



JOÃO RODRIGO COIMBRA NOBRE

**PRODUÇÃO E QUALIDADE DO CARVÃO
ATIVADO DE RESÍDUOS MADEIREIROS DE
ESPÉCIES DO ESTADO DO PARÁ**

LAVRAS - MG

2013

JOÃO RODRIGO COIMBRA NOBRE

**PRODUÇÃO E QUALIDADE DO CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUOS
MADEIREIROS DE ESPÉCIES DO ESTADO DO PARÁ**

Dissertação 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 Madeira como Matéria-Prima, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Alfredo Napoli

Coorientador

Dra. Maria Lúcia Bianchi

Dr. Paulo Fernando Trugilho

LAVRAS – MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Nobre, João Rodrigo Coimbra.

Produção e qualidade do carvão ativado de resíduos madeireiros
de espécies do Estado do Pará / João Rodrigo Coimbra Nobre. –
Lavras : UFLA, 2013.

115 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Alfredo Napoli.

Bibliografia.

1. Espécies florestais amazônicas. 2. Resíduos. 3. Adsorção. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 674.84

JOÃO RODRIGO COIMBRA NOBRE

**PRODUÇÃO E QUALIDADE DO CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUOS
MADEIREIROS DE ESPÉCIES DO ESTADO DO PARÁ**

Dissertação 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 Madeira como Matéria-Prima, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 25 de fevereiro de 2013.

Dra. Maria Lúcia Bianchi UFLA

Dra. Iara do Rosário Guimarães UFLA

Dr. Alfredo Napoli

Orientador

Dra. Maria Lúcia Bianchi

Dr. Paulo Fernando Trugilho

Coorientador

LAVRAS - MG

2013

A minha família, em especial aos meus pais, José e Glória Nobre.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A 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, pela utilização do laboratório e a realização de análises.

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 CAPES, pela concessão de bolsa e pelo financiamento do trabalho.

À Serraria Semasa e ao Jilvando Júnior, pelo fornecimento de matéria-prima para a realização deste trabalho.

A 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 este trabalho.

A Diogo, Téo e Eduardo, que foram mais que companheiros de república, foram amigos, irmãos e conselheiros. Obrigado por tudo e pela agradável convivência que tivemos.

Ao meu orientador, professor Alfredo Napoli, pela paciência, amizade e constantes ensinamentos, além da dedicação e orientação conferidas ao longo desse tempo.

Aos professores Paulo Trugilho e Maria Lúcia Bianchi, que muito enriqueceram este trabalho e me repassaram grandiosos conhecimentos.

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

Aos colegas de laboratório da Química, André Labegaline, Aline Tirelle e Willian Borges, que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos funcionários da Tecnologia da Madeira, Claret e Cris e também da Química, Joales, agradeço a ajuda, a atenção e a paciência.

Aos amigos e colegas da Ciência e Tecnologia da Madeira: Javan (irmãozinho), Jonnys, Antônio (Tunim), Elias, Ney, Ricardo, Vinnicius, Fernando, Altobelly, Thiago, Renilson, Rafael, Raphael, Lucas, Joabel, Bola, Amélia, Marcela, Stefânia, Jeimy, Selma, Izabel, Maíra, Amanda, Lina, Olívia, Débora, Ana e Claudinéia, obrigado pela ótima convivência nesses anos.

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

Meus sinceros agradecimentos.

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
λ	Comprimento de onda

RESUMO

Este trabalho foi realizado com os objetivos de aproveitar e agregar valor aos resíduos da indústria madeireira, via produção de carvão ativado pulverizado, bem como avaliar o rendimento granulométrico e outras variáveis dos resíduos de três espécies de madeira da região amazônica, e avaliar as características dos carvões produzidos em temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C, com e sem extrativos da madeira. Resíduos de *Tabebuia serratifolia*, *Manilkara huberi* e *Apuleia leiocarpa* foram coletados, caracterizados, carbonizados, ativados fisicamente com CO₂ e, em seguida, caracterizados quimicamente. Para a caracterização das serragens e dos carvões vegetais e ativados produzidos utilizou-se a fração retida em peneira de 60 mesh, em que se realizaram análises químicas para a determinação do teor de extrativos totais, lignina solúvel, minerais e holocelulose, conforme as normas ABNT - NBR 2003-2010. Também foram utilizadas a análise elementar (CHNS-O) e a determinação do poder calorífico desses materiais. Em todos os resultados utilizou-se estatística descritiva com valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação. Foi possível concluir: que todas as três espécies têm potencial para serem utilizadas na fabricação de carvão ativado; os resíduos apresentaram bom rendimento granulométrico; os rendimentos em massa dos carvões produzidos foram bastante consideráveis; os carvões preparados têm microporosidade elevada, também apresentam certa quantidade de mesoporos e apresentam área superficial média acima de 600 m²/g; todos os carvões apresentaram boa capacidade de adsorção em relação às isothermas de azul de metileno e fenol e o efeito da temperatura na preparação dos carvões vegetais foi negativo em relação à área superficial para todos os carvões ativados produzidos, diminuindo suas áreas. O pré-tratamento em água quente dos resíduos e as três espécies diferentes não influenciaram de forma significativa os resultados de adsorção.

Palavras-chave: Espécies amazônicas. Resíduos. Adsorção.

ABSTRACT

The objectives of this work were to take advantage and add value to the residues lumber industry via production of powdered activated carbon, as well as evaluating the yield of was granulometrically and other variables residues of three wood species from the Amazon region. Evaluate the characteristics of coals produced in temperatures of 500 ° C, 600 ° C and 700 ° C with & without wood extractives. Waste of *Tabebuia serratifolia*, *Manilkara huberi* and *Apuleia leiocarpa* were collected, characterized, carbonized, physically activated with CO₂ and then chemically characterized. For characterization of sawdusts, and the activated charcoals produced used the fraction retained on 60 mesh sieve where they held chemical analysis to determine the content of extractives, lignin, holocellulose and minerals according to ABNT - NBR 2003 - in 2010. Also used to elemental analysis (CHNS-O) and determination calorific power of these materials. In all results we used descriptive statistics with mean values, standard deviation and coefficient of variation. It was concluded that: All three species possess the potential to be used for the manufacture of activated carbon, residues was granulometrically showed good yield; yields mass of coals produced were quite considerable; Prepared the charcoals have high microporosity, they also present certain quantity of mesopores and have average surface area above 600 m² / g; All coals showed good adsorption capacity in relation to the isotherms of methylene blue and phenol. The effect of temperature on the preparation of charcoals was negative in relation to the surface area for all activated carbons produced by reducing their areas. The pre-treatment in hot water of the waste and three different species did not influence in a significant way the adsorption results.

Keywords: amazon species, residues, adsorption

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	7
RESUMO	8
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 Produção madeireira na região amazônica	15
3.1.1 Geração de resíduos.....	18
3.1.2 Formas de aproveitamento e opções de valorização	19
3.2 Transformação da madeira em carvão (pirólise ou carbonização).....	21
3.3 Carvão ativado	24
3.3.1 Matérias-primas e produção de CA	26
3.3.2 Processos de ativação.....	28
3.3.2.1 Ativação química	30
3.3.2.2 Ativação física.....	30
3.3.3 Características e caracterização do CA	31
3.3.3.1 Adsorção	36
3.3.3.2 Fenol.....	39
3.3.3.3 Azul de metileno	39
4 MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1 Matéria-prima	42
4.2 Análises químicas e elementar dos resíduos	44
4.3 Pré-tratamento da serragem (extração em água quente).....	46
4.4 Processo de produção do carvão vegetal (carbonização).....	48
4.5 Processo de ativação dos carvões	50
4.6 Caracterização dos carvões vegetais e carvões ativados produzidos	52
4.6.1 Análise elementar (CHNS-O) com e sem pré-tratamento	52
4.6.2 Poder calorífico superior (PCS) dos carvões vegetais.....	53
4.6.3 Área superficial BET (S_{BET})	53
4.6.4 Isotermas de adsorção	54
4.6.5 Cinéticas de adsorção	55
4.6.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
4.7 Análises estatísticas	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 Distribuição granulométrica dos resíduos	57
5.2 Análises químicas e elementar dos resíduos	58
5.3 Poder calorífico superior (PCS) das serragens	63
5.4 Pré-tratamento, teor de extrativos em água quente	64

5.4.1	Rendimento de extrativos.....	64
5.4.2	Análise elementar das madeiras com pré-tratamento (sem extrativo)	65
5.5	Rendimento da carbonização e características dos carvões vegetais	66
5.5.1	Rendimento em massa da carbonização das madeiras sem e com pré-tratamento	66
5.5.2	Análise elementar (CHNS-O) dos carvões vegetais produzidos	68
5.6	Características dos carvões ativados produzidos	72
5.6.1	Área BET	77
5.6.2	Isotermas de adsorção	83
5.6.2.1	Azul de metileno	83
5.6.2.2	Fenol.....	87
5.6.3	Cinéticas de adsorção	91
5.6.3.1	Azul de metileno	91
5.6.3.2	Fenol.....	94
5.6.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	97
6	CONCLUSÕES	100
	REFERÊNCIAS.....	101

1 INTRODUÇÃO

A região amazônica é uma das principais produtoras de madeira tropical do mundo, estando a exploração e o processamento industrial de madeira entre suas principais atividades econômicas (ORGANIZACIÓN INTERNACIONAL DE LAS MADERAS TROPICALES - OIMT, 2011).

O setor madeireiro está diretamente ligado à economia de dezenas de municípios da Amazônia, porém, 14,2 milhões de metros cúbicos de madeira em tora resultaram na produção de 5,8 milhões metros cúbicos de madeira serrada. Isso representa um rendimento médio de processamento de 41%. Assim, 8,4 milhões metros cúbicos de madeira são qualificados como resíduos do processamento. Desse total, cerca de 1,6 milhão de metros cúbicos de resíduos são aproveitados na produção de carvão para uso comercial, outros 2,7 milhões na geração direta de energia e 2,0 milhões em usos diversos. Os 2,1 milhões de metros cúbicos restantes foram considerados resíduos sem nenhum aproveitamento, os quais são queimados ou abandonados como entulho (INSTITUTO DO HOMEM E MEIO AMBIENTE DA AMAZÔNIA - IMAZON, 2010).

Nos dias atuais, a sociedade globalizada se preocupa muito com o aspecto ambiental e incentiva, cada vez, mais a minimização e a não geração de resíduos. Sendo assim a reutilização e a reciclagem, bem como a recuperação de matéria e energia agregadas aos resíduos, podem trazer benefícios ambientais e econômicos (SCHNEIDER, 2003).

Uma possibilidade para o aproveitamento e a agregação de valor a esses resíduos é a fabricação 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, tratamento d'água, refino do açúcar, além de suporte de catalisadores e outros (SCHETINO JÚNIOR et al., 2007).

O CA é o nome comercial dado a um grupo de carvões que se caracterizam por apresentar uma estrutura porosa e uma superfície interna elevada. São materiais carbonáceos porosos que sofreram processamento termoquímico de ativação para aumentar a sua porosidade interna. Uma vez ativado, o CA apresenta porosidade interna comparável ao de uma galeria de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente (CLAUDINO, 2003).

A produção brasileira de CA mostra-se insuficiente frente às reais necessidades do país, que tem que importar o produto pelo fato de 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 utilização (BORGES et al., 2003). No ano de 2004, os valores da importação chegaram a, aproximadamente, 6,5 milhões de dólares (3.191.204 kg); já no ano de 2012, esse valor chegou próximo dos 20 milhões de dólares (6.440.511 kg). Em 2013, os valores, até o mês de abril, já atingiam, aproximadamente, 8 milhões de dólares (2.470.413 kg) (BRASIL, 2013). Com isso, estudos na preparação de carvão ativado a partir de resíduos da indústria madeireira podem nos trazer benefícios de ordem ambiental, além de soluções na busca por matéria-prima mais barata e abundante.

2 OBJETIVOS

O trabalho foi realizado com o objetivo geral de aproveitar e agregar valor aos resíduos (serragem) da indústria madeireira via produção de carvão ativado pulverizado (CAP).

Os objetivos específicos foram:

- a) avaliar a influência das espécies no desempenho do carvão ativado;
- b) verificar o efeito da presença e da ausência de extrativo em água quente no carvão ativado;
- c) avaliar o efeito da temperatura de carbonização da serragem nas propriedades do carvão ativado.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Produção madeireira na região amazônica

De acordo com a OIMT (2011), a região amazônica é uma das principais regiões produtoras de madeira tropical do mundo, ficando atrás apenas de países como Malásia e Indonésia. Dentre as principais atividades econômicas estão a exploração e o processamento industrial de madeira, além da mineração e da agropecuária (VERÍSSIMO et al., 2006). O setor madeireiro impulsiona de forma direta a economia de dezenas de municípios da Amazônia. De acordo com Lentini et al. (2005), setor gerou receita bruta de US\$ 2,3 bilhões, em 2004, naquela região.

