5 mg g⁻¹. Os autores atribuíram a baixa capacidade de adsorção à química de superfície do material, que não possui grande quantidade de sítios ativos para adsorção de íons metálicos.

Hajati et al. (2015), estudaram a eficiência de carvões ativados na remoção de cádmio e verificaram capacidade máxima de adsorção de 3,13 mg g⁻¹. Estes mesmos autores atribuem a baixa adsorção à pouca atração de íons pela química de superfície do material.

Para vários autores reportados, a adsorção de íons cádmio não predomina a dependência em relação a área de superfície do carvão e sim maior dependência da química de superfície do material, a quantidade de sítios ativos, pH e grupos ácidos presentes. A baixa remoção de cádmio para este trabalho, pode ser explicada devido ao tipo de ativação realizada (física) e também à nenhuma modificação realizada na superfície dos carvões produzidos, conseqüentemente, existindo baixo número de sítios ativos na superfície que sejam atrativos para íons cádmio, além da baixa quantidade de grupos ácidos. Porém, é importante ressaltar que mesmo que os valores sejam baixos, os mesmos encontram-se de acordo com alguns reportados em literatura, mostrando que estas biomassas podem ser utilizadas como precursores na produção de carvão ativado e na remoção de cádmio em soluções aquosas.

Os dados do equilíbrio de adsorção foram ajustados para os parâmetros de Langmuir e Freundlich, a fim de verificar qual o tipo de adsorção os carvões se adequam melhor. Os parâmetros estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros Langmuir e Freundlich para a adsorção de cádmio nos carvões ativados de diferentes biomassas.

Composto	Carvões ativados	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
		q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Cádmio	Açaí	12,73	0,208	0,995	2,09	0,740	0,980
	Babaçu	7,59	0,893	0,956	3,268	0,443	0,957
	Castanha	13,75	0,203	0,977	2,552	0,730	0,985
	Dendê	6,86	0,505	0,969	2,07	0,566	0,958

q_m = capacidade máxima de adsorção de Cd^{2+} nos CAs ($mg.g^{-1}$); K_L = Constante Langmuir ($L.mg^{-1}$); R^2 = coeficiente de correlação; K_F = Constante Freundlich [$(mg L^{-1})(L mg^{-1})^{1/n}$]; $1/n$ = parâmetro de Freundlich.

De acordo com os resultados observados para os parâmetros, os coeficientes de correlação não se diferenciam, mostrando assim que para ambos os modelos os dados foram ajustados. Porém, o valor do erro para o parâmetro de Langmuir é elevado, mostrando então que os dados não são bem ajustados para este modelo e são melhores ajustados para Freundlich em todos os carvões, conforme indicado na Tabela 14. Isso pode indicar a ocorrência de adsorção mono e em multicamadas nos carvões, mas com afinidade maior para multicamadas (FREUNDLICH e HELLER, 1939). Também é necessário que seja realizado o ajuste para outros modelos matemáticos.

Nota-se que o valor de $1/n$ é menor do que a unidade, indicando que os locais reativos do carvões estão todos ocupados. O valor $1/n$ obtido foi entre 0,40 e 0,75 o que mostra a adsorção favorável e mais forte na superfície do material adsorvente (RAJ e ANIRUDHAN et al., 1998; CHOY et al., 1999; GOTTIPATI e MISHRA, 2016).

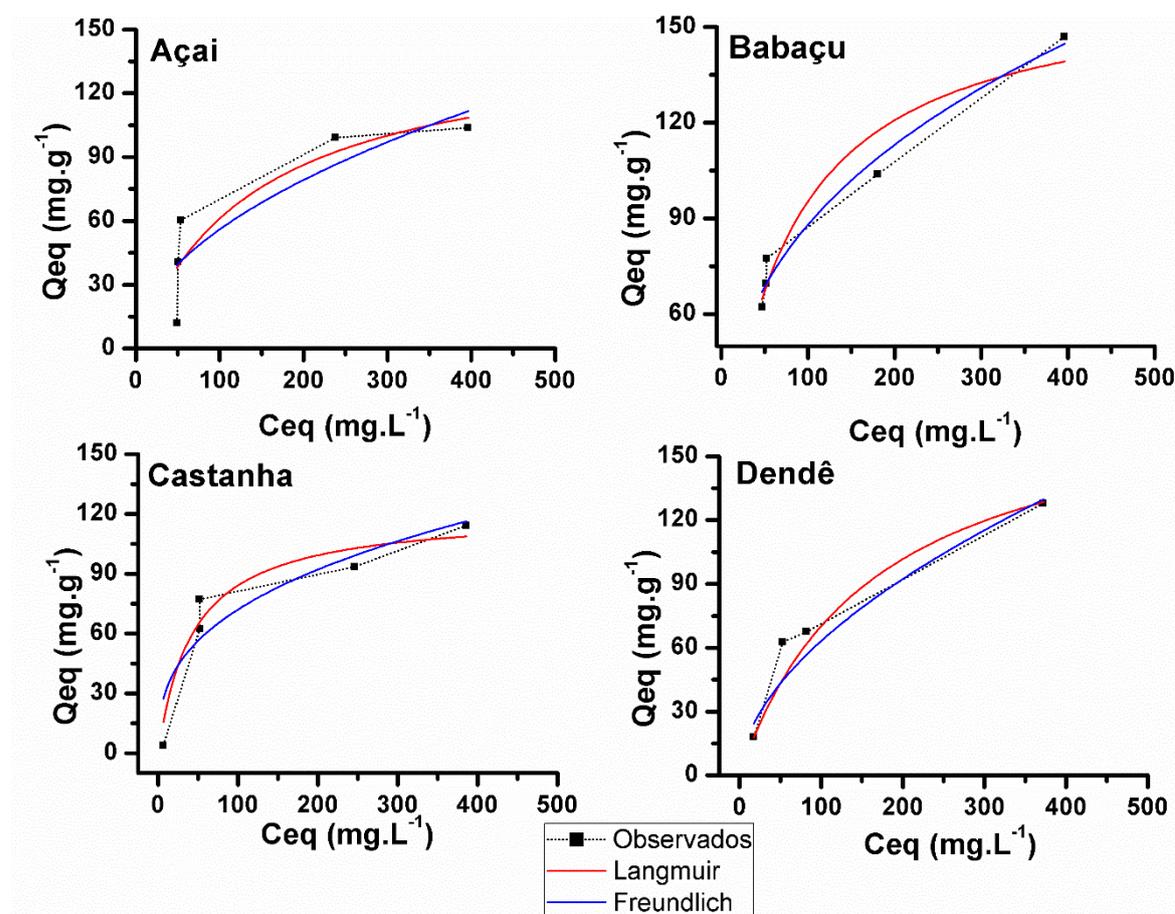
Possem-se observar isotermas de adsorção de chumbo nos carvões ativados na Figura 15.

Todos os carvões apresentaram alta capacidade para adsorção de chumbo. Todos os carvões ativados preparados tiveram adsorção máxima entre 100 a 155 $mg g^{-1}$.

Asuquo et al. (2017) estudando a adsorção de íons em soluções aquosas a partir de carvão ativado comercial mesoporoso, verificaram que a capacidade de adsorção máxima foi de 20,3 $mg g^{-1}$.

Nieto-Márquez et al. (2017) estudaram a adsorção seletiva de íons metálicos em carvões ativados produzidos a partir de restos de pneus e verificaram que a capacidade máxima de adsorção foi de $49,70 \text{ mg g}^{-1}$.

Figura 15 - Isotermas de adsorção de chumbo (10 mg de CA; 10 mL de solução de Pb^{2+} em diferentes concentrações; 25°C) nos carvões ativados das quatro biomassas.



Adebisi et al. (2017) utilizaram resíduos de palma na preparação de carvões ativados e encontraram resultados para adsorção de chumbo de $94,33 \text{ mg g}^{-1}$.

Largitte et al. (2016) comparando a adsorção de chumbo em carvões ativados, preparados a partir de três diferentes precursores, verificaram capacidade máxima de adsorção de $114,8 \text{ mg g}^{-1}$.

Ghaedi et al. (2015), estudando a eficiência de carvão ativado a partir da madeira de noqueira, encontrou valores para adsorção máxima de $58,82 \text{ mg g}^{-1}$ para chumbo.

Saiedi et al. (2015) estudaram a remoção de chumbo em grafeno de alta área superficial e carvão ativado granular. O carvão ativado tem capacidade máxima de adsorção próxima de $271,6 \text{ mg g}^{-1}$.

Todos os carvões obtidos neste trabalho mostram-se eficientes na adsorção de chumbo quando comparado à trabalhos reportados em literatura, mesmo os carvões deste trabalho não recebendo nenhum tipo de tratamento químico para modificação de sua superfície.

A alta capacidade de adsorção de chumbo pode ser atribuída a elevada área superficial dos carvões, promovendo assim maior quantidade de sítios ativos para se ligarem aos íons de chumbo e também devido a natureza do íon envolvido no processo de adsorção. Além disto, a presença de grupos carboxílicos e hidroxilas podem ter auxiliados diretamente no processo de adsorção (SALEH, et al., 2013; BANSODE et al, 2003).

A partir do ajuste das isotermas, o valor máximo de q_m foi obtido para o dendê, com elevada capacidade para remoção de chumbo, mesmo este carvão sendo o com menor área superficial e menor volume de microporos. A alta capacidade de adsorção para este carvão é atribuída a maior quantidade de grupos carboxílicos presente, em relação aos demais carvões. Largitte et al. (2016) ao trabalhar com percussores diferentes e ativação física com CO_2 , também observou que o carvão obtido com menor área e volume de microporos foi o com maior capacidade para adsorção de chumbo e atribui estes resultados à química de superfície do seu carvão ativado.

Os dados do equilíbrio de adsorção foram ajustados para os parâmetros de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros estão descritos na Tabela 15

A partir dos resultados mostrados, observa-se que os carvões de açaí e babaçu se adequam mais ao modelo de Freundlich, já os carvões de castanha e dendê ao modelo de Langmuir. O modelo de Freundlich baseia-se em uma distribuição exponencial de locais de adsorção e de energias em superfície heterogênea (FREUNDLICH e HELLER, 1939). A constante K_F (5,58 e 16,67) para açaí e babaçu, indicam a elevada capacidade de adsorção para os íons de chumbo. Além disso, o modelo de Freundlich mostra a alta intensidade de adsorção para estes carvões.

Tabela 15 - Parâmetros Langmuir e Freundlich para a adsorção de chumbo nos carvões ativados de diferentes biomassas.

Composto	Carvões ativados	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
		q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Chumbo	Açaí	147,03	0,007	0,748	5,58	0,500	0,705
	Babaçu	164,78	0,013	0,909	16,67	0,361	0,968
	Castanha	121,05	0,022	0,924	14,08	0,112	0,806
	Dendê	184,97	0,006	0,849	5,06	0,547	0,828

q_m = capacidade máxima de adsorção de Pb^{2+} nos CAs ($mg.g^{-1}$); K_L = Constante Langmuir ($L.mg^{-1}$); R^2 = coeficiente de correlação; K_F = Constante Freundlich [$(mg L^{-1})(L mg^{-1})^{1/n}$]; $1/n$ = parâmetro de Freundlich.

Já o modelo Langmuir, baseia-se em uma superfície homogênea para adsorção e sítios de ligação, com energia de adsorção equivalentes. Para os carvões de castanha e dendê, os dados mostram maior correlação com Langmuir, indicando assim, a adsorção em monocamadas, além de indicar que a adsorção é realizada por meio de quimissorção, envolvendo partilha de elétrons entre adsorvente e adsorbato. A quimissorção geralmente é restrita a apenas uma camada de moléculas na superfície, embora possa ser seguida por camadas adicionais de moléculas fisicamente adsorvidas. O maior valor de q_m para o carvão de dendê, pode ser atribuído a quantidade de grupos ácidos carboxílicos presentes em sua superfície.

Asuquo et al. (2017) atribuiu a alta capacidade para adsorção de chumbo, devido a quantidade elevada de grupos carboxílicos com propriedades ácidas na superfície dos seus carvões.

5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica MEV é muito utilizada para estudar a morfologia da superfície de carvões ativados. Ela permite uma verificação direta de mudanças ocorridas na superfície dos materiais e carvões (GOEL et al., 2005).

As micrografias das biomassa precursoras, dos carvões vegetais e dos carvões ativados produzidos, podem ser observadas nas Figuras 16, 17, 18 e 19.

Figura 16 - Micrografias da biomassa precursora (A), carvão vegetal (B) e carvão ativado (C) de açaí.

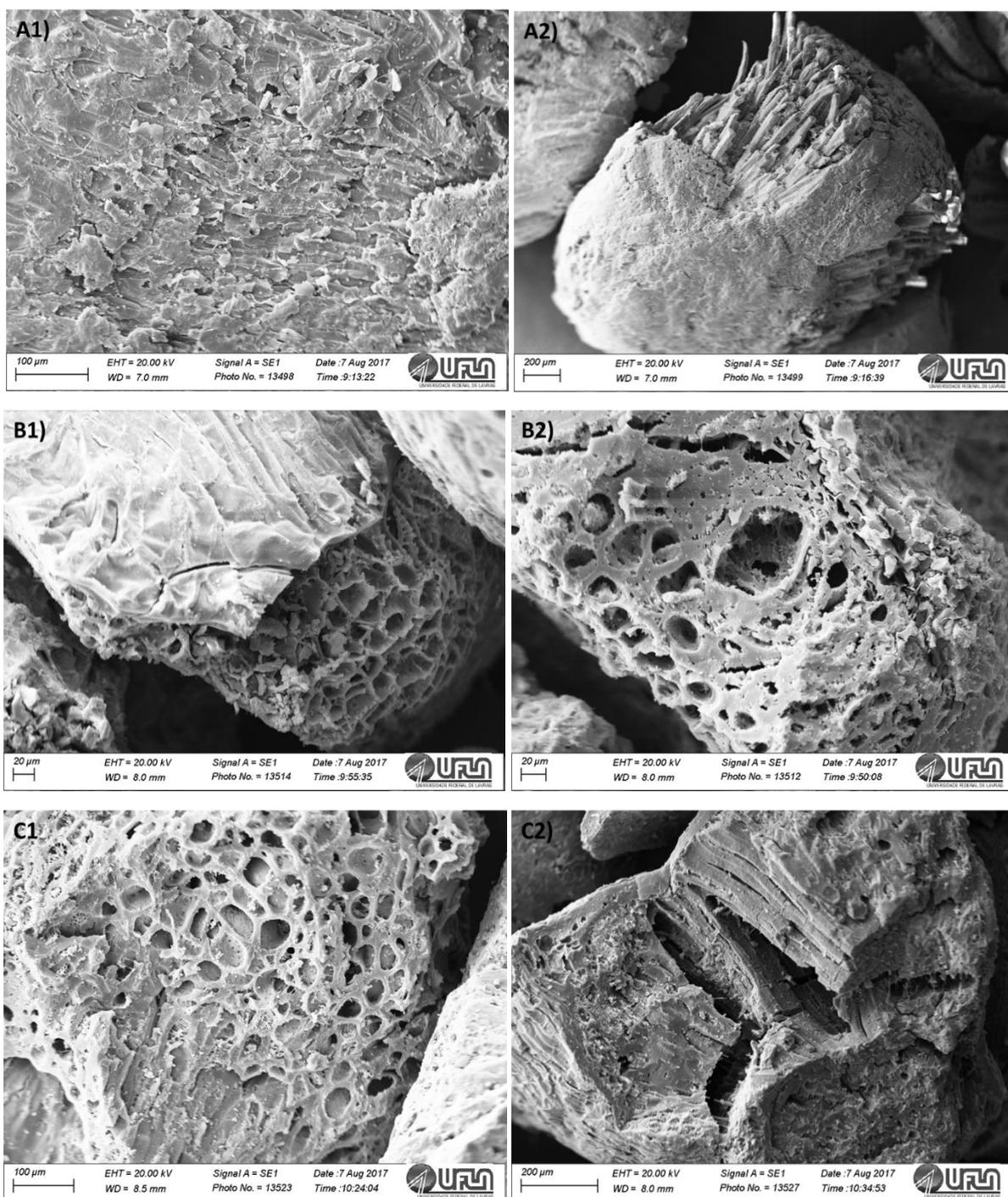


Figura 17 - Micrografias da biomassa precursora (A), carvão vegetal (B) e carvão ativado (C) de babaçu.