Lentini et al. (2005) e Veríssimo, Lima e Lentini (2002) classificaram, na Amazônia, empresas do setor madeireiro como microsserrarias, serrarias, beneficiadoras, laminadoras ou faqueadoras e fábricas de painéis. As indústrias madeireiras instaladas na Amazônia legal estão razoavelmente próximas das áreas onde há cobertura florestal e boa logística de transporte para a madeira em tora e serrada.

Em 2009, na Amazônia legal, que compreende os estados do Pará, Amazonas, Maranhão, Goiás, Mato Grosso, Acre, Amapá, Rondônia, Roraima e Tocantins, foram identificadas 2.226 empresas madeireiras. Essas empresas extraíram em torno de 14,2 milhões de metros cúbicos de madeira nativa, o equivalente a 3,5 milhões de árvores (IMAZON, 2010). Aproximadamente 47% dessa matéria-prima foram extraídos no estado do Pará. Já no Mato Grosso, esse valor correspondeu a 28% do total, enquanto, em Rondônia, representou 16%. O restante (9%) ocorreu nos estados do Acre e do Amazonas (3% cada), seguidos de Amapá, Maranhão e Roraima.

A indústria madeireira, em 2009, gerou uma receita bruta de aproximadamente R\$ 4,94 bilhões. Desse total, o estado do Pará contribuiu com 44%, seguido de Mato Grosso, com 32% e Rondônia, com 14%. Foram criados, aproximadamente, 204 mil empregos, dos quais 66 mil eram empregos diretos (processamento e exploração florestal) e 137 mil, indiretos. Ou seja, em média, cada emprego direto gerou 2,06 postos de trabalho indiretos, na própria Amazônia legal, nos segmentos de transporte e revenda de madeira processada, lojas de equipamentos e maquinário para o setor madeireiro, consultoria florestal (elaboração de planos de manejo florestal), consultoria jurídica e no beneficiamento da madeira serrada para a fabricação de móveis (IMAZON, 2010).

De acordo com a Associação das Indústrias Exportadoras de Madeiras do estado (Aimex), o ano de 2009 foi marcado pela crise econômica internacional que, conseqüentemente, afetou as exportações de madeira da Amazônia. Por exemplo, no estado do Pará, a Aimex comparou os dados de exportação estadual entre 2007 e 2009 e registrou uma queda significativa. Em 2007, quando o valor exportado foi US\$ 793 milhões, contra US\$ 631 milhões, em 2008 e US\$ 346 milhões, em 2009 (ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS EXPORTADORAS DE MADEIRAS DO ESTADO DO PARÁ - AIMEX, 2010).

Até o ano de 2009 ocorreram importantes mudanças no mercado de madeira processada da Amazônia. Em 1998, apenas 14% do volume total produzido eram exportados. Em 2004, fatores como o câmbio favorável e o aumento da demanda por madeira amazônica no mercado europeu, norte-americano e asiático elevaram a proporção de madeira exportada para 36%. Em 2009, porém, a participação da madeira nativa da região no mercado externo diminuiu para 21% da produção total (Gráfico 1). A crise econômica em 2009 e

a valorização do real frente ao dólar americano e ao euro, no período, foram os principais motivos para a queda nas exportações.

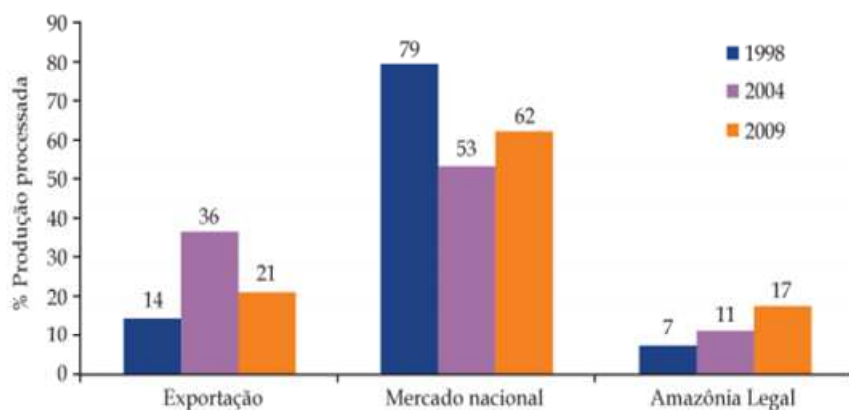


Gráfico 1 Mercados para a madeira processada na Amazônia Legal em 1998, 2004 e 2009

Fonte: IMAZON (2010), Lentini et al. (2005) e Lentini, Verísioima e Sobrall (2003)

Contudo, o mercado nacional aumentou sua participação na compra de madeira tropical em 2009, absorvendo 79% da madeira processada na Amazônia. A participação do mercado regional (Amazônia Legal) na demanda por madeira processada na própria região aumentou de 11%, em 2004 para 16%, em 2009.

O processamento dos 14,2 milhões de metros cúbicos de madeira em tora resultou na produção de 5,8 milhões de m³ de madeira serrada. Grande parte (72%) dessa produção era de madeira serrada com baixo valor agregado (ripas, caibros, tábuas e similares). Outros 15% foram transformados em madeira beneficiada com algum grau de agregação de valor (pisos, esquadrias, madeira aparelhada, etc.) e o restante (13%), em madeira laminada e compensada. Isso representou um rendimento médio de processamento de 41% (IMAZON, 2010).

3.1.1 Geração de resíduos

Segundo Quirino (2003), resíduo é tudo aquilo que resta de um processo de exploração ou produção, de transformação ou utilização, sendo também considerado toda substância, material ou produto destinado por seu proprietário ao abandono. Considera-se como resíduo de madeira a sobra após uma ação ou processo produtivo, passando a ser descartado e acumulado no meio ambiente.

Para Oliveira, Fiedler e Nogueira (2008), assim como em outras atividades econômicas, o conceito de resíduo do processamento da madeira é relativo, uma vez que partes da tora não aproveitadas podem ser descartadas por uma serraria e aproveitada por outra.

IMAZON (2010) relata que 8,4 milhões de metros cúbicos de madeira em tora não aproveitada foram categorizadas como os resíduos do processamento. Cerca de 1,6 milhão de metros cúbicos desses resíduos foram aproveitados na produção de carvão comercial; outros 2,7 na geração direta de energia e 2,0 em usos diversos. Os 2,1 milhões de metros cúbicos restantes foram considerados resíduos sem nenhum aproveitamento, os quais foram queimados ou abandonados como entulho.

Segundo Lentini et al. (2005), em 2004, o volume de madeira em tora não aproveitado diretamente pela indústria madeireira na região amazônica foi de 8,4 milhões de metros cúbicos. Desse total, 19% foram convertidos em carvão vegetal, principalmente nas proximidades dos polos guseiros do Maranhão e do leste do Pará (para efeito comparativo, em 2004 a participação deste tipo de aproveitamento foi de 24%).

Gerwing et al. (2000), ao realizarem estudo sobre o rendimento médio de dez serrarias no estado do Pará, encontraram grandes diferenças entre elas, sendo o valor mais alto igual a 55% e o mais baixo, igual a 27%. Segundo os autores, outras indústrias que contam com equipamentos modernos e trabalham

com toras de madeira de reflorestamento podem alcançar rendimentos de até 60%.

Hillig et al. (2006) verificaram que grande parte do resíduo de madeira é gerada no processamento da madeira serrada e que o percentual gerado, em relação à madeira processada, depende, além dos fatores tipo de processo empregado, do tipo de matéria-prima utilizada, do produto final obtido e das condições tecnológicas empregadas. Mais ainda, a abundância de matéria-prima em determinadas regiões contribui para o baixo aproveitamento.

3.1.2 Formas de aproveitamento e opções de valorização

Segundo Gomes e Silva (2003), os resíduos produzidos por indústrias madeireiras localizadas em Belém, PA, são utilizados na geração de energia, na produção de adubo para a correção de solo em áreas de reflorestamento, na fabricação de cabos de vassouras e por avicultores da região. Contudo, grande parte desses resíduos ainda é queimada a céu aberto e/ou depositada nos leitos dos rios.

As indústrias madeireiras geram grande quantidade de resíduos, apresentando baixo rendimento e, se os mesmos forem dispersos no meio ambiente, podem trazer sérios problemas de poluição, especialmente em sua incineração sem um prévio controle ambiental (FONTES, 1994).

Os resíduos das serrarias podem ser queimados em caldeiras, gerando energia. A maior parte destes resíduos é depositada em áreas periféricas das serrarias e, quando queimada, contribui para o aumento da poluição do ar com a emissão de CO₂, provocando danos ao meio ambiente por meio da poluição em efluentes aquáticos, atingindo, assim, as populações próximas a essas indústrias.

Normalmente, os resíduos são depositados em silos expostos ao tempo ou em terrenos nas cercanias do setor produtivo, o que pode levar à degradação

do resíduo pelo encharcamento por água da chuva ou apodrecimento por agentes biológicos (TEIXEIRA, 2005).

Sem a presença de materiais contaminantes, o resíduo pode ser considerado comum e não inerte, pois é biodegradável, classificado pela NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2004) como classe 21, com possibilidades de ser reaproveitado em diferentes processos de reciclagem e de ser transformado em produtos de uso similar ou diferente ao da madeira serrada inicial (TEIXEIRA, 2005).

De acordo com Quirino (2004), os resíduos podem ser utilizados energeticamente na produção de calor, de vapor ou de eletricidade em termoeletricas. Outro aproveitamento é sob a forma de combustível sólido, como o carvão vegetal.

A carbonização e a combustão têm sido apontadas como alternativas de redução dos resíduos de indústrias madeireiras, porém, geram impactos ao meio ambiente por meio da liberação de gases e derivados (FONTES, 1994).

De acordo com Rivela et al. (2006), o aproveitamento de resíduos para produção em produtos com maior valor agregado é uma interessante solução, não apenas para reduzir os impactos ambientais negativos, decorrentes da emissão de gases, como também para gerar trabalho e renda.

A serragem é o resíduo proveniente da ação mecânica de serras e máquinas de desbaste da madeira. Para cada tipo de máquina ou de serra há um resíduo peculiar, mas podem-se classificar tais sobras como finas ou grossas. A serragem grossa (Figura 1a) é formada de lascas, flocos, maravalha e cavacos, mantendo certa quantidade das fibras do tronco. Já a serragem fina (Figura 1b) é formada por pó de serra de diferentes tamanhos de partícula, assemelhando-se à farinha de mandioca (TEIXEIRA, 2005).



Figura 1 Tipos de serragem, (a) serragem grossa e (b) serragem fina
Fonte: Agico Group (2012)

A utilização da serragem para produzir carvão ativado é vantajosa, pois, além da disponibilidade e baixo custo, já se encontra na forma de pó, possuindo uma área superficial específica inicial maior. Outra vantagem na utilização do resíduo é a grande quantidade de matéria-prima para a indústria de carvão ativado e a grande demanda pelo produto (COUTO, 2009).

3.2 Transformação da madeira em 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; GRØNLI, 2003; SYRED et al., 2006; TRUGILHO; 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 da madeira 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.

A pirólise não ocorre de forma simultânea, mas, 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; NAGLE, 1997).

Um estudo exaustivo de espécies de biomassa, realizado por MacKay e Roberts (1982 citados por ANTAL; 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 outros produtos oleosos contidos nos vapores de pirólise.

Di Blasi et al. (1999) relataram maiores rendimentos em madeiras ricas em extrativos (p. ex. castanheira-da-índia), em comparação com espécies com pouco extrativo. Quanto maior a proporção de minerais na madeira, maior será a porcentagem de cinza no carvão, fato este pouco desejável, principalmente quando se sabe que alguns dos componentes minerais são prejudiciais a determinadas aplicações finais do carvão (VITAL et al., 1994).

O aumento na temperatura de pirólise causa diminuição de sólido produzido (carvão), aumento nos produtos gasosos e aumento da concentração de carbono fixo da fração sólida (SYRED et al., 2006). CETEC (1980) relata que a temperatura tem um efeito peculiar na densidade do carvão, decrescendo gradualmente até temperaturas na faixa dos 600 °C e crescendo até 900 °C. CETEC (1980) também mostra que a temperatura causa efeito na composição elementar e no rendimento em massa da carbonização, conforme dados da Tabela 1.

Tabela 1 Composição elementar e rendimento do carvão, em função da temperatura de carbonização

Temperatura de carbonização (°C)	Composição elementar ¹			Rendimento (%)
	C (%)	H (%)	O (%)	
200	52,3	6,3	41,4	91,8
300	73,2	4,9	21,9	51,4
400	82,7	3,8	13,5	37,8
500	89,2	3,1	6,7	31,0
600	92,2	2,6	5,2	29,1
700	92,8	2,4	4,8	27,8
800	95,7	1,0	3,3	26,7
900	96,6	0,7	3,2	26,6
1000	96,4	0,5	2,9	26,5

¹ Bergstrom e Wesslen (1978 citados por CETEC, 1980)

Fonte: CETEC (1980)

A temperatura final de carbonização é um dos fatores de maior importância que afetam as propriedades físico-químicas do carvão vegetal. Deve-se controlar bem este fator para se obter as características necessárias no carvão vegetal (BRIANNE; DOAT, 1985).

A tendência de redução do rendimento gravimétrico do carvão produzido com respectivo aumento no teor de carbono fixo com a elevação da temperatura de carbonização foi encontrada em vários estudos. O mesmo aconteceu no trabalho de Numazawa (1986), com três espécies da Amazônia, nas temperaturas de 400 °C, 600 °C e 800 °C.

3.3 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 2), 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, após a ativação (CLAUDINO, 2003).

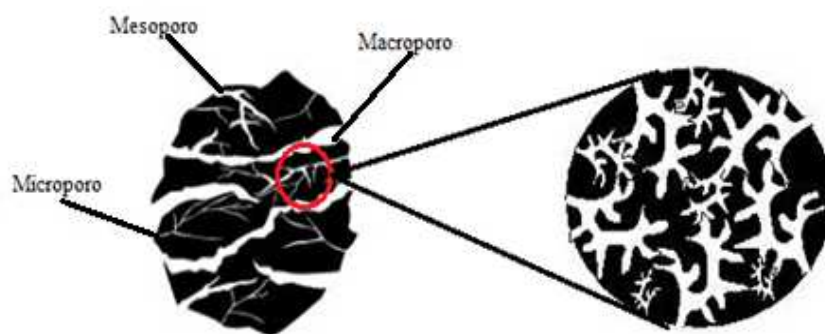


Figura 2 Representação esquemática de um grão poroso
Fonte: Lecarbone (2012)

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).

Cerca de 400.000 toneladas de CA são produzidas, anualmente, no mundo. Essas toneladas são obtidas 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 (CLAUDINO, 2003).

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 (Gráfico 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 alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (YANG, 2003).

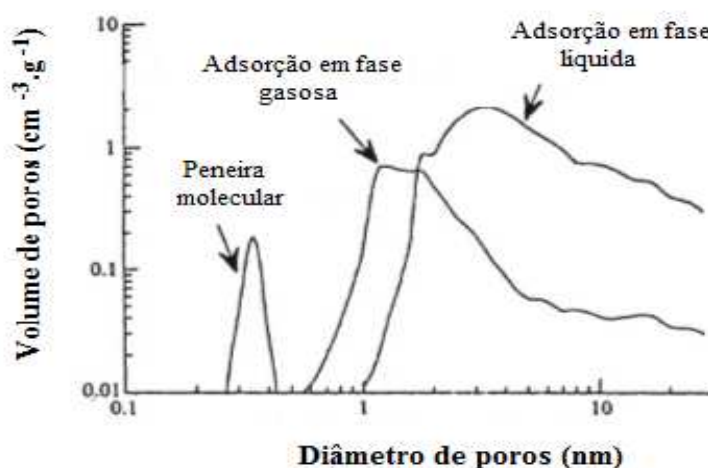


Gráfico 2 Distribuição de tamanho de poros de CA com base em aplicações específicas

Fonte: Adaptado de Inagaki (2000)

3.3.1 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. Atualmente, podem ser utilizados vários materiais abundantes, renováveis e de baixo custo, os quais têm alto conteúdo de carbono e baixo conteúdo de compostos inorgânicos (BANSAL; DONET; STOECKLI, 1988).

Couto (2009) cita 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, alcoóis, esteroides e outros), e inorgânicos ou compostos minerais (SJÖSTROM, 1981).

Outros fatores a serem considerados são o custo e a disponibilidade do material precursor. Uma extensa variedade de materiais carbonáceos pode ser utilizada com sucesso na produção de carvão ativado (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, a utilização de resíduos agrícolas, como palha de arroz, palha de trigo, pendão de milho e caroço de azeitona, também está fazendo parte dos materiais precursores nesta produção (ZVINOWANDA et al., 2009).

Mesmo tendo uso frequente, o carvão ativado continua sendo um material de custo elevado. Precursores de biomassa são mais baratos, renováveis e se encontram acessíveis abundantemente (DIN; HAMEED; AHMAD, 2009). Assim, o aproveitamento desses resíduos sólidos seria importante, pois, além de agregar valor aos produtos obtidos de materiais de baixo custo, também se tornariam uma solução para um problema ambiental.

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.

Os carvões ativados são materiais com complexas estruturas porosas. Sua heterogeneidade estrutural é resultado da existência de microporos, mesoporos e macroporos de diferentes tamanhos e formas (SUDARYANTO et al., 2006).

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 final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima (SOARES, 2011).

3.3.2 Processos de ativação

A ativação física é o processo posterior à pirólise. Ele consiste na submissão do material carbonizado a reações secundárias, visando ao aumento da área superficial. 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).

Geralmente, existem duas técnicas principais de ativação dos carvões, a ativação física e a ativação química. A ativação física envolve o uso de gases oxidantes como CO_2 ou vapor de H_2O para a ativação em alta temperatura após carbonização. A ativação química é realizada por tratamento químico do material de partida com um agente de desidratação, seguido por tratamento térmico a baixas temperaturas do material impregnado em uma atmosfera inerte (YUEN; HAMEED, 2009).

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).

O processo de ativação física pode ser dividido em três fases com base na variação de diferentes partes da estrutura de carbono. Na fase inicial, alguns materiais (alcatrão, creosoto e naftas) que causam entupimento dos poros são removidos, expondo, assim, a superfície do carbono elementar com o agente de ativação. A segunda fase envolve a queima do carbono elementar seguido com carbonos do grupo desordenado e paralela. Esta reação será terminada quando os cristais individuais são queimados ou quando cristal adjacente da orientação adequada está esgotado. A terceira etapa envolve a oxidação profunda que leva a uma redução do volume de microporos total, devido à queima das paredes entre os poros vizinhos. Esse processo resulta na formação de poros mais largos como uma consequência do colapso das paredes, tornando-os um só poro (ABDULLAH; WEI TAN; SING LIM, 2011).

3.3.2.1 Ativação química

A ativação química é, geralmente, aplicada para a desidratação dos materiais lignocelulósicos. Na ativação química, utilizam-se compostos como $ZnCl_2$, hidróxidos de metais alcalinos, H_3PO_4 , H_2SO_4 , entre outros e aquecimento moderado entre 400 °C e 600 °C (RADHIKA; PALANIVELU, 2006). A impregnação do material bruto com agente de desidratação é seguida por um tratamento térmico sob atmosfera inerte (pirólise), para formar a estrutura porosa final do carvão ativado (KHEZAMI; OULD-DRIS; CAPART, 2007).

Na impregnação, ocorre ação desidratante do agente ativante sobre o precursor ainda não carbonizado, causando a degradação da celulose, juntamente com outros componentes presentes. Isso leva à hidrólise do material lignocelulósico e também provoca a sua expansão. Além disso, ele ocupa algum volume que inibe a redução da partícula durante o tratamento térmico. Os carvões ativados com área de superfície elevada têm sido preparados por ativação química, podendo ser utilizados na estocagem de gás natural.

As vantagens da ativação química sobre a ativação física são o baixo custo de energia, já que o processo químico requer temperatura mais baixa do que o físico e o alto rendimento do produto final.

3.3.2.2 Ativação física

Durante o processo de carbonização, um esqueleto de carbono com uma estrutura porosa rudimentar é formado, que é conhecido como carvão. Os poros do carvão produzido podem ser bloqueados pelo alcatrão formado no processo térmico e resultar numa baixa capacidade de adsorção. Portanto, a ativação

física, após o processo de carbonização, é necessária para remover o alcatrão que causa bloqueio dos poros. Este processo de ativação desenvolve a porosidade do carvão e torna-o adequado para fins de adsorção (HAYASHI et al., 2000). 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; REINOSO, 2006).

De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões obtidos, apropriados para o uso em processo de adsorção em fase gasosa, enquanto a ativação química gera carvões com poros maiores, mais apropriados a aplicações em fase líquida (SAI; 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).

A vantagem da ativação física sobre a química é que esta não traz tanta degradação ao meio ambiente, pois os subprodutos da ativação física são gases como CO₂ e CO, em baixos teores.

3.3.3 Características e caracterização do CA

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.

Segundo Rodríguez-Reinoso (1998), a estrutura do carvão ativado pode ser visualizada como faixas de compostos aromáticos, ligadas entre si,

assemelhando-se a uma mistura de “raspas de madeira” com espaços vazios de dimensões variáveis entre as camadas constituindo os poros.

Essa estrutura é constituída por átomos de carbono que estão ordenados em pilhas paralelas de camadas hexagonais, extensivamente reticulados e tetraedricamente ligado. 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, 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 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), volume dos poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) e distribuição de tamanho de poro e da estrutura dos poros. O desenvolvimento de microporos ($<2\text{nm}$) e mesoporos (2-50 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; ABU BAKAR, 2004).

Basicamente, a estrutura de um carvão ativado é classificada em três grupos, os microporos ($<2 \text{ nm}$), os mesoporos (2-50 nm) e os macroporos ($> 50 \text{ nm}$) (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).

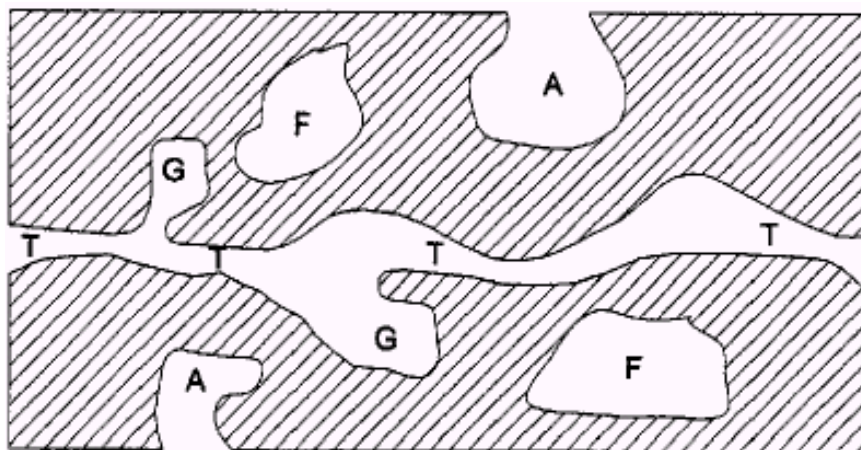


Figura 3 Diferentes tipos de poros em um sólido. : (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola
Fonte: Gregg e Sing (1982)

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. Em geral, carvões ativados são, principalmente, microporosos, mas, em aplicações em fase líquida, meso e macroporos são muito importantes para facilitar o acesso das moléculas do adsorbato para o interior da partícula (SOARES, 1998).

Dois tipos de áreas superficiais existem em um sólido, externa e interna. A área externa é constituída por espaços existentes entre partículas e é maior conforme 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 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 na 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; ZABANIOTOU, 2005).

Grande parte dos materiais carbonáceos possui porosidade naturalmente, com área superficial entre 10 e $15\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (CLAUDINO, 2003). Durante o processo de ativação, a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. De acordo com este autor, após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de $800\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Porém, existem também os carvões superativos, que já são produzidos em escala comercial com áreas superficiais de, aproximadamente, $3.000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 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 $1500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, sendo medido pelo método de BET. O volume de poros dos carvões ativados comerciais, normalmente, varia de $0,5$ a $1,5\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (YEHASKEL, 1978).

Segundo Suzuki (1990), grande parte da capacidade de adsorção do carvão ativado depende da sua área superficial, e esta é frequentemente utilizada como medida para descrever o desenvolvimento dos poros.

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 $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, para o carvão ativado. O método de Lippens e de Boer determina a área de superfície externa (SLASLI, 2002).

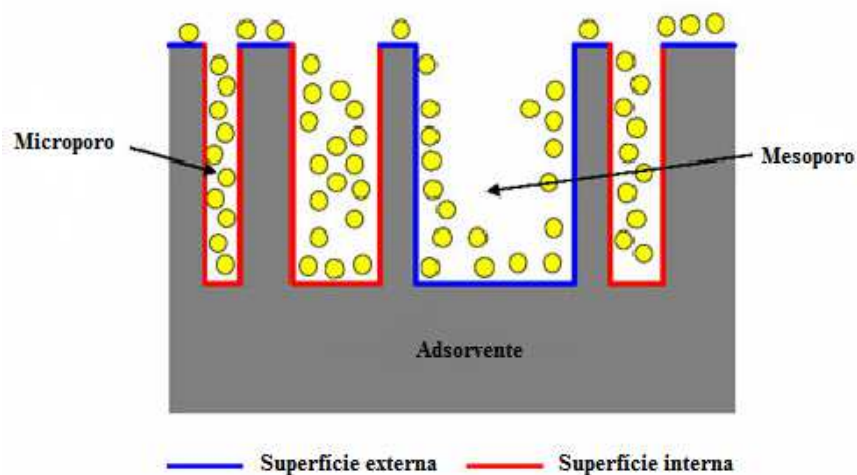


Figura 4 Representação esquemática da superfície externa e interna de um material poroso
 Fonte: Slasli (2002)

O carvão ativado pulverizado (CAP) é obtido quando as partículas pequenas que compõem a matéria-prima, tais como serragem de madeira, são normalmente ativadas química ou fisicamente. O CAP apresenta grande superfície externa e uma pequena distância de difusão; por conseguinte, fornece velocidades maiores de adsorção e é preferido para adsorção em fase líquida (ABDULLAH; WEI TAN; SING LIM, 2011).