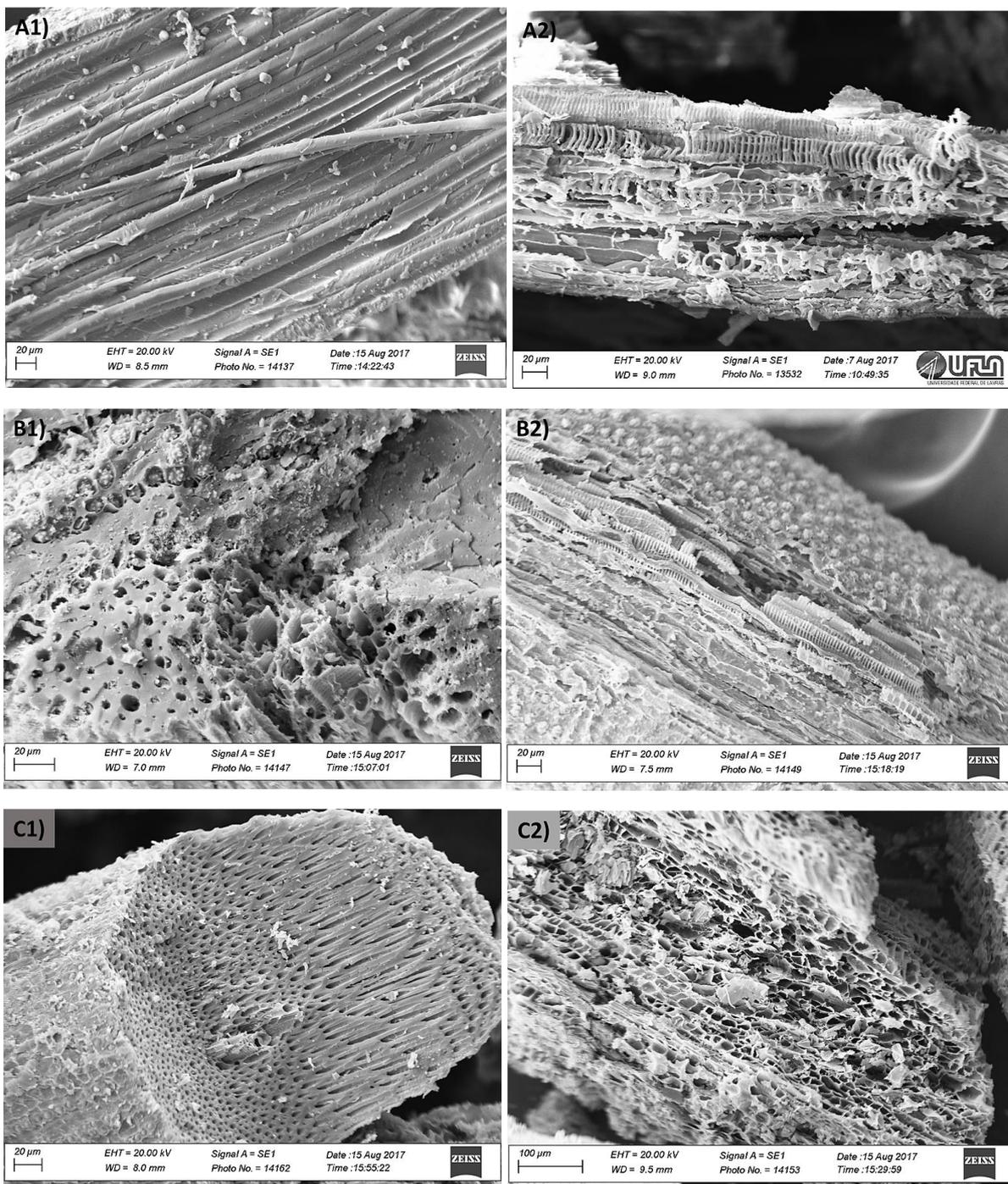


Figura 18 – Micrografias da biomassa precursora (A), carvão vegetal (B) e carvão ativado (C) de casca da castanha.