3.3.3.1 Adsorção

Adsorção é um processo físico-químico em que uma espécie química (o adsorbato) se fixa na superfície de outra espécie química, denominada adsorvente (ATKINS, 1999). É um processo dinâmico em que moléculas são continuamente trocadas entre uma solução e o adsorvente.

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, podem-se distinguir dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981).

A adsorção física é um fenômeno reversível em que se observa, normalmente, a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes, forças de Van Der Waals, não envolvem transferência e compartilhamento de elétrons. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação (MARTINEZ, 1990).

Na adsorção química, existem interações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, ocorrendo efetiva interação com os elétrons do sólido e do adsorbato, formando uma única camada sobre a superfície. A quimiossorção é caracterizada, principalmente, por grandes potenciais de interação que conduzem a altos valores de adsorção que se aproximam dos valores observados para ligações químicas clássicas (MARTINEZ, 1990).

As isotermas de adsorção em fase líquida são representadas por curvas de concentração do soluto na fase sólida, em função da concentração do soluto na fase fluida, em uma determinada temperatura. As isotermas são a maneira mais conveniente de se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. Portanto, as isotermas constituem a primeira informação experimental que se utiliza para escolher, entre diferentes carvões, o mais apropriado para uma aplicação específica. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Elas podem ser convenientemente agrupadas em cinco classes (Gráfico 3), que representam a classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmet and Teller (classificação BET) (SOARES, 2001). No Gráfico 3 é mostrado um esboço destes tipos de isotermas.

Cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo de poro envolvido. A isoterma do tipo I está relacionada à adsorção em microporos. A isoterma do tipo II está relacionada à adsorção em sistemas não porosos. Nas isotermas do tipo IV, a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), consequência da presença de finos capilares. Finalmente, isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

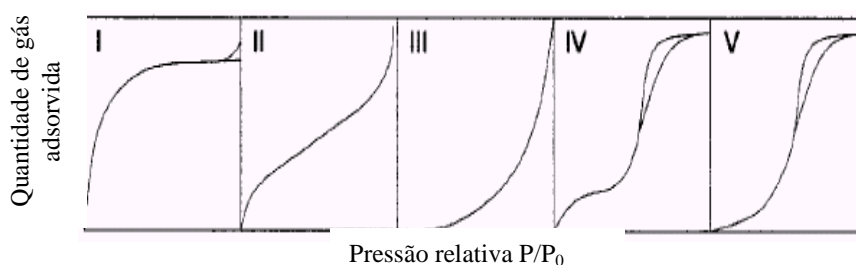


Gráfico 3 Isotermas pela classificação BET (SOARES, 2001)

A adsorção é um dos processos mais utilizados para a purificação de substâncias; a remoção de cor, odor e impurezas, e tratamentos de água, visto que, na maioria das vezes, ela é reversível (FOUST et al., 1982). Pode ser afetada por alguns fatores, como os tipos de estrutura dos poros, a superfície química, as propriedades do adsorvente, os grupos funcionais e as composições químicas que desempenham papel importante no mecanismo e na capacidade de adsorção, a solubilidade do soluto, o pH do meio, a temperatura, o tempo de contato e a agitação (TSANG et al., 2007).

3.3.3.2 Fenol

Compostos fenólicos são introduzidos em efluentes líquidos por meio das emissões de efluentes industriais, tais como os de papel e celulose, refino de petróleo, petroquímica, siderúrgica e plásticos. O fenol, em particular, devido à sua alta volatilidade e solubilidade em água, causa problemas de gosto e odor em águas potáveis, mesmo em níveis de uma parte por bilhão ($\mu\text{g L}^{-1}$). O limite máximo permitido de fenóis totais em efluentes é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2005).

O fenol é empregado como um soluto para estudos de adsorção em fase líquida e também é para determinar a área superficial específica dos adsorventes (NEVSKAIA et al., 1999). A adsorção de fenol ocorre em poros com diâmetro menor que $0,7 \text{ nm}$ (ultramicroporos) e microporos (diâmetro menor que 2 nm), os quais são maiores que o diâmetro molecular do fenol, que é de $0,62 \text{ nm}$ (DAIFULLAH; GIRGIS, 1998).

A porosidade é um parâmetro muito importante para o mecanismo de adsorção de fenol, mas não é o único que deve ser considerado; características químicas do adsorvente também podem ter grande influência na remoção de fenol (PHAN et al., 2006).

3.3.3.3 Azul de metileno

Geralmente, os corantes são de origem sintética e estrutura molecular aromática complexa, o que os torna mais estáveis e de difícil biodegradação. Hoje, existe mais de 10.000 corantes disponíveis comercialmente, que são largamente utilizados em indústrias têxteis, de papel, borracha, plástico, couro, cosméticos, farmacêuticas e de alimentos (YASEMIN; HALUK, 2006). A

maioria dos corantes é resistente à descolorização, à exposição à luz, à água e, portanto, podem ser altamente poluentes (PERUZZO, 2003).

O azul de metileno é um corante catiônico solúvel em água, pouco tóxico, utilizado como composto modelo em reações de oxidação por apresentar forte absorção na região do UV-visível ($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$), alta solubilidade em água e propriedades semelhantes às dos corantes têxteis, sendo de difícil degradação. Também é muito utilizado em estudos de caracterização de adsorventes como indicativo da capacidade de adsorção de moléculas grandes (BESTANI et al., 2008).

Alguns trabalhos citam também a aplicação do CA na remoção de “metsulfuron” (herbicida orgânico sintético) de soluções aquosas (KIM et al., 2001), na remoção de surfactantes (ácido octanóico e ácido dodecanóico) de córregos decorrentes de indústrias (KIM; WU; PENDLETON, 2005), na adsorção de íons metais pesados (Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ca^{+2} , Pb^{+2} e Hg^{+2}) de soluções aquosas (XIAO; THOMAS, 2005) e na adsorção de compostos orgânicos voláteis, como cloropentafluoroetano (CFC-115) (MOON et al., 1998), 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (CFC-113) e diclorometano (KIM; CHO; KIM, 2001) de resíduos gasosos.

Huang e Wu (1975) observaram que de 90% a 99% de Cr^{3+} presente em águas residuais podem ser removidos utilizando-se carvão ativado, que é um dos adsorventes mais promissores. Para os processos de tratamento contínuo, ele pode alcançar uma maior eficiência de remoção, devido à grande área de superfície específica (VAUGHAN; REED, 2005).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia para execução deste trabalho seguiu a sequência lógica apresentada na Figura 5.

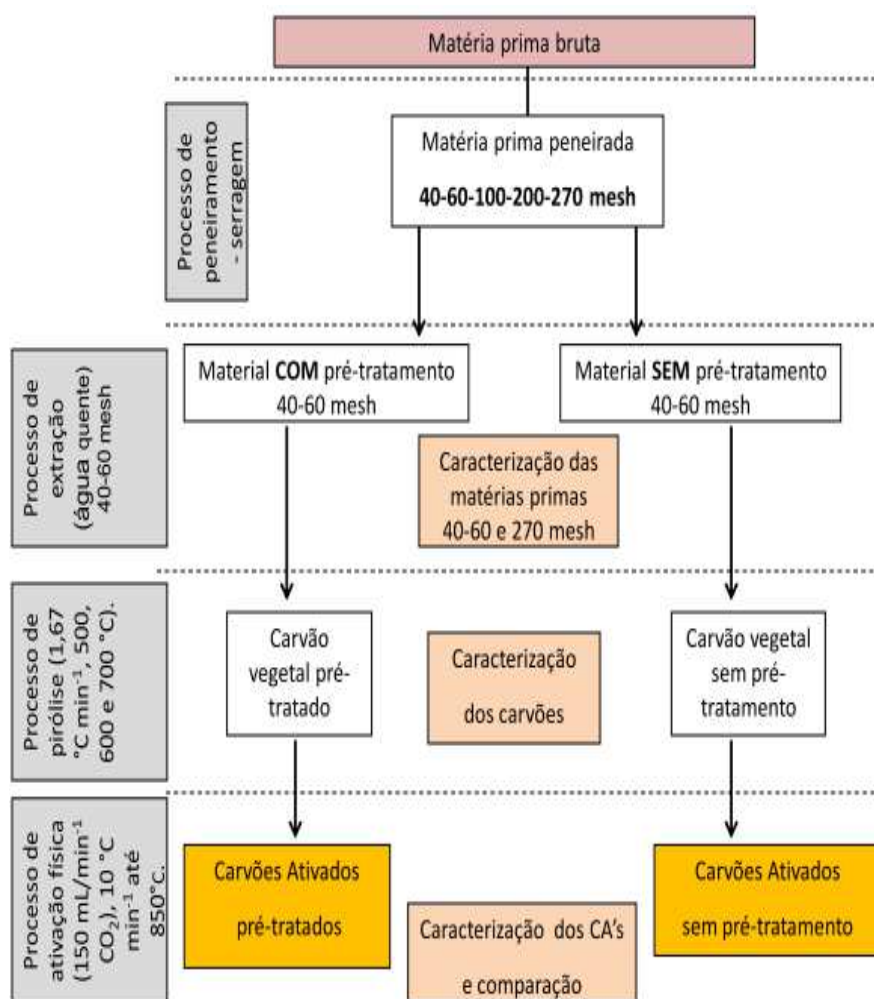


Figura 5 Fluxograma com esquema da metodologia utilizada

4.1 Matéria-prima

Para a realização deste trabalho, foram utilizados resíduos de madeira provenientes da empresa SEMASA Indústria Comércio e Exportação de Madeira Ltda., localizada na região metropolitana de Belém, Pa. A matéria-prima fornecida pela empresa é constituída de resíduos do processamento mecânico de três espécies florestais, obtidos por ocasião do beneficiamento na marcenaria da mesma. Foram utilizados separadamente os resíduos das espécies *Apuleia leiocarpa* (Vogel) J.F.Macbr., *Manilkara huberi* (Ducke) Chevalier e *Tabebuia serratifolia* (Vahl) Nichols.

Os resíduos de processamento da marcenaria são constituídos de serragem, destopos, refilos e maravalhas, resultantes do beneficiamento. Porém, para este trabalho, foi utilizada apenas a serragem.

Devido ao uso da serragem, não foi possível realizar medições sobre as propriedades físicas dos materiais e somente as análises químicas foram efetuadas.

A seguir citam-se algumas informações sobre as características das espécies que foram utilizadas neste trabalho. Tais características estão contidas no sistema digital de banco de dados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA).

Garapa - *Apuleia leiocarpa* (Vogel) J.F.Macbr é uma árvore com altura comercial que pode atingir até 11 m, possuindo cerca de 62 cm de DAP, com tronco retilíneo e pouco tortuoso. Tem cerne e alburno distintos, de cor amarelada. É uma madeira com boas características físicas e mecânicas.

Maçaranduba - *Manilkara huberi* (Ducke) Chevalier é uma árvore que tem cerne na cor vermelho-claro, quando recém-cortada, tornando-se vermelho ou marrom-avermelhado escuro após exposição ao ar. O alburno tem cor marrom-pálida, não nitidamente diferente do cerne. É uma madeira considerada

pesada e difícil de trabalhar e também tem valores de características físicas e mecânicas elevadas.

Ipê - *Tabebuia serratifolia* (Vahl) Nichols é uma árvore que tem cerne na cor marrom-escura, às vezes com reflexo amarelo, possivelmente como resultado da presença de um pó amarelo chamado “lapacol” contido nos poros. É uma madeira considerada muito resistente ao apodrecimento, pesada e moderadamente difícil de trabalhar, além de valores de características físicas e mecânicas elevadas.

Na Tabela 2 constam informações sobre os valores de densidade registrados pelo Sistema de Banco de Dados do IBAMA, para as três espécies nativas da região amazônica.

Tabela 2 Valores de densidade para as três espécies

Densidade (g/cm ³)	Espécies		
	<i>Apuleia leiocarpa</i>	<i>Manilkara huberi</i>	<i>Tabebuia serratifolia</i>
Seca	0,86	1,05	0,99
Verde	1,25	1,27	-
Básica	0,75	0,89	0,89
Aparente	0,88	1,07	-

Fonte: IBAMA (2013)

A serragem foi acondicionada em sacos plásticos, devidamente identificados e, em seguida, conduzida ao Laboratório de Ciência e Tecnologia da Madeira (LCTM), no Departamento de Ciências Florestais (DCF) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), onde foi preparada e caracterizada. Em seguida, foi peneirada em jogo de peneiras com granulometria de 40, 60, 100, 200 e 270 mesh (Figura 6). A cada porção peneirada, foi realizada a pesagem do material retido em cada peneira, para calcular o rendimento no peneiramento.

Em seguida, as amostras das serragens, em cada granulometria, foram pesadas (cerca de 100 g), colocadas em estufa a 105 ± 2 °C, até atingirem massa constante, para obter o peso seco e, assim, determinar a umidade em que as serragens se encontravam.