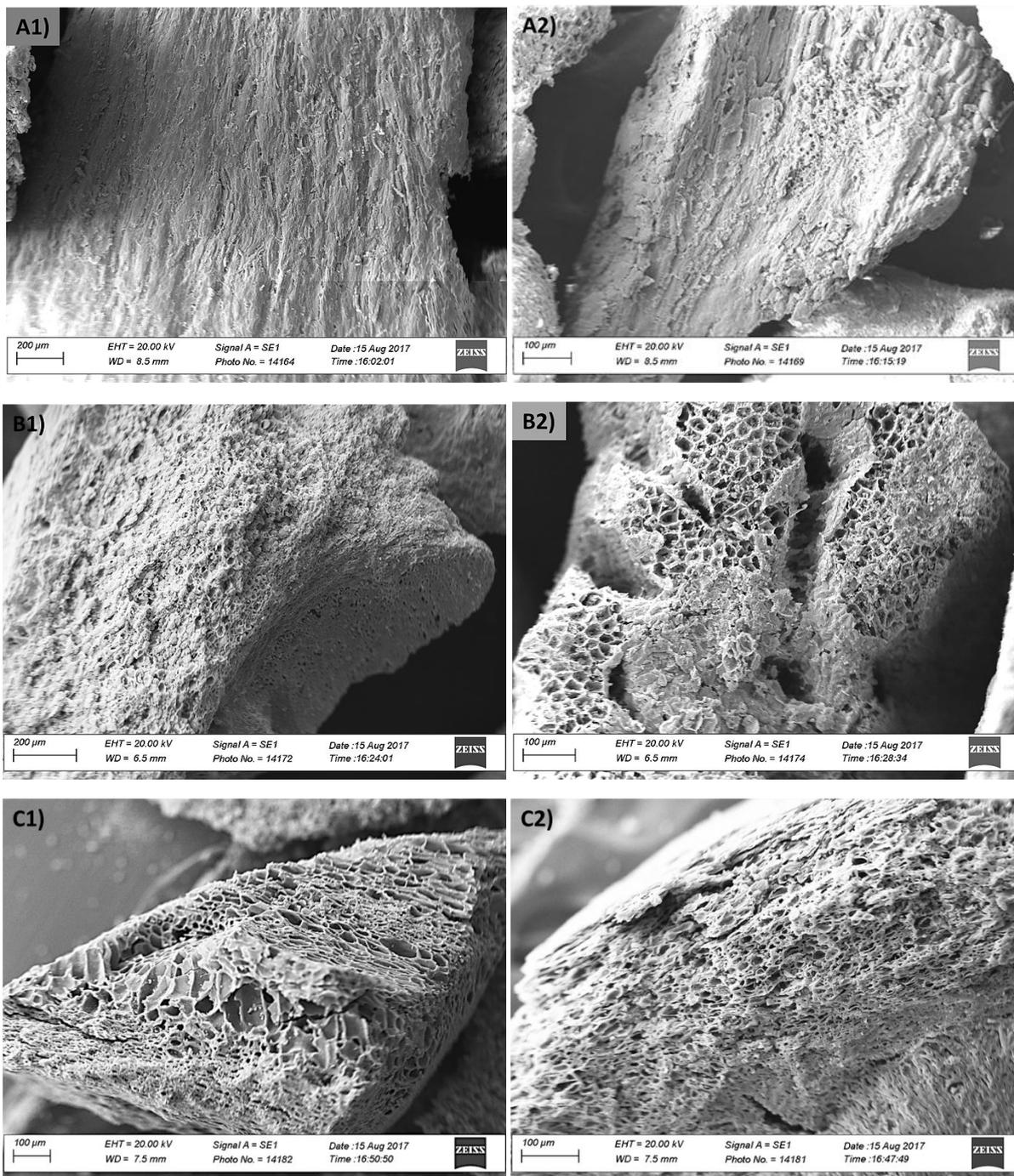
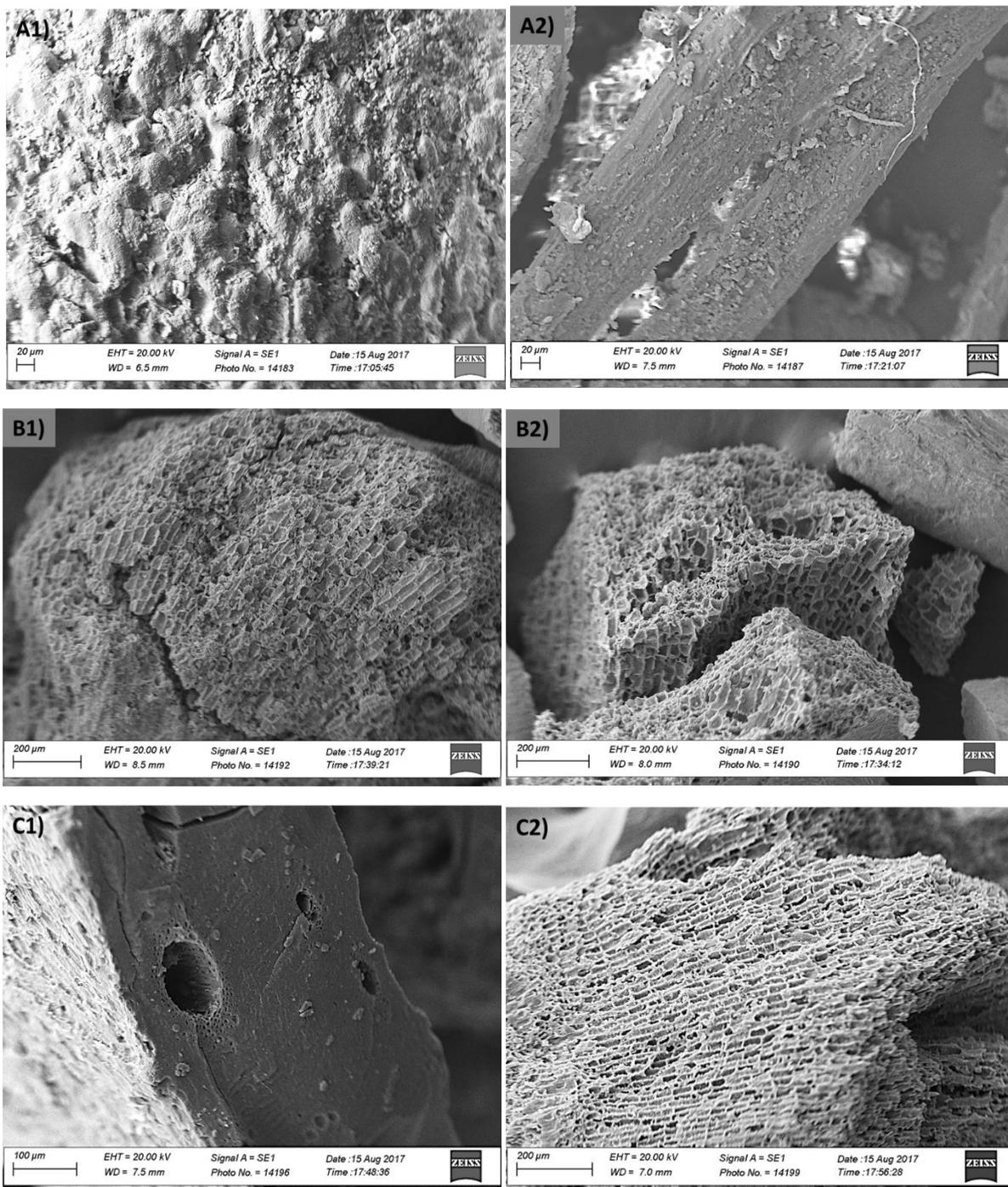


Figura 19 - Micrografias da biomassa precursora (A), carvão vegetal (B) e carvão ativado (C) de dendê.



Nas micrografias das biomassas precursoras, nota-se uma superfície heterogênea e amorfa, sendo observadas diferentes morfologias para ambas. Algumas com presença de fibras e conjuntos de fibras, como o caso do açaí, babaçu e dendê. Já nos carvões vegetais,

nota-se a alteração significativa ocorrida pelo processo de carbonização, com a presença de superfícies heterogêneas, frações globulares para o babaçu e a observação de estruturas porosas em todos os carvões. As frações globulares ou “bolhas” podem ser resultado da intensa queima de lignina presente nos materiais (CORREA et al., 2017).

Observa-se também que a morfologia superficial foi modificada após o processo de ativação. A análise permite observar a superfície altamente porosa que se formou pela intensa eliminação de compostos voláteis durante as reações secundárias, na estrutura da biomassa e carvões vegetais, devido a elevada temperatura de ativação, principalmente para os carvões ativados de babaçu e castanha, com maiores áreas superficiais. É possível notar que houve descolamento de fibras em consequência da ativação, além da eliminação de uma camada superficial nos materiais, deixando-os mais expostos e com maior facilidade de acesso aos seus poros e locais de adsorção. Esse descolamento das fibras também pode promover ganho em área superficial do material ativado e, conseqüentemente aumento na capacidade de adsorção, devido ao aparecimento de fissuras entre as fibras, que podem servir de poros para adsorver maior quantidade de soluções. As imagens mostram também que a mudança na morfologia superficial da biomassa de dendê para o carvão ativado não foi tão observada, mostrando que os valores para área superficial obtidos pelo método BET são correspondentes.

Aguayo-Villarreal et al. (2017) e Couto et al. (2012) também observaram que o número de poros aumenta e juntamente, ocorrem mudanças na morfologia do material precursor após o processo de ativação.

6 CONCLUSÕES

Os resíduos das quatro biomassas (açai, babaçu, castanha e dendê) apresentaram elevado potencial para serem utilizados como precursores na preparação de carvão ativado (CA), utilizando-se a ativação física com CO₂.

Os carvões vegetais dos resíduos apresentam alto rendimento gravimétrico (27,84 – 41,67%), o que significa uma maior massa de material carbonáceo precursor a ser utilizado na ativação.

Os carvões ativados preparados têm micro e mesoporosidade elevada, apresentando área superficial entre 569,65 m²/g para o dendê e 1101,26 m²/g para o babaçu.

Todos os carvões apresentaram alta capacidade de adsorção para azul de metileno (79,37 – 383,88 mg.g⁻¹), fenol (159,95 – 596,69 mg.g⁻¹) e chumbo (121,05 – 184,97 mg.g⁻¹). Apresentaram também, capacidade de adsorção considerada boa para cádmio e cromo.

Dentre os carvões ativados das quatro biomassas, o carvão de açai foi considerado inferior, devido sua menor capacidade de adsorção comparada aos demais e os carvões de babaçu e castanha considerados superiores, pois além da elevada área superficial, possuem maior capacidade de adsorção.

A utilização das biomassas residuais na produção de carvão ativado é bastante vantajosa, pois os resíduos estão disponíveis, muitas vezes já estão triturados e tem baixo custo. Além disso, existe uma grande demanda por carvão ativado no país e déficit de matéria-prima para sua produção.