Figura 6 Granulometria das serragens utilizadas
Fonte: Autor

As serragens classificadas nas granulometrias de 40, 60, 100, 200 e 270 mesh foram colocadas em sacos plásticos e acondicionadas, em sala de climatização, em condições de temperatura de 20 ± 2 °C e umidade de $65\pm 3\%$, até atingirem massa constante, com umidade média de 12%.

4.2 Análises químicas e elementar dos resíduos

As análises químicas para quantificação da lignina, componentes secundários totais (extrativos) e constituintes inorgânicos (minerais) das madeiras foram realizadas de acordo com as normas da ABNT (2003, 2010a, 2010b) (Tabela 3). Foram utilizados, aproximadamente, 2 g de material, sendo realizadas três repetições para cada espécie.

Tabela 3 Normas utilizadas para análise química das madeiras

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

A determinação do teor de holocelulose seguiu o método de Browning (1981). Foram utilizados, aproximadamente, 3 g (com precisão de 0,1 mg) de serragem seca em um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, adicionaram-se 120 mL de água, 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. O erlenmeyer foi tampado com outro de 25 mL invertido e o conjunto colocado em banho termostatizado, a 70 ± 2 °C. A adição de ácido acético glacial e clorito de sódio, após 60 e 120 minutos, foi repetida. Após 3 horas, a mistura foi resfriada lentamente, até 5 °C e filtrada em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado. O resíduo sólido (holocelulose) foi lavado com uma porção de água fria e com três porções de metanol e, posteriormente, seco em estufa, a 103 ± 2 °C, até atingir massa constante.

O teor de celulose foi determinado por meio da metodologia descrita por Kennedy, Phillips e Williams (1987). Foi utilizado aproximadamente 1 g (com precisão de 0,1 mg) da holocelulose seca e adicionados 15 mL de KOH 24%. Essa mistura ficou mantida sob agitação, à temperatura ambiente, durante 15 horas e, em seguida, foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado. Esse filtrado contém hemiceluloses dissolvidas. O resíduo sólido, celulose, foi lavado com água até a neutralidade do filtrado, com duas porções de ácido acético 1% e, por último, foi lavado exaustivamente com etanol comercial. Em seguida, a celulose foi seca em estufa, a 103 ± 2 °C, até atingir massa constante.

A determinação do teor de hemiceluloses foi feita pela diferença da holocelulose e da celulose.

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 em relação à massa seca da madeira 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 espécie foram acondicionadas em cápsulas de estanho e completamente incineradas, a 1.200°C. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Biomateriais, no DCF/UFLA.

Também foi realizada a determinação do poder calorífico superior, segundo a norma NBR 8633 (ABNT, 1984) e conforme o manual do calorímetro PARR 1201, utilizando um calorímetro digital, modelo IKA C-200. Foram utilizados, aproximadamente, 2 g de material seco, na granulometria de 40-60 mesh, em três repetições para cada espécie. O PCS foi obtido a fim de se conhecer a quantidade de calorias presentes nas serragens, demonstrando que o produto final (CA) pode ser também queimado para a obtenção de energia, quando este não possuir mais suas características adsorventes.

Todas as análises químicas foram realizadas em triplicata, para, em seguida, serem calculados os valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação.

4.3 Pré-tratamento da serragem (extração em água quente)

Para cada espécie, a serragem foi dividida em dois lotes. Logo depois, existiam dois materiais a serem carbonizados, um sem pré-tratamento da matéria-prima e outro com pré-tratamento, baseado na extração em água quente

de parte dos extrativos, a fim de se reduzir a densidade do material e tentar conferir-lhe uma maior área superficial e porosidade. Com isso, foi observado se haveria diferença na composição química entre estes materiais antes da carbonização, após a carbonização e Após a ativação. Esse procedimento de extração seguiu as recomendações da norma ASTM D - 1110 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 1994), que padroniza o teste de solubilidade da madeira em água quente, tendo sido feitas algumas adaptações da norma.

Foi utilizada serragem aclimatada que ficou retida na peneira de 60 mesh. Após a aclimação, uma média de 20 g de serragem, em três repetições para cada espécie, foi mantida sob extração em banho termostaticado, com 2 litros de água destilada por 3 horas e meia na temperatura de ebulição da água, em condições normais de pressão. Após a extração, as amostras foram filtradas em cadinhos de porosidade número 2 e secas em estufa, à temperatura de 103 ± 2 °C, na qual também foi realizada a determinação do teor de extrativos em água quente. Em seguida, a serragem pré-tratada foi acondicionada em sala de climatização à temperatura de 20 ± 2 °C e umidade de $65 \pm 3\%$, juntamente com a serragem sem pré-tratamento, até apresentar massa constante. Na Figura 7 demonstra-se a metodologia utilizada.

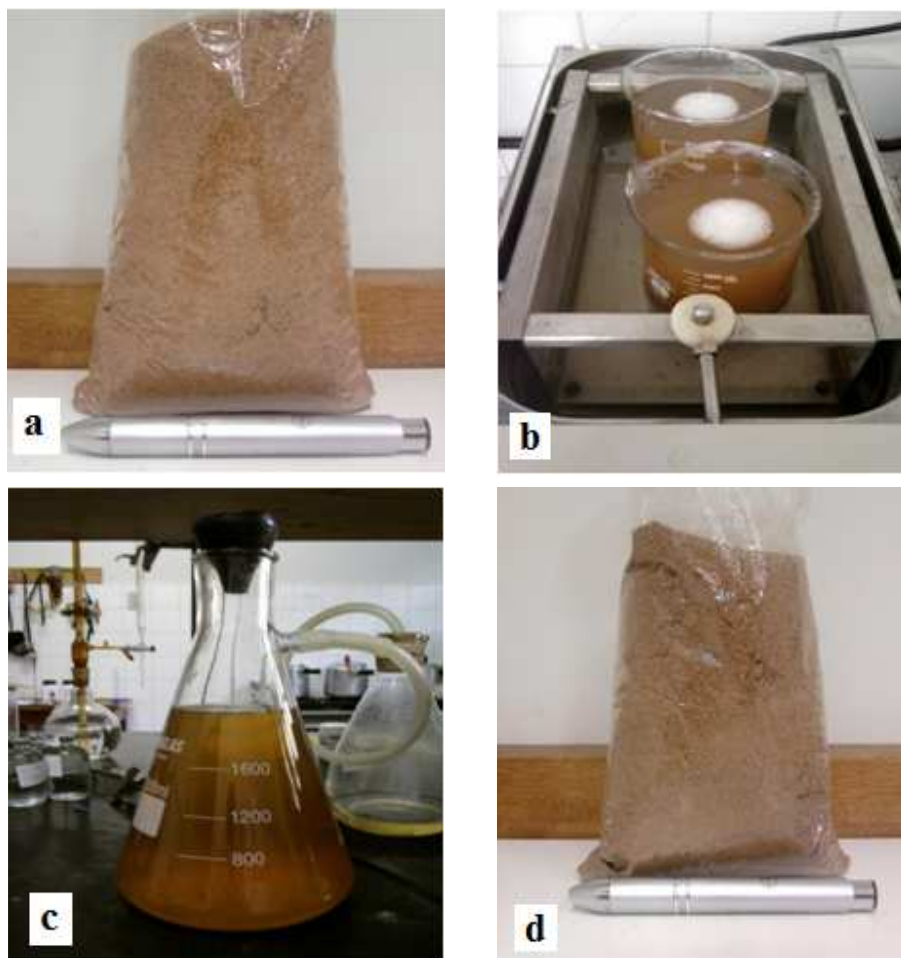


Figura 7 Metodologia utilizada para pré-tratamento da serragem (extração em água quente), sendo a) serragem com extrativo, b) processo de extração em água quente, c) processo de filtração e d) serragem sem extrativo

Fonte: Autor

4.4 Processo de produção do carvão vegetal (carbonização)

Para a produção dos carvões foram utilizadas as serragens que ficaram retidas no jogo de peneiras 40-60 mesh, na umidade média de 12%.

Foram utilizados, aproximadamente, 20 g de serragem em cada cadinho de porcelana, num total de 160 g, tendo sido preparados oito cadinhos para cada espécie, divididos em duas fornadas ou duas repetições.

Em seguida, as serragens foram pirolisadas em forno tipo mufla, adaptado para essa atividade, do Laboratório de Bioenergia do DCF/UFLA. Foi utilizada taxa de aquecimento de $1,67\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, indicada para a produção de carvão vegetal e em temperaturas de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, com tempo de residência de 30 minutos. O resfriamento ocorreu de forma natural e gradativa, após o forno atingir a temperatura final de carbonização.

Foi confeccionada uma chapa metálica como suporte para os cadinhos preenchidos com a serragem. A chapa metálica contém aberturas que serviram de base para que os cadinhos com a serragem ficassem acondicionados. Com isso, os cadinhos não entraram em contato com o reator da mufla, permitindo, assim, uma carbonização mais homogênea. Os cadinhos também foram ao forno todos tampados, a fim de se eliminar a maior quantidade de oxigênio possível e, assim, conseguir um maior rendimento em massa da carbonização (Figuras 8 e 9).

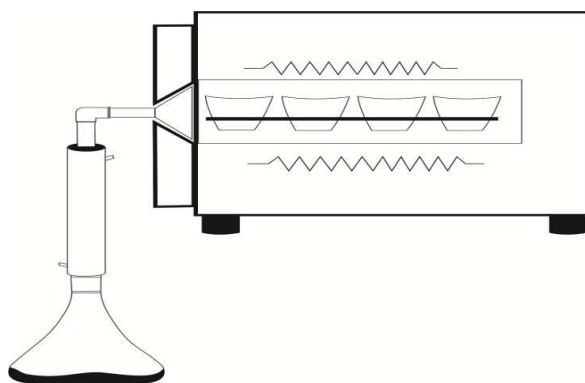


Figura 8 Esquema do forno de carbonização com chapa metálica para suporte dos cadinhos de porcelana

Fonte: Autor

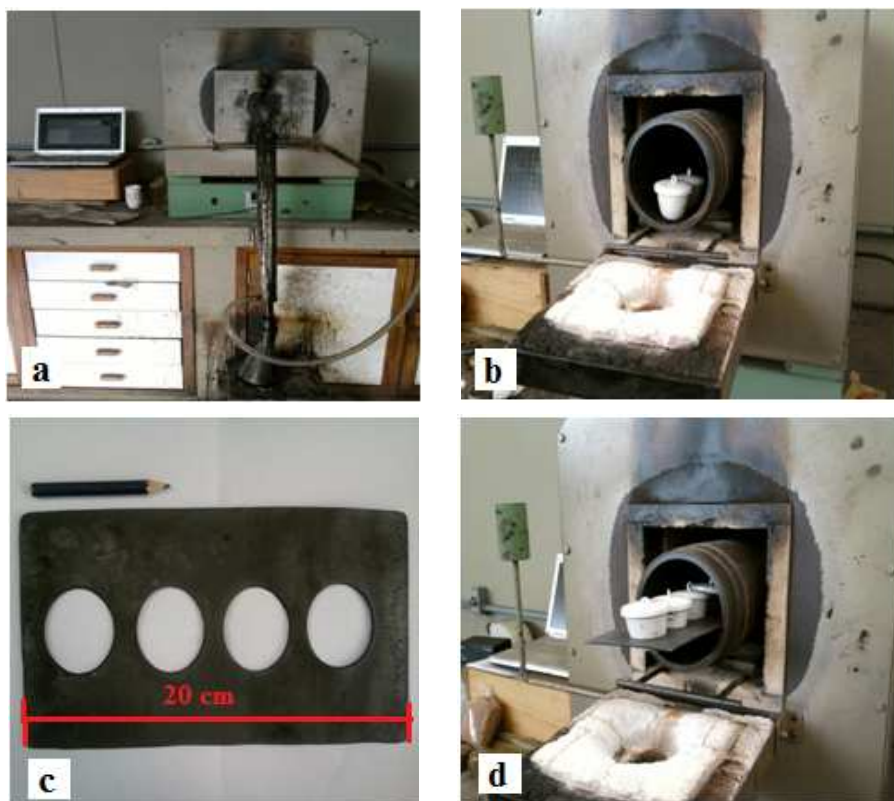


Figura 9 Metodologia utilizada para o processo de carbonização, sendo a) forno mufla, b) cadinhos antes da chapa, c) chapa metálica e d) cadinhos + chapa

Fonte: Autor

4.5 Processo de ativação dos carvões

Para a ativação dos carvões foi realizada a ativação física, com inserção gasosa de CO_2 . O processo de ativação dos carvões foi realizado à temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$ (taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), durante 1 hora, utilizando-se CO_2 (fluxo de 150 ml.min^{-1}), em forno elétrico do tipo cilíndrico, de acordo com metodologias utilizadas para a ativação física de carvões (Figura 10). Foi utilizado, aproximadamente, 1 g de carvão precursor em cada barqueta de

porcelana (Figura 10b), no total de sete barquetas por ativação, sendo cada barqueta uma repetição. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Catálise e Química Ambiental, no Departamento de Química (DQI) da UFLA.

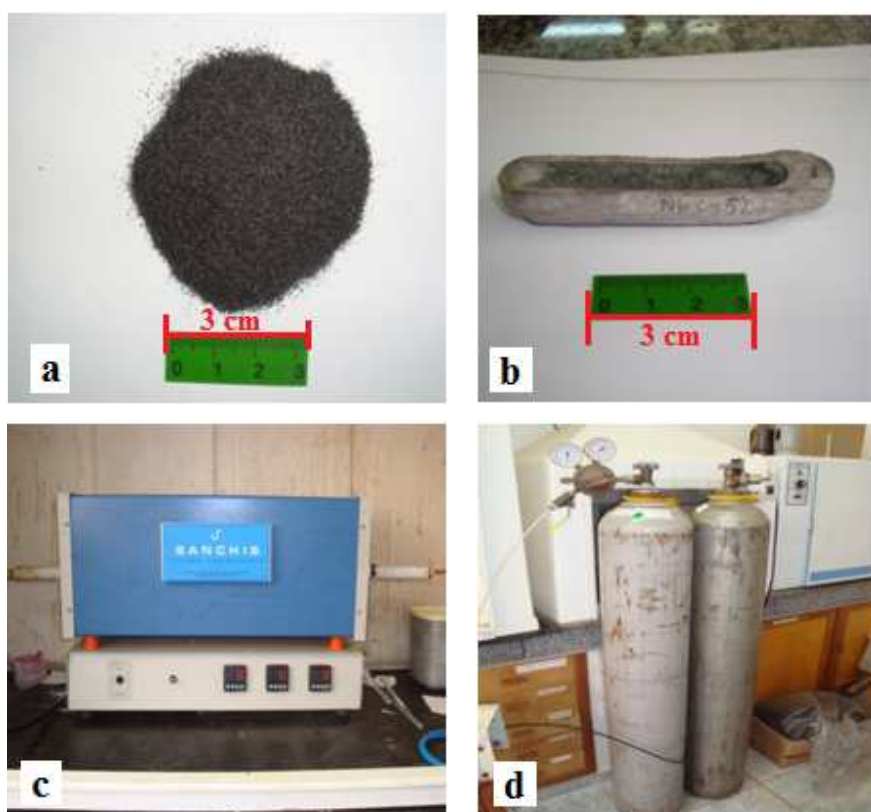


Figura 10 Metodologia utilizada para o processo de ativação, sendo a) carvão precursor, b) “panelinha”, c) forno de ativação e d) cilindros de CO₂
Fonte: Autor

O carvão é colocado dentro da barqueta de cerâmica. Em seguida, esta barqueta com o carvão é colocada dentro de um reator também de cerâmica. Após esse procedimento, o reator de cerâmica é colocado dentro do forno cilíndrico de ativação, que conta com mangueiras acopladas ao reator, no qual se faz o fluxo de CO e se inicia o processo de ativação do carvão, até 850 °C, por 60 minutos. Ao final do processo, o forno é desligado para que ocorra o resfriamento gradativo do material e o fluxo de nitrogênio é mantido até que a temperatura de 850 °C decaia e atinja 200°C para, então, ser interrompido. O material (CA) é retirado do forno após estar com temperaturas abaixo de 150 °C, para que não entre em combustão.

4.6 Caracterização dos carvões vegetais e carvões ativados produzidos

A caracterização dos carvões foi realizada baseando-se na metodologia utilizada e descrita por Couto et al. (2012).

4.6.1 Análise elementar (CHNS-O) com e sem pré-tratamento

Esta análise foi realizada por meio de um analisador simultâneo de elementos (Elementar vario EL cube), em que foram quantificados os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, em relação à massa seca dos carvões. Foram utilizados 2 mg dos carvões, em duas repetições para cada espécie e temperatura. O teor de oxigênio foi obtido por diferença. Esse procedimento foi realizado no Laboratório de Biomateriais do DCF/UFLA.

4.6.2 Poder calorífico superior (PCS) dos carvões vegetais

A determinação do poder calorífico superior foi realizada segundo a norma NBR 8633 (ABNT, 1984) e conforme o manual do calorímetro PARR 1201, utilizando-se um calorímetro digital, modelo IKA C-200. Foram utilizados, aproximadamente, 2 g de material seco, na granulometria de 40-60 mesh, em três repetições para cada espécie.

4.6.3 Área superficial BET (S_{BET})

A área superficial e a distribuição de tamanho dos poros dos carvões ativados foram obtidas por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , a 77 K, em equipamento Autosorb-1, Quantachrome. As amostras foram previamente tratadas a 250 °C, sob fluxo de nitrogênio, durante doze horas, para ser efetuado o processo de degaseificação e iniciar o processo de adsorção/dessorção de N_2 (Figura 11). A área superficial específica ($m^2.g^{-1}$) foi calculada pelo método BET e a distribuição de tamanho de poros calculada pelo método BJH. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Catálise e Química Ambiental do DQI/UFLA.



Figura 11 Aparelho para medição de área superficial (modelo autosorb1)
Fonte: Autor

4.6.4 Isotermas de adsorção

Foi testada, neste trabalho, a remoção dos compostos orgânicos de fenol e azul de metileno (compostos modelos), que representam uma variada classe de poluentes encontrados em efluentes aquáticos.

Os experimentos foram feitos em recipientes de vidro, colocando-se 10 mg de CA em contato com 10 mL das soluções de diferentes concentrações dos adsorvatos, variando de 25 a 1.000 mg L⁻¹ e mantidas sob agitação, por 24 horas, à temperatura ambiente (25±2 °C). Em seguida, os recipientes com CAs foram centrifugados e a concentração remanescente monitorada por um aparelho UV-visível (modelo Shimadzu 1800), nos comprimentos de onda de $\lambda=665$, para

AM e $\lambda=270$, para fenol. Foi calculada a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente q_{eq} (mg g^{-1}), utilizando-se a Equação 1.

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq})V}{m} \quad (1)$$

em que C_o (mg L^{-1}) e C_{eq} (mg L^{-1}) representam as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente, V (L) o volume de adsorvato e m (g) a massa do material adsorvente. O estudo da isoterma de adsorção foi realizado para se conhecer a quantidade de solução que o carvão ativado tem o poder de adsorver das soluções.

4.6.5 Cinéticas de adsorção

A cinética de adsorção foi realizada utilizando-se, como adsorvatos, azul de metileno (AM) e fenol. Foram utilizados 10 mg dos carvões ativados e 10 mL de soluções de azul de metileno e fenol, na concentração de 50 mg L^{-1} . Em intervalos predeterminados (0; 5; 10; 15; 30; 60; 120; 180; 360; 540; 1.200; 1.440 e 2.880 minutos), alíquotas das soluções foram retiradas e suas concentrações determinadas. Foi utilizado um aparelho UV-visível (Biosystems, modelo SP-2000 UV), para a determinação das concentrações de azul de metileno ($\lambda=665 \text{ nm}$) e fenol ($\lambda=270 \text{ nm}$). O estudo da cinética de adsorção foi realizado para a determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção.

4.6.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia superficial dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram obtidas fotomicrografias dos materiais,

após a carbonização nas três temperaturas (500 °C, 600 °C e 700 °C) e após a ativação, a fim de se visualizar alguma alteração na morfologia superficial desses 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.

4.7 Análises estatísticas

Foram realizadas as estatísticas descritivas médias, desvio padrão e coeficiente de variação C.V (%), nos resultados do peneiramento da serragem e em cada granulometria.

Também foram realizadas estatísticas descritivas, média, desvio padrão e coeficiente de variação C.V (%), nos resultados da caracterização química dos resíduos, caracterização dos carvões vegetais e carvões ativados produzidos. Para cada caracterização do resíduo foram utilizadas três repetições por espécie.

Já para a caracterização em relação à composição elementar (CHNS-O), foram realizadas três repetições para o resíduo, três repetições para os carvões vegetais e duas repetições para os carvões ativados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Distribuição granulométrica dos resíduos

Os resultados da distribuição granulométrica (peneiramento) das serragens das madeiras das três espécies podem ser observados na Tabela 4. É importante salientar que as serragens não passaram por nenhum processo de redução no tamanho de suas partículas, antes de serem peneiradas. Portanto, a serragem passou apenas pelo processo de peneiramento.

Tabela 4 Valores médios da distribuição por granulometria, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) das serragens das três espécies

Distribuição por granulometria das serragens de três espécies de madeira (%)						
Espécies		40 mesh	60 mesh	100 mesh	200 mesh	270 mesh
Ipê	Média	36,99	28,18	14,05	9,44	4,48
	DP	1,25	0,77	0,80	0,41	0,59
	CV	0,03	0,02	0,05	0,04	0,13
Garapa	Média	35,71	34,77	19,30	5,94	1,81
	DP	2,78	1,25	0,66	0,29	0,12
	CV	0,07	0,03	0,034	0,04	0,06
Maçaranduba	Média	30,29	31,99	25,12	9,20	1,34
	DP	1,50	1,41	0,88	0,27	0,45
	CV	0,05	0,04	0,03	0,03	0,33

Após o peneiramento, nota-se que os resultados da distribuição granulométrica dos resíduos foram bastante homogêneos entre as espécies, o que pode ser atribuído ao fato de que as três espécies de madeira foram processadas mecanicamente pela mesma máquina, na marcenaria da empresa. Já fica bastante evidenciado que o maior rendimento por granulometria está no material que fica

retido na peneira de 60 mesh, indicando um bom resultado, pois é uma das granulometrias mais utilizadas para análises químicas e produção do CA pulverizado.

5.2 Análises químicas e elementar dos resíduos

Os resultados obtidos nas análises químicas e elementar dos resíduos estão descritos abaixo. A análise química dos constituintes orgânicos e inorgânicos das serragens das três espécies é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 Valores médios da composição química, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) das serragens das três espécies

Espécies		Composição química			
		Lignina (%)	Extrativos (%)	Minerais (%)	Holocelulose (%)
Ipê	Comp.	33,47	10,50	0,65	69,05
	DP	1,09	0,04	0,01	0,42
	CV	3,24	0,64	2,22	0,60
Garapa	Comp.	29,50	10,05	1,93	73,75
	DP	0,68	0,40	0,02	1,11
	CV	2,30	3,93	1,46	1,50
Maçaranduba	Comp.	34,68	7,36	0,33	69,41
	DP	1,62	0,11	0,01	0,68
	CV	4,66	1,10	1,57	0,98

O teor de lignina em folhosas, de acordo com Klock et al. (2005), é de $20 \pm 4\%$. Portanto, os valores encontrados neste trabalho estão extrapolados, porém, são condizentes com os propostos por Tsoumis (1991), que variam de 31,1% para 64,4%, para madeiras tropicais. Castro (2012) encontrou valores próximos de lignina (de 31%-33%), para quatro espécies de madeiras amazônicas naturais do estado do Amazonas.

Os valores médios encontrados para a composição química das madeiras deste trabalho foram semelhantes aos encontrados por Santana e Okino (2007), com as mesmas espécies, porém, com material obtido da Floresta Nacional de Tapajós, em Santarém, PA. Os resultados estão ilustrados na Tabela 6, para fins de comparação.

Tabela 6 Dados bibliográficos da composição química das três espécies

Espécies	Composição química			
	Lignina (%)	Extrativos (%)	Minerais (%)	Holocelulose
Ipê	35,65	8,45	0,25	63,95
Garapa	28,20	9,40	1,60	71,80
Maçaranduba	35,10	8,30	0,20	64,90

Fonte: Santana e Okino (2007)

De acordo com Brito e Barrichello (1997), valores altos de lignina e densidade estão correlacionados, estatisticamente, com maiores teores de carbono fixo, substâncias voláteis e cinzas e maior rendimento volumétrico do carvão.

O alto teor de lignina na serragem destas três espécies (29-34%) favorece a produção do carvão ativado, pois esta substância é mais resistente à degradação térmica, se comparada com a celulose e as hemiceluloses, devido à sua estrutura complexa, obtendo-se, assim, um maior rendimento em carvão ativado.

A variação nos valores dos constituintes menores, extrativos e minerais, pode ser explicada por influência de fatores genéticos e da composição do solo. Esses valores estão próximos aos normalmente encontrados na análise química das madeiras de folhosas, porém, espécies tropicais tendem a apresentar valores maiores.

Santana e Okino (2007), ao estudarem a composição química de 36 espécies amazônicas, encontraram valores de extrativos até 17% para estas três madeiras. Os autores explicam que tal variação pode ser atribuída à idade das árvores que foram coletadas, uma vez que a área de coleta é região amazônica e a idade das árvores sofrem grandes variações, mesmo quando se trata de uma pequena área. Portanto, os valores obtidos neste trabalho foram semelhantes aos obtidos pelos autores acima, devendo a diferença ser resultado do fator idade e condições ambientais das áreas de coleta. Árvores mais adultas têm tendência a terem quantidade maior de extrativos, devido à presença de maior proporção de madeira de cerne, no qual se encontra a maior quantidade de extrativos.

Segundo Bodig e Jayne (1982), os extrativos têm capacidade de aumentar a densidade da madeira, influenciando, diretamente, algumas de suas propriedades. Este fator é muito importante, pois madeiras muito densas, teoricamente, não produzem um bom carvão ativado, pelo fato de possuir menores áreas com espaços vazios e, conseqüentemente, uma área superficial menor.