REFERÊNCIAS

- ABUSSAUD, B.; ASMALY, H. A.; IHSANULLAH.; SALEH, T. A.; GUPTA, V. K.; LAOUI, T.; ATIEH, M. A. Sorption of phenol from waters on activated carbon impregnated with iron oxide, aluminum oxide and titanium oxide. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 213, p. 351–359, Jan. 2016.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York, NY, Wiley Interscience, sixth ed., 755 p. 1997.
- ADEBISI, G. A.; CHOWDHURY, Z. Z.; ALABA, P. T. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion and zinc ion adsorption from aqueous solution onto activated carbon prepared from palm oil mill effluent. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 958-968, 2017.
- AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MUÑIZ-VALENCIA, R. Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 686-695, 2017.
- AGUILLAR, K. M. M.; AMANO, Y.; MACHIDA, M. Ammonium persulfate oxidized activated carbon fiber as a high capacity adsorbent for aqueous Pb(II). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 4644-4652, 2016.
- AHMAD, A.A.; IDRIS, A. Preparation and characterization of activated carbons derived from bio-solid: A review. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 25-27, p. 4848–4862, 2014.
- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 14-24, July. 2005.
- ALAMAR, P. D. **Caracterização do perfil de fibras em resíduos agroindustriais amazônicos e de sua capacidade de adsorção seletiva**. 2012. 82p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.
- ALBADARIN, A. B.; COLLINS, M. N.; NAUSHAD, M.; SHIRAZIAN, S.; WALKER, G.; MANGWANDI, C. Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 264-272, January. 2017.
- ALBIERO, D.; MACIEL, A. J. S.; GAMERO, C. A. Desenvolvimento e projeto de colhedora de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para agricultura familiar nas regiões de matas de transição da Amazônia. *Acta Amazônica*, Manaus, v. 41, n. 1, p. 57-68, Mar. 2011.
- ALFARRA, A.; FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 228, p. 84-92, 2004.

ALLEN, S. J.; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption: review. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, Sofia, v. 40, n. 3, p. 175-192, 2005.

ALICEWEB. MDIC. Disponível em: <<http://aliceweb2.desenvolvimento.gov.br//consulta-ncm/consultar>>. Acesso em 16 de Ago. 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D - 1110: standard test methods for water solubility of wood. **Annual Book of ASTM Standards**, Philadelphia, v. 410, p. 195-196, 1994.

ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. **Indian Engeneering Chemistry Research**, New Delhi, v. 42, n. 8, p. 1619-1640, 2003.

ANTAL, M. J.; CROISSET, E.; DAI, X.; ALMEIDA, C DE; MOK, W.S.; NORBERG, N. High-Yield Biomass Charcoal. **Energy & Fuels**, Washigton, v.10, p. 652 – 658, 1996.

ANTAL, M. J.; MOK, W. S. L. Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass. **Energy & Fuels**, Washington, v. 4, n. 3, p. 221-225, 1990.

APAYDIN-VAROL, E.; ERÜLKEN, Y. A study on the porosity development for biomass based carbonaceous materials. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 54, p. 37-44, September. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

_____. **NBR 13999**: determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro, 2003. 4 p.

_____. **NBR 14853**: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010a. 3 p.

_____. **NBR 7989**: pasta celulósica e madeira: determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro, 2010b. 6 p.

_____. **NBR 8633**: carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984. 12 p.

ASUQUO, E.; MARTIN, A.; NZEREM, P.; SIPERSTEIN, F.; FAN, X. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: equilibrium, kinetics and characterisation studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, V. 5, P. 679-698, 2017.

AYGÜN, I.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption

properties. **Microporous And Mesoporous Materials**. v. 66, n. 2-3, p. 189-195. December, 2003.

BACELLAR, A. A.; SOUZA, R. C. R.; XAVIER, D. J. C.; SEYE, O.; SANTOS, E. C. S.; FREITAS, K. T. Geração de renda na cadeia produtiva do açaí em projeto de abastecimento de energia elétrica em comunidades isoladas no município de Manacapuru-Am. **Energia e Meio Rural**, anuário 6, 2006

BALKHAIR, K.S.; ASHRAF, M.A. Field accumulation risks of heavy metals in soil and vegetable crop irrigated with sewage water in western region of Saudi Arabia. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 23, n.1, Supplement, p. S32–S44, January. 2016.

BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation**. New York: Elsevier, 2006. 571 p.

BANSAL, R. C.; DONET, J. B.; STOECKLI, F. **Active carbon**. New York: M. Dekker, 1988. 482 p.

BANSODE, R. R.; LOSSO, J. N.; MARSHALL, W. E. RAO, R. M.; PORTIER, R. J. Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 115-119, 2003.

BARKAT, M.; NIBOU, D.; CHEGROUCHE, S.; MELLAH, A. Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions. **Chemical Engineering and Processing: process intensification**, Lausanne, v. 48, n. 1, p. 38-47, Jan. 2009.

BARCELOS, E. Dendê: compromissos com o homem e com a amazônia. **Gazeta Mercantil Pará**, Belém, p. 2, jun. 1999.

BARCELOS, E. Existe mercado para o dendê. **Gazeta Mercantil Pará**, Belém, p. 2, set. 1999.

BEMERGUY, L. Bonal impulsiona produção de goiaba no Pará. **Gazeta Mercantil Pará**, Belém, ago. 2000.

BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499-511, March. 2013.

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

BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel**. 2015. 79p. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.

BONELLI, P.R. et al. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. **Bioresource Technology**, n. 76, p. 15-22, 2001.

BORGES, F. M. et al. Desenvolvimento e criação de uma unidade produtiva de carvão ativado. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 23. 2003, Ouro Preto. **Anais...** Ouro Preto: UFOP, 2003. 1 CD-ROM.

BRASIL, 2005. **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), número 357**, publicada em 17 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF.

BRIANNE, D.; DOAT, J. **Guide technique de la carbonisation**: agence Française pour la Maîtrise de l'Énergie. Paris: Association Bois de Feu; Centre Technique Forestier Tropical, 1985. 180 p.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: J. Wiley, 1981. 699 p.

BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. Carbonization of wood for advance materials applications. **Carbon**, Elmsford, v. 35, n. 2, p. 259-266, 1997.

CABAL, B.; BUDINOVA, T.; CONCHI, A. O.; TSYNTSARSKI, B.; PARRA, J. B.; PETROVA, B. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods. **Journal of Hazardous Materials**. v. 161, n. 2-3, p. 1150-1156, January, 2009.

CASTILLA, M. C. **Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón**. Granada: Universidade de Granada, 2004.

CASTRO, J. P. **Produção e caracterização física de carvões ativados a partir de fibras de piaçava pré-tratadas**. 2016. 129 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras - MG, 2016.

CHENG, W. P.; GAO, W.; CUI, X.; MA, J. H.; LI, R. F. Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 62, p. 192-198, 2016.

CHOY, K.K.H.; MCKAY, G.; PORTER, J.F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 27, p. 57-71, 1999.

CONAB. **Companhia Nacional do Abastecimento**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_10_24_14_12_45_conj_acai_setembro_2016_reconf.pdf>. Acesso em 10 de Out. 2017.

CONAB. **Companhia Nacional do Abastecimento**. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_08_19_09_15_16_proposta_preco_minimo_sociobiodiversidade.pdf. Acesso em 10 de Out. 2017.

COSTA, F. F.; WANG, G.; COSTA, M. Combustion kinetics and particle fragmentation of raw and torrefied pine shells and olive stones in a drop tube furnace. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 35, p. 3591– 3599, 2015.

CORREA, C. R.; OTTO, T.; KRUSE, A. Influence of the biomass components on the pore formation of activated carbon. **Biomass and Bioenergy**, v. 97, p. 53-64, 2017.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COUTO, G. M. do. **Utilização da serragem de *Eucalyptus* sp. na preparação de carvões ativados**. 2009. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

COUTO, G. M. do et al. Use of sawdust *Eucalyptus* sp in the preparation of activated carbons. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 36, n. 1, p. 69-77, jan./fev. 2012.