Neste trabalho, foram obtidos valores de cinzas entre 0,30 e 1,90 (%). Santana e Okino (2007) encontraram valores semelhantes para estas mesmas três espécies estudadas. De acordo com Tsoumis (1991), o conteúdo de cinzas raramente é menor que 0,2%, ou maior que 1% da massa seca das madeiras. Especificamente para a madeira do gênero *Eucalyptus*, o teor de cinzas raramente chega a 1% da sua massa seca. A presença de alguns componentes, como o cálcio, o fósforo e o enxofre, em dosagens elevadas, é prejudicial e, até mesmo, limitante para determinadas finalidades industriais.

Fengel e Wegener (1989) afirmam que madeiras tropicais podem alcançar até 5% de cinzas. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho estão dentro das faixas encontradas por estes autores, os quais mencionam que o teor de componentes minerais na madeira depende das condições ambientais em que

as árvores se desenvolvem e onde o mineral se localiza na planta. O 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 6 observa-se que os valores médios de holocelulose para as madeiras de ipê (69,05%), garapa (73,75%) e maçaranduba (69,41%) estão condizentes com valores obtidos por Browning (1981), que estudou o teor de holocelulose de madeiras amazônicas, encontrando valores que variam de 69,3% a 73,8%.

Santana e Okino (2007), estudando a composição química de 36 espécies amazônicas, obtiveram valores de holocelulose semelhantes para as mesmas espécies utilizadas neste trabalho, onde encontraram teores de 71,8%, para a garapa; 63,9%, para o ipê e 64,9%, para maçaranduba.

Os valores obtidos para os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, encontrados para as serragens das três espécies por meio da análise elementar, estão apresentados na Tabela 7. A porcentagem de oxigênio foi obtida por diferença.

Tabela 7 Valores médios da análise elementar, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) das serragens das três espécies

Espécies		Elementos					O/C
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)*	
Ipê	Comp.	51,79	5,64	1,14	0,06	41,35	0,80
	DP	0,32	0,16	0,09	0,02	0,44	-
	CV	8,52	2,99	8,52	45,07	1,08	-
Garapa	Comp.	48,48	5,60	0,85	0,02	45,04	0,93
	DP	0,74	0,07	0,12	0,03	0,81	-
	CV	1,53	1,28	14,53	148,90	1,81	-
Maçaranduba	Comp.	49,54	6,31	0,67	0,01	43,45	0,88
	DP	0,42	0,10	0,09	0,02	0,46	-
	CV	0,84	1,69	14,63	190,75	1,06	-

* Valores obtidos por diferença

Verificando-se os resultados encontrados para as espécies amazônicas, observa-se que os resultados encontrados neste trabalho, em relação aos resíduos madeira, foram iguais aos relatados por Seye, Cortez e Gomez (2003), foram iguais, sendo de 48,06% de C; 6,03% de H; 0,70% de N e 45,21% de O. As diferenças maiores foram apenas para a madeira de ipê.

Kleinlein (2010), estudando diversas madeiras amazônicas, encontrou resultados para análise elementar com média de 49,55% de C; 6,15% de H; 4,43% de N; 0,76% de S e 39,09% de O.

Castro (2012), estudando madeiras amazônicas, encontrou resultados com média de 48,10% de C; 6,03% de H; 1,06% N; 0,021% de S e 44,7% de O. No caso de indivíduos da mesma espécie, a influência da constituição do solo pode ser responsável por variações nos constituintes menores e nos componentes elementares das madeiras amazônicas.

Couto (2009) encontrou composição elementar na serragem da madeira de eucalipto em proporções de 45,5% de C; 6,2% de H; 0,13% de N; 0,07% de S e 48,1% de O.

Portanto, os resultados deste trabalho podem ser considerados condizentes com os encontrados na literatura, quando se trata de madeiras amazônicas.

5.3 Poder calorífico superior (PCS) das serragens

Os valores obtidos para o poder calorífico superior das serragens das madeiras sem e com pré-tratamento são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 Valores médios de poder calorífico superior das serragens das três espécies sem e com pré-tratamento, desvio padrão e coeficiente de variação (%)

Poder calorífico superior das três espécies sem e com pré-tratamento (cal.g ⁻¹).			
Espécies		Sem pré-tratamento	Com pré-tratamento
Ipê	Média	4975	4890
	DP	21,50	20,81
	CV	0,43	0,42
Garapa	Média	4709	4541
	DP	14,52	17,62
	CV	0,30	0,39
Maçaranduba	Média	4881	4774
	DP	11,06	16,17
	CV	0,95	0,34

As madeiras de ipê apresentaram poder calorífico superior de 4.975 cal.g⁻¹; as de garapa, de 4.709 cal.g⁻¹ e as de maçaranduba, de 4.881 cal.g⁻¹, sem o pré-tratamento. Já as madeiras com pré-tratamento de ipê apresentaram poder

calorífico superior de 4.889 cal.g⁻¹; as de garapa, de 4.541 cal.g⁻¹ e as de maçaranduba, de 4.757 cal.g⁻¹.

Apesar do tratamento efetuado, as três espécies apresentaram um ponto ótimo de poder calorífico superior. Estes valores de PCS podem estar relacionados à porcentagem de materiais presentes nas madeiras, como lignina, extrativos e também o teor de carbono. O pré-tratamento nas serragens contribuiu para valores de PCS abaixo dos das serragens sem pré-tratamento, o que pode ser atribuído à retirada de certa quantidade de componentes como extrativos e carbono, influenciando diretamente a queda dos valores.

5.4 Pré-tratamento, teor de extrativos em água quente

5.4.1 Rendimento de extrativos

Os valores do teor de extrativos em água quente para as três espécies são observados na Tabela 9.

Tabela 9 Valores médios de teor de extrativos em água quente das serragens das três espécies, desvio padrão e coeficiente de variação (%)

Espécies		Extrato em água quente (%)
Ipê	Comp.	8,17
	DP	1,67
	CV	20,53
Garapa	Comp.	7,78
	DP	1,29
	CV	16,69
Maçaranduba	Comp.	7,31
	DP	0,15
	CV	2,05

Nota-se que os teores de extrativos em água quente são muito similares para as três espécies, porém, observa-se que a espécie maçaranduba tem alto teor

de extrativo em água quente, mas, ainda assim, o menor entre as três espécies. Este fator pode ser atribuído ao tipo de extrativo presente na madeira. No caso desta espécie, o extrativo em maior quantidade é do tipo polar, o que significa ter mais afinidade com a água e, por isso, ter sido removido com maior abundância em água quente, diferente das outras espécies que podem ter extrativos do tipo apolar, sem afinidade com a água.

5.4.2 Análise elementar das madeiras com pré-tratamento (sem extrativo)

Os valores da análise elementar (CHNS-O) para as serragens das três espécies podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10 Valores médios da análise elementar, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) das serragens das três espécies

Espécies		Elementos					O/C
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)*	
Ipê	Comp.	49,41	6,32	0,73	0,02	43,50	0,89
	DP	1,84	0,36	0,08	0,01	2,29	-
	CV	3,73	5,79	11,62	3,28	5,27	-
Garapa	Comp.	44,32	5,85	0,76	0,01	49,05	1,10
	DP	0,67	0,13	0,01	0,01	0,80	-
	CV	1,53	2,23	1,86	75,42	1,64	-
Maçaranduba	Comp.	46,31	5,91	0,78	0,02	43,45	0,93
	DP	0,26	0,05	0,01	0,01	0,46	-
	CV	0,56	1,00	0,09	23,02	1,06	-

* Valores obtidos por diferença

Comparando-se os valores da análise elementar das madeiras com pré-tratamento (Tabela 12) em relação às madeiras sem pré-tratamento (tabela 10),

nota-se um decréscimo da porcentagem de carbono. Tal fato deve ser atribuído à retirada de pequena parte desses componentes durante o processo de pré-tratamento com extração em água quente desse material. Os valores mais consideráveis são os de carbono, que aparecem em valor percentual menor do que as madeiras com extrativo. Conseqüentemente, os valores de oxigênio aumentam e, durante o processo de carbonização deste material, os valores de rendimento poderão ser menores em relação ao material com sem pré-tratamento, pois, quanto maior a quantidade de oxigênio presente no material, mais facilmente ele entrará em combustão, reduzindo, assim, o seu rendimento em carvão. A menor quantidade de carbono presente no material afeta a produção de CA, pois a menor quantidade de C pode resultar em menor quantidade de estrutura porosa e menor área de superficial no CA produzido.

5.5 Rendimento da carbonização e características dos carvões vegetais

Os valores obtidos para as características e o rendimento da carbonização para os carvões das três espécies, produzidos sem e com pré-tratamento, estão detalhados nas Tabelas 11 e 12.

5.5.1 Rendimento em massa da carbonização das madeiras sem e com pré-tratamento

Os valores obtidos para o rendimento em massa da carbonização, para as três espécies sem e com pré-tratamento, podem ser observados nas Tabelas 11 e 12.

Tabelas 11 e 12 Rendimento gravimétrico da carbonização das serragens das três espécies com pré-tratamento

		Espécies sem pré-tratamento		
Temperatura °C	Rendimento (%)	Ipê	Garapa	Maçaranduba
500°C		34,37	33,82	33,35
600°C		30,92	31,10	30,00
700°C		28,69	29,82	28,74

		Espécies com pré-tratamento		
Temperatura °C	Rendimento (%)	Ipê	Garapa	Maçaranduba
500°C		32,66	31,99	32,25
600°C		30,61	30,06	29,91
700°C		28,00	28,30	27,56

Os valores encontrados para o rendimento gravimétrico dos materiais com e sem extrativos foram semelhantes. Conforme aumenta a temperatura de carbonização, o rendimento diminui, porém, nota-se que, para todas as espécies, o rendimento foi consideravelmente alto, quando comparado ao rendimento em carvão de madeira sólida. Isto se deve ao fato de que todas as três espécies têm alto teor de lignina, o que dá mais resistência ao material durante o processo de carbonização e também ao alto teor de carbono presente no material. Outro fator importante 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 está sendo pirolisado.

Os valores um pouco menores para os carvões com pré-tratamento podem estar relacionados à extração em água quente, que retirou parte de alguns constituintes da madeira. Exemplos são os extrativos e o teor de carbono que foram diminuídos. Para Bodig e Jayne (1982), os extrativos têm a capacidade de aumentar ou diminuir a densidade da madeira, influenciando indiretamente

diversas propriedades. Com base nas explicações dadas por esses autores, pode-se afirmar que a retirada de parte dos extrativos com o pré-tratamento influenciou o seu menor rendimento em carvão.

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

Os valores da análise elementar (CHNS-O) para os carvões das três espécies sem e com pré-tratamento, produzidos em três temperaturas diferentes, podem ser observados nas Tabelas 13, 14 e 15.

Tabela 13 Valores médios da análise elementar, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) dos carvões da espécie ipê, em diferentes temperaturas de carbonização, sem e com pré-tratamento

Carvões sem pré-tratamento e temperaturas		Elementos					
Ipê		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)*	O/C
Carvão 500 °C	Comp.	83,38	1,82	0,69	0,03	14,06	0,16
	DP	1,15	0,12	0,03	0,02	1,27	-
	CV	1,39	7,08	5,08	56,18	9,06	-
Carvão 600 °C	Comp.	85,21	2,31	0,82	0,03	11,60	0,14
	DP	1,11	0,48	0,05	0,01	1,24	-
	CV	1,31	20,77	6,60	45,60	10,73	-
Carvão 700 °C	Comp.	85,44	1,60	0,85	0,04	12,04	0,14
	DP	0,82	0,12	0,02	0,01	0,97	-
	CV	0,96	7,49	2,70	36,51	8,08	-

Carvões com pré-tratamento e temperaturas		Elementos					
Ipê		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)*	O/C
Carvão 500 °C	Comp.	81,61	3,15	1,63	0,01	13,59	0,16
	DP	4,16	0,10	-	0,01	4,27	-
	CV	5,10	3,36	-	28,28	31,45	-
Carvão 600 °C	Comp.	85,10	2,61	1,60	0,01	10,66	0,12
	DP	0,09	0,04	0,09	0,01	0,23	-
	CV	1,10	1,67	6,60	26,18	2,16	-
Carvão 700 °C	Comp.	87,95	1,57	1,80	0,02	8,64	0,10
	DP	9,55	0,19	0,02	0,01	9,70	-
	CV	10,86	12,67	2,70	38,07	112,20	-

* Valores obtidos por diferença

Tabela 14 Valores médios da análise elementar, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) dos carvões da espécie garapa, em diferentes temperaturas, sem e com pré-tratamento