DEMIRAL, H.; DEMIRAL I.; KARABACAKOĞLU, B.; TÛMSEK, F. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. **Chemical Engineering Research and Design**, n. 89, v. 2, p. 206-213, February. 2011.

DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; SENTURK, E.; OSKAN, T. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. **Water S.A.**, v. 30, n. 4, p. 533-539, October. 2004.

DEMIRBAS, E.; KOBYA, M; SULAK, M.T., Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon, **Bioresource Technology**, n. 99, p. 5368, 2008.

DIAS, J. M. C. S.; SOUZA, D. T.; BRAGA, M.; ONOYOMA, M. M.; MIRANDA, C. H. B.; BARBOSA, P. F. D.; ROCHA, J. D. **Produção de briquetes e p letes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2012. 130 p.

DI BLASI, C. et al. Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 38, n. 6, p. 2216-2224, Dec. 1999.

DING, W.; DONG, X.; IME, I. M.; BIN, G.; MA, L. Q.; Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. **Chemosphere**, v. 105, p. 68-74, June. 2014.

DI NATALE, F.; ERTO, A.; LANCIA, A.; MUSMARRA, D. Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 281, n. 8, p. 47-55, Jan. 2015.

DOS SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; CASTRO, R. V. O.; VIDAURRE, G. B.; TRUGILHO, P. F.; CASTRO, AF. N. M. Influência das propriedades químicas e da relação siringil/guaiacil da madeira de euc plito na produção de carvão vegetal.

Ciência Florestal, Santa Maria, v. 26, n. 2, p. 657-669, abr-jun. 2016.

EL-HENDAWY, A. N. A. Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 252, n. 2, p. 287-295, Oct. 2005.

EMMERICH, F. G.; LUENGO, C. A. Babassu charcoal: a sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 10, n. 1, p. 41-44, 1996.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Babaçu: Programa Nacional de Pesquisa**. Departamento de Orientação e Apoio à Programação de Pesquisa: Brasília, 1984. 89p.

EVARISTO, A. B.; MARTINO, D. C.; FERRAREZ, D. B. D.; CARNEIRO, A. C. O.; GROSSI, J. A. S. Potencial energético dos resíduos do fruto da macaúba e sua utilização na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 26, n. 2, p. 571-577, abr-jun. 2016.

FANG, J.; GAO, B.; ZIMMERMAN, A. R.; RO, K. S.; CHEN, J. Physically (CO₂) activated hydrochars from hickory and peanut hull: preparation, characterization, and adsorption of methylene blue, lead, copper, and cadmium. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, n. 30, p. 24906-24911, March. 2016.

FENG, J.; QIAO, K.; PEI, L.; LV, J.; XIE, S. Using activated carbon prepared from *Typha orientalis* Presl to remove phenol from aqueous solutions. **Ecological Engineering**, Amsterdam, v. 84, p. 209-217, Nov. 2015.

FERREIRA, P. R. Empresa lança nova linha de perfumes extraídos de plantas. **Gazeta Mercantil Pará**, Belém, p. 1, nov. 1998.

FRANZ, M.; ARAFAT, H. A.; PINTO, N. G. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. **Carbon**, Elmsford, v. 38, n. 13, p. 1807-1819, Dec. 2000.

FREUNDLICH, H.; HELLER, W. The adsorption of cis- and trans-azobenzene. **Journal of American Chemistry Society**, v. 61, p. 2228-2230, 1939.

FUNDAÇÃO AMAZÔNIA DE AMPARO A ESTUDOS E PESQUISAS DO PARÁ. **Boletim Agropecuário do Estado do Pará 2015**. Belém, nº 1, julho 2015. Disponível em <http://www.fapespa.pa.gov.br/sites/default/files/Boletim_Agropecuario_do_Estado_do_Para_2015.pdf>. Acessado em 10 de Out. 2017.

FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte, 1980. v. 1, 158 p.

FUJIYOSHI, S. Indústria de polpas ganha sindicato. **Gazeta Mercantil Pará**, Belém, Dezembro. 2000.

GAYA, U. I.; OTENE, E.; ABDULLAH, A. H. **Adsorption of aqueous Cd(II) and Pb(II) on activated carbon nanopores prepared by chemical activation of doum palm shell.** Springer Plus, August, 2015. v. 4, 458p.

GHAEDI, M.; MAZAHARI, H.; KHODADOUST, S.; HAJATI, S.; PURKAIT, M. K.; Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb²⁺ ions by walnut wood activated carbon. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 235, p. 479-490, 2015.

GHASEMI, J.; ASADPOUR, S. Thermodynamics' study of the adsorption process of methylene blue on activated carbon at different ionic strengths. **Journal of Chemical Thermodynamics**, London, v. 39, n. 6, p. 967-971, June 2007.

GHASEMI, M.; MASHHADI, S.; ASIF, M.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. Microwave-assisted synthesis of tetraethylenepentamine nctionalized activated carbon with high adsorption capacity for Malachite green dye. *Journal of Molecular Liquids*, v. 123, p. 317-325, 2016.

GIRODS, P.; DUFOUR, A.; FIERRO, V.; ROGOUME, C.; ZOULALIAN, A.; CELZARD, A. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterisation and phenol adsorption capacity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n.1, p. 491-501, 2009.

GIUSTO, L. A R.; PISSETTI, F. L.; CASTRO, T. S.; MAGALHÃES, F. Preparation of activated carbon from sugarcane bagasse soot and methylene blue adsorption. **Water Air Soil Pollut**, v. 228, n. 7, p. 228-249, July. 2017.

GOEL, J.; KADIVERLU, K.; RAJAQOPAL, C.; KUMAR, V. G. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, n. 1-3, p. 211-220, October. 2005.

GORGULHO, H. F. et al. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**, Elmsford, v. 46, n. 12, p. 1544-1555, Oct. 2008.

GOTTIPATI, R.; MISHRA, S. Preparation of microporous activated carbon from Aegle Marmelos fruit shell and its application in removal of chromium(VI) from aqueous phase. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 355-363, 2016.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity.** London: Academic, 1982. p. 40-48.

HAJATI, S. ; GHAEDI, M. ; YAGHOUBI, S. Local, cheap and nontoxic activated carbon as efficient adsorbent for the simultaneous removal of cadmium ions and malachite green: Optimization by surface response methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 760-767, 2015.

HAMZA, U. D.; NASRIA, N. S.; AMIN, N. A. S; MOHAMMED, J.; ZAIN, M. H.

Characteristics of oil palm shell biochar and activated carbon prepared at different carbonization times. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 17, p. 7999-8006, 2016.

HAYASHI, J. et al. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, Elmsford, v. 38, n. 13, p. 1873-1878, 2000.

HOMMA, A. K. O. O desenvolvimento da agroindústria no Estado do Pará. **Ciências Exatas e Tecnologia**, v. 3, p. 47-76, 2001.

HOMMA, A. K. O. Amazônia: como aproveitar os benefícios da destruição? **Estudos Avançados**, v. 19, p. 115-135, 2005.

IBRAHIM, M. N. M.; NGAH, W. S. W.; NORLIYANA, M. S.; DAUD, W. R. W.; RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1-3, p. 377-385, October. 2010.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**. Rio de Janeiro, v. 25, 50 p., 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pevs/2010/pevs2010.pdf>

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA -IBGE. Cidades. **Sítio Novo do Tocantins**. 2013. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>. Acesso em: 16 maio 2013.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Handbook of chemistry and physics**. Oxford: Pergamum, 1982. 2201 p.

_____. IUPAC manual of symbols and terminology. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 31, p. 587, 1972.

JIMOH, A. A.; ADEBAYO, G. B.; OTUN, K.O.; AJIBOYE, A. T.; BALE, A. T.; JAMIU, W.; ALAO, F.O. Sorption Study of Cd(II) from Aqueous Solution Using Activated Carbon Prepared from *Vitellaria paradoxa* Shell. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 6, n. 3, p. 283, 2015.

KANG, A. J.; BAGHDADI, M.; PARDAKHTI, A. Removal of cadmium and lead from aqueous solutions by magnetic acid-treated activated carbon nanocomposite. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 40, p. 18782- 18798, 2016.

KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea Brasilinesis* sawdust activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, n. 1-3, p. 192-199, Sep. 2005.

KHADEMI, Z.; RAMAVANDI, B.; GHANEIAN, M. T. The behaviors and characteristics of a mesoporous activated carbon prepared from *TAMARIX HISPIDA* for Zn(II) adsorption

from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 3, p. 2057-2067, september. 2015.

KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 353-363, 2017.

KRIKA, F.; AZZOUZ, N.; NCIBI, M. C. Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by cork biomass: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. s1077-1083, 2016.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data; isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm for methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 134, n. 1-3, p. 237-244, Jun. 2006.

KUMAR, P.; SINGH, H.; KAPUR, M.; MONDAL, M. K. Comparative study of malathion removal from aqueous solution by agricultural and commercial adsorbents. **Journal of Water Process Engineering**, v. 3, p. 67-73, September. 2014.

LARGITTE, L.; BRUDEY, T.; TANT, T.; DUMESNIL, C. P.; LODEWYCKX, P. Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three lignocellulosic precursors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 265-275, 2016.

LIN, J. Q.; YANG, S. E.; DUAN, J. M.; WU, J. J.; JIN, L. Y.; LIN, J. M.; DENG, Q. L. The Adsorption Mechanism of Modified Activated Carbon on Phenol. **MATEC Web of Conferences**, v. 67, 12p., July. 2016.

LINHARES, F. A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia Cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 74-79, 2016.

LIU, H. LIANG, S.; GAO, J.; NGO, H. H.; GUO, W.; GUO, Z.; WANG, Y. I. Enhancement of Cr (VI) removal by modifying activated carbono developed from *Zizania caduciflora* with tartaric acid during phosphoric acid activation. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 246, n. 15, p. 168-174, 2014.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil**. 5 ed. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2010. 352p.

MACHADO, C. R. A.; SAGGIORO, E. M.; SILVA, Y. G. L.; PEREIRA, L. P. S.; CAMPOS, J. C. Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 10, n. 4, p. 915-927, Dezembro. 2015.

MANEERUNG, T.; LIEW, J.; DAI, Y.; KAWI, S.; CHONG, C.; WANG, C. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye

adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 350-359, January. 2016.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**. London: Elsevier, 2006. 525 p.

MAY, P. H.; ANDERSON, A. B.; FRAZÃO, J. M. F.; BALLICK, M. J. Babassu palm in the agroforestry systems in Brazil's mid-north region. **Agroforestry Systems**, Holland, v. 3, p. 275-295, 1985a.

MAY, P. H.; ANDERSON, A. B.; FRAZÃO, J. M. F.; BALLICK, M. J. Subsistence benefits from the babassu palm (*Orbignya martiana*). **Economic Botany**, New York, v. 39, p. 113-129, 1985b.

MCBRIED, M. B. **Environmental chemistry of solids**. Oxford: University of Oxford, 1960. 3993 p.

MELO, S. S.; DINIZ, J. E. M.; GUIMARÃES, J. H.; COSTA, J. S.; BRASIL, D. S. B.; MORAIS, S. S. S.; BRITO, D. C.; CARVALHO, J. C. T.; Santos, C. B. R.; SILVA, D. L. Production and characterization of absorbent heat from the bark of residual Brazil nut bark (*Bertholletia Excelsa* L.). **Chemistry Central Journal**, v. 36, n. 9, p. 1-9, Jun. 2015.

MITJA, D.; SOUSA-SILVA, J. C.; MELO, S. L. de.; FILHO, H. C. Biometria dos frutos e sementes de Babaçu, Natividade-TO. In: Simpósio nacional cerrado, 9, Brasília-DF, Anais..., Brasília: Embrapa Cerrados, 2008. CD ROM.

MOLINA, M. et al. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. **Carbon**, Elmsford, v. 34, n. 4, p. 505-509, 1996.

MONSER, L.; ADHOUM, N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 26, n. 2-3, p. 137-146, March. 2002.

MORENO, A.; FIGUEROA, D.; HORMAZA, A. Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz. **Producción + Limpia**, v. 17, n. 1, p. 9-18, Enero-junio. 2012.

NASCIMENTO, C. R. O. óleo de palma: opção para o país. **Gazeta Mercantil**, São Paulo, novembro. 1998.

MÜLLER, A. A.; VIEGAS, I. J. M.; CELESTINO FILHO, P.; SOUZA, L. A. DE.; SILVA, H. M. E. **Dendê: problemas e perspectivas na Amazônia**. Embrapa-Uepae belém, 19p, 1989.

NIETO-MÁRQUEZ, A. PINEDO-FLOREZ, A.; PICASSO, G.; ATANES, E. Selective adsorption of Pb²⁺, Cr³⁺ and Cd²⁺ mixtures on activated carbons prepared from waste tires. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 1060-1067, 2017.

NINNI, K. Chamma e Juruá, divulgam as essências da região. **Gazeta Mercantil Pará**, Belém, p. 7, ago. 2000.

NOGUEIRA, R. M. et al. Avaliação da carbonização do ouriço da Castanha-do-Brasil em forno tipo tambor. **Scientific Electronic Archives**, v. 6, p. 7-17, 2014.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. **Dendroenergia**: fundamentos e aplicações. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 199 p.

NOGUEIRA, M. F. M. **Biomassa energética**: caracterização de biomassa. Belém: Universidade Federal do Pará, 2007.

NOGUEIRA, A. K. M. A dinâmica do mercado de açaí fruto no Estado do Pará: de 1994 a 2009. **Revista Ceres**, vol. 60 n. 3. p. 342-331, May/June. 2013.

NUMAZAWA, S. **Contribution à L'étude de la Pyrolyse Lente du Bois Sous Pression: Détermination des paramètres optima du procédé et caractéristiques des produits obtenus**. 2000. 247 f. Thèse (Docteur Génie des Procédés Industriels) - Université de Technologie de Compiègne, Montpellier, 2000.

OLIVEIRA, J.M.C.; LOBO, P.C. **Avaliação do potencial energético de resíduos de biomassa amazônica**. Anais do 4º Encontro de Energia no Meio Rural. 2002.

PAVLAK, M. C. M.; ZUNIGA, A. D.; LIMA, T. L. A.; AREVALO-PINEDO, A.; CARREIRO, S. C.; FLEURY, C. S.; SILVA, D. L. Aproveitamento da farinha do mesocarpo do babaçu (*Orbignya martiana*) para obtenção de etanol. **Evidência, Joaçaba**, v.7, n. 1, p. 7-24, jan./jun. 2007.

PORRO, N.; VEIGA, I.; MOTA, D. Traditional communities in the Brazilian Amazon and the emergence of new political identities: the struggle of the quebradeiras de coco babaçu – babassu breaker woman. **Jornal of Cultural Geography**, v. 28, n. 1, p.123-146, 2011.

PROTÁSIO, T.P. **Biomassa residual do coco babaçu: potencial de uso bioenergético nas regiões norte e nordeste do Brasil**. 2014. 172 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

PROTÁSIO, T.P. et al. Babassu nut residues: potential for bioenergy use in the North and Northeast of Brazil. **Springer Plus**, v. 3, p. 124, 2014.

QU, G.; LIANG, D.; QU, D.; HUANG, Y.; LIU, T.; MAO, H.; JI, P.; HUANG, D. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 228, p. 28-35, April. 2013.

RAI, M. K.; SHAHI, G.; MEENA, V.; MEENA, R.; CHAKRABORTY, S.; SING, R. S.; RAI, B. N. Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H₃PO₄. **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, s. 1, p. s63-s70, Dec. 2016.

RAJI, C.; ANIRUDHAN, T.S. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics. **Water Research**, v. 32, p. 3772–3780, 1998.

RAMÍREZ, A. P.; GIRALDO, S.; FLÓREZ, E.; ACELAS, N. Preparación de carbón activado a partir de residuos de palma de aceite y su aplicación para la remoción de colorantes. **Revista Colombiana de Química**, v. 46, n. 1, p. 33-41, 2017.

REIS, B. O.; SILVA, I. T.; SILVA, I. M. O.; ROCHA, B. R. P. Produção de briquetes energéticos a partir de caroços de açaí. In: ENCONTRO DE ENERGIANO MEIO RURAL, 4., 2002, Campinas. **Anais**.

RODRIGUEZ-ZUNIGA, U. F.; FARINAS, C. S. BERTUCCI, V.; LEMO, V. A. Produção de complexos lignocelulíticos em substratos derivados de resíduos agroindustriais por fermentação semi-sólida. Workshop de Biocatálise e Biotransformação. **Anais**, Guarujá – SP, 2008.

ROGEZ, H.; BUXANT, R.; MIGNOLET, E.; GIVRON, C.; PASCAL, S.; RIBEIRO, C.; LARONDELLE, Y. Chemical composition of the edible parts of four typical Amazonian fruits: assai, araca, bacuri, cupuassu. **Journée universitaire de recherche en nutrition**, Louvain-la-Neuve, v.3, p.10-15, 1996.

ROMERO, S. Chocolateas com recheios regionais ganham espaço. **Gazeta Mercantil Pará**, Belém, p.1, fev. 2000.

ROSA, M. F., MEDEIROS, E. S., MALMONGE, J. A., GREGORSKI, K. S., WOOD, D. F., MATTOSO, L. H. C., GLENN, G., ORTS, W. J., & IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, 81, 83-92, 2010.

SAI, P. M. S.; KRISHNAIAH, K. Development of the pore-size distribution in activated carbon produced from coconut shell char in a fluidized-bed reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 44, n. 1, p. 51-60, Jan. 2005.

SAEIDI, N.; PARVINI, M.; NIARVARANI, Z. High surface area and mesoporous graphene/activated carbon composite for adsorption of Pb(II) from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 2697-2706, 2015.

SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 12, p. 264-307, 2003.

SALEH, T. A.; GUPTA, V. K.; AL-SAADI, A. A. Adsorption of lead ions from aqueous solution using porous carbon derived from rubber tires: Experimental and computational study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 396, p. 264-269, 2013.

SCHETINO JÚNIOR, M. A. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, nov. 2007.

SCHRÖDER, E.; THOMASKE, K.; WEBER, C.; HORNUNG, A.; TUMIATTI, V. Experiments on the generation of activated carbon from biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1-2, p. 106-111, May. 2007.

SEKIRIFA, M. L.; HADJ-MAHAMMED, M.; PALLIER, S.; BAAMEUR, L.; RICHARD, D.; AL-DUJAILI, A. H. Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 99, p. 155–160, Jan. 2013.

SERVIÇO FLORESTAL BRASILEIRO - SFB. **Florestas do Brasil em resumo - 2013:** dados de 2007-2012, Brasília, 188p., 2013.

SIGDEL, A. ; JUNG, Woosik.; MIN, B.; L, M.; CHOI, U.; TIMMES, T.; KIM, SJ.; KANG, CU.; KUMAR, R.; JEEON, BH. Concurrent removal of cadmium and benzene from aqueous solution by powdered activated carbon impregnated alginate beads. **Catena**, v. 148, p. 101-107, 2017.

SILVA, P. H. R. ; BARBOSA, J. G. ; BARELLA, R. A. ; ARAÚJO, A. B. C. ; OSTROSKI, I. C. Comparative study of the adsorption of cadmium and zinc on activated bone char. **Acta Scientiarum**, Marigá, v. 39, n. 2, p. 215-222, april-june. 2017.

SMALL, C. C.; HASHISHO, Z.; ULRICH, A. C. Preparation and characterization of activated carbon from oil sands coke. **Fuel**, London, v. 92, n. 1, p. 69-76, Feb. 2012.

SLASLI, M. A. **Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux:** approches théoriques et expérimentales. 2002. 134 p. Thèse (Doctorat ès Sciences Chimie-Psychique) - Université de Namur, Namur, 2002.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina.** 2001. 136 p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SRINIVASAKANNAN, C.; ABU BAKAR, M. Z. Production of activated carbon from rubber wood sawdust. **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 27, n. 1, p. 89-96, 2004.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 82, n. 1/2, p. 79-85, July 2005.

SUHAS; CARROT, P. J. M.; RIBEIRO CARROT, M. M. L. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. **Bioresource Technology**. v. 98. n. 12, p. 2301- 2312, September. 2007.

SYRED, C. et al. A clean, efficient system for producing charcoal, heat and power (CHaP). **Fuel**, London, v. 85, n. 10/11, p. 1566-1578, July/Aug. 2006.

TAY, T.; UCAR, S.; KARAGÖZ, S. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 481–485, June. 2009.

TEIXEIRA, G. V.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resina à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 808-818, nov./dez. 2001.

TEIXEIRA, M. A. Babassu – a new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 32, n. 9, p. 857 – 864, 2008.

TINOCO, A.C. **Açaí amazônico: novas perspectivas de negócio**. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2005. 1 CD-ROM. Trabalho apresentado no Workshop Regional do Açaizeiro: pesquisa, produção e comercialização, Belém, PA, 2005.

TOUNSAADI, H.; KHALIDI, A.; MACHROUHI, A.; FARNANE, M.; ELMOUBARKI, R.; ELHALIL, A.; SADIQ, M.; BARKA, N. Highly efficient activated carbon from *Glebionis coronaria* L. biomass: Optimization of preparation conditions and heavy metals removal using experimental design approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 4549-4564, 2016.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, Curitiba, v. 2, n. 1/2, p. 45-53, 2001.

TURMUZ, M. et al. Production of activated carbon from candlenut shell by CO₂ activation. **Carbon**, Elmsford, v. 42, n. 2, p. 453-455, 2004.

VITAL, B. R. et al. Características de crescimento das árvores e de qualidade da madeira de *Eucalyptus camaldulensis* para a produção de carvão. **Circular Técnica IPEF**, Piracicaba, v. 47, p. 22-28, 1994.

WANG, T. H.; TAN, S. X.; LIANG, C. H. Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced ZnCl₂ activation. **Carbon**, Elmsford, v. 47, n. 7, p. 1880-1883, June 2009.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; HU, C. C. Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 80, n. 1/3, p. 95-106, May 2005.

XENOFONTE, A. R. B.; CARVALHO, F. F. R. de.; BATISTA, A. M. V.; MEDEIROS, G. R. de. Características de carcaça de ovinos em crescimento alimentados com rações contendo farelo de babaçu. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v. 38, n. 2, p. 392-39, 2009.

YANG, J.; YU, M.; CHEN, W. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, New York, v. 21, p. 414-422, Jan. 2015.

YEHASKEL, A. **Activated carbon: manufacture regeneration**. [S.l.]: Noyes Data Corporation, 1978. 329 p.

YUEN, F. K.; HAMEED, B. H. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. **Advances in Colloid and Interface Science**, New York, v. 149, n. 1/2, p. 19-27, July 2009.

ZHANG, D.; HUO, P.; LIU, W. Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Beijing, v. 24, n. 4, p. 446-452, 2016.

ZUBRIKA, A.; MATIK, M.; HREDZÁK, S.; LOVÁS, M.; DANKOVÁ, Z.; KOVÁCOVÁ, M.; BRIANCIN, J. Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 643-653, 2017.

ZVINOWANDA, C. M. et al. Application of maize tassel for the removal of Pb, Se, Sr, U and V from borehole water contaminated with mine wastewater in the presence of alkaline metals. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 164, n. 2/3, p. 884-891, May 2009.