Carvões sem pré-tratamento e temperaturas		Elementos					
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)*	O/C
Garapa							
Carvão 500 °C	Comp.	74,26	2,57	0,46	0,02	22,67	0,30
	DP	1,21	0,35	0,04	0,04	1,02	-
	CV	1,64	13,69	9,22	161,6	4,51	-
Carvão 600 °C	Comp.	79,10	2,2	0,49	0,01	18,16	0,23
	DP	1,11	0,30	0,05	0,01	0,78	-
	CV	1,40	13,51	10,43	87,11	4,32	-
Carvão 700 °C	Comp.	79,03	2,04	0,54	0,05	18,33	0,23
	DP	0,99	0,48	0,06	0,04	0,56	-
	CV	1,26	23,61	11,21	88,22	3,08	-
Carvões com pré-tratamento e temperaturas		Elementos					
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)*	O/C
Garapa							
Carvão 500 °C	Comp.	75,98	2,94	1,49	-	19,58	0,25
	DP	0,08	0,06	0,14	-	0,01	-
	CV	0,11	2,08	9,49	-	0,02	-
Carvão 600 °C	Comp.	80,92	2,29	1,51	-	15,27	0,19
	DP	1,21	0,03	0,01	-	1,26	-
	CV	1,50	1,56	0,93	-	8,29	-
Carvão 700 °C	Comp.	81,15	1,64	1,47	-	15,74	0,19
	DP	2,48	0,04	0,08	-	2,61	-
	CV	3,06	2,67	5,77	-	16,63	-

* Valores obtidos por diferença

Tabela 15 Valores médios da análise elementar, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) dos carvões da espécie maçaranduba, em diferentes temperaturas, sem e com pré-tratamento

Carvões sem pré-tratamento e temperaturas		Elementos					
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)*	O/C
Maçaranduba							
Carvão 500 °C	Comp.	79,67	2,69	0,55	0,03	17,04	0,21
	DP	2,87	0,65	0,03	0,01	2,21	-
	CV	3,61	24,16	6,37	54,07	12,96	-
Carvão 600 °C	Comp.	84,69	2,12	0,65	0,09	12,43	0,14
	DP	2,00	0,48	0,18	0,10	1,78	-
	CV	2,36	22,92	28,57	116,05	14,38	-
Carvão 700 °C	Comp.	83,26	1,93	0,70	0,21	13,88	0,16
	DP	1,82	0,42	0,20	0,24	1,89	-
	CV	2,19	22,02	28,66	113,92	13,63	-
Carvões com pré-tratamento e temperaturas		Elementos					
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)*	O/C
Maçaranduba							
Carvão 500 °C	Comp.	78,37	3,03	1,45	-	17,13	0,21
	DP	1,83	0,05/	0,01	-	1,88	-
	CV	2,33	1,95	0,48	-	10,99	-
Carvão 600 °C	Comp.	83,92	2,66	1,45	0,01	11,94	0,14
	DP	0,87	0,06	0,06	0,01	0,99	-
	CV	1,04	2,27	4,47	78,56	8,32	-
Carvão 700 °C	Comp.	88,61	1,84	1,45	0,01	8,09	0,09
	DP	2,32	0,07	0,10	0,01	2,50	-
	CV	2,62	4,29	7,34	65,99	30,98	-

* Valores obtidos por diferença

Nota-se que o teor de carbono tende a aumentar conforme aumenta a temperatura de carbonização utilizada, porém, em alguns carvões, os valores ficaram mais altos na temperatura de 600 °C. Porém, este aumento não é significativo. O teor de oxigênio diminuiu conforme o aumento da temperatura

em alguns carvões, o que pode provocar um rendimento maior em massa durante a carbonização.

Conforme ocorreu para os carvões sem pré-tratamento, o teor de carbono tende a aumentar em todos os materiais com o aumento da temperatura de carbonização. Porém, os valores encontrados para os carvões com pré-tratamento, para as duas espécies, foram inferiores, mas não significativos, podendo, assim, ser considerados iguais para as três espécies. Os valores menores são devido à retirada de parte do carbono existente na madeira durante o processo de extração em água quente. O teor de oxigênio também diminuiu devido ao pré-tratamento e conforme o aumento da temperatura em todos os carvões, o que pode explicar um rendimento em massa, durante a carbonização, semelhante ao do material sem pré-tratamento.

5.6 Características dos carvões ativados produzidos

Os valores obtidos para a caracterização elementar dos carvões ativados produzidos a partir das três espécies, sem e com pré-tratamento, podem ser observados nas Tabelas 16, 17 e 18.

Tabela 16 Valores médios da análise elementar, desvio padrão e coeficiente de variação dos carvões ativados da espécie ipê, em diferentes temperaturas de carbonização, sem e com pré-tratamento

Carvões sem pré-tratamento e temperaturas		Elementos					
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)*	O/C
Ipê							
Carvão 500 °C	Comp.	77,19	1,22	1,81	0,07	19,69	0,25
	DP	1,52	0,02	0,12	0,01	1,67	-
	CV	1,96	2,02	6,62	15,49	8,51	-
Carvão 600 °C	Comp.	82,28	1,32	1,86	0,02	14,51	0,17
	DP	3,28	0,09	0,01	0,01	3,19	-
	CV	3,98	7,42	0,76	11,31	22,05	-
Carvão 700 °C	Comp.	80,74	0,95	1,59	0,02	16,68	0,20
	DP	10,23	0,09	0,09	0,01	10,42	-
	CV	12,68	9,63	5,76	7,71	62,46	-
Carvões com pré-tratamento e temperaturas		Elementos					
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)*	O/C
Ipê							
Carvão 500 °C	Comp.	82,16	1,19	1,85	0,03	14,77	0,18
	DP	1,66	0,11	0,09	0,01	1,88	-
	CV	2,03	9,66	5,35	6,33	12,75	-
Carvão 600 °C	Comp.	77,44	1,23	1,70	0,02	19,61	0,25
	DP	6,06	0,22	0,15	0,01	6,45	-
	CV	7,83	18,15	9,15	44,84	32,91	-
Carvão 700 °C	Comp.	85,39	1,62	1,77	0,02	11,21	0,13
	DP	2,84	0,02	0,04	0,01	2,81	-
	CV	3,32	1,79	2,39	17,22	25,16	-

* Valores obtidos por diferença

Tabela 17 Valores médios da análise elementar, desvio padrão e coeficiente de variação dos carvões ativados da espécie garapa, em diferentes temperaturas de carbonização, sem e com pré-tratamento

Carvões sem pré-tratamento e temperaturas		Elementos					
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)*	O/C
Garapa							
Carvão 500 °C	Comp.	85,38	1,60	1,72	0,03	11,25	0,13
	DP	1,14	0,01	0,21	0,01	0,94	-
	CV	1,34	0,44	12,33	5,81	8,37	-
Carvão 600 °C	Comp.	80,26	1,19	1,56	0,01	16,96	0,21
	DP	3,25	0,08	0,09	0,01	3,20	-
	CV	4,06	7,43	6,34	12,12	19,26	-
Carvão 700 °C	Comp.	83,24	1,37	1,48	0,02	13,89	0,16
	DP	0,01	0,01	0,01	0,01	0,10	-
	CV	0,01	0,67	5,37	63,63	0,73	-
Carvões com pré-tratamento e temperaturas		Elementos					
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)*	O/C
Garapa							
Carvão 500 °C	Comp.	78,12	1,43	1,59	0,01	18,83	0,24
	DP	0,43	0,01	0,05	0,01	0,38	-
	CV	0,55	0,34	3,55	44,44	2,05	-
Carvão 600 °C	Comp.	84,18	1,61	1,65	0,01	12,53	0,16
	DP	1,52	0,07	0,03	-	1,56	-
	CV	1,81	4,78	2,13	-	12,51	-
Carvão 700 °C	Comp.	85,01	1,06	1,71	0,02	12,19	0,14
	DP	2,72	0,21	0,10	0,01	3,04	-
	CV	3,21	19,84	6,18	28,28	24,28	-

* Valores obtidos por diferença

Tabela 18 Valores médios da análise elementar, desvio padrão e coeficiente de variação dos carvões ativados da espécie maçaranduba, em diferentes temperaturas de carbonização, sem e com pré-tratamento

Carvões sem pré-tratamento e temperaturas		Elementos					
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)	O/C
Maçaranduba							
Carvão 500 °C	Comp.	84,87	1,15	1,83	0,04	12,09	0,14
	DP	1,85	0,01	0,01	0,01	1,85	-
	CV	2,18	0,55	0,38	1,45	15,31	-
Carvão 600 °C	Comp.	85,93	1,00	1,52	0,04	11,49	0,13
	DP	2,12	0,01	0,04	0,01	2,05	-
	CV	2,46	1,12	3,24	5,37	17,90	-
Carvão 700 °C	Comp.	86,10	1,06	1,50	0,03	11,30	0,13
	DP	0,26	0,01	0,01	0,01	0,26	-
	CV	0,31	0,66	0,94	30,93	2,35	-
Carvões com pré-tratamento e temperaturas		Elementos					
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	-O (%)	O/C
Maçaranduba							
Carvão 500 °C	Comp.	83,67	1,22	1,62	0,01	13,48	0,16
	DP	1,43	0,38	0,09	0,01	0,94	-
	CV	1,71	31,88	6,11	6,14	7,02	-
Carvão 600 °C	Comp.	91,14	1,04	1,64	0,02	6,16	0,07
	DP	3,19	0,08	0,05	0,01	3,07	-
	CV	3,50	7,67	3,44	104,92	49,90	-
Carvão 700 °C	Comp.	84,87	0,96	1,68	0,03	12,47	0,14
	DP	8,78	0,16	0,27	0,01	9,23	-
	CV	10,35	17,07	16,46	16,97	74,02	-

Espera-se que aumentos da temperatura de carbonização provoquem aumento no teor de carbono e decréscimo de teores de hidrogênio e nitrogênio (JIM et al., 2013). Porém, em algumas espécies, este comportamento não foi notado, mas os valores não são significativos, concluindo-se que, para todas as

espécies, o aumento da temperatura ocasiona aumento no teor de carbono e decréscimo nos teores de hidrogênio e nitrogênio.

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). Nas Tabelas 8, 10 e 12 mostram-se os resultados do teor de cinzas e análise elementar das serragens das três espécies. As três espécies têm elevado teor de carbono (de 48,48%-51,79%) e baixos teores de cinzas (0,33%-1,93%). Todos os carvões produzidos, com e sem pré-tratamento, têm teores de carbono mais altos (74,26%-88,61%) que os CAs com e sem pré-tratamento (77,19%-91,14%), o que poderá levar à formação de uma área de superfície elevada e um elevado volume de poros em carvão ativado. Nota-se também que os teores de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre foram reduzidos nos carvões ativados. Isto pode ser devido à liberação de substâncias voláteis durante a pirólise, a qual pode resultar na eliminação dos elementos não carbonados (CHEN et al., 2013).

Comparando-se os carvões ativados sem e com pré-tratamento com os carvões e as serragens também sem e com pré-tratamento, observa-se que o teor de carbono aumenta e os teores de hidrogênio e oxigênio diminuem. Isto pode ocorrer porque, durante o processo de carbonização e ativação, ocorre liberação de alguns compostos voláteis.

Couto (2012), ao utilizar serragem de eucalipto na preparação de carvão ativado com CO_2 , encontrou teor de carbono de 89,3% e 8,61% de oxigênio. Este mesmo autor verificou também que a relação O/C é maior na serragem de eucalipto (1,06) que nos carvões ativados, resultados que também foram encontrados neste trabalho.

5.6.1 Área BET

Nos Gráficos 4, 5 e 6 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , a 77 K, dos carvões ativados preparados com as serragens das três espécies sem pré-tratamento, respectivamente.

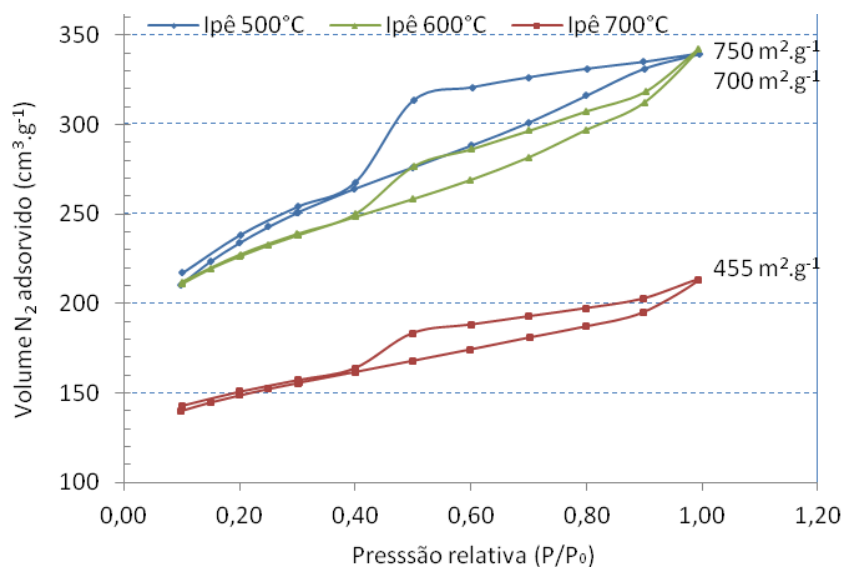


Gráfico 4 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77 K, para os carvões ativados da espécie ipê sem pré-tratamento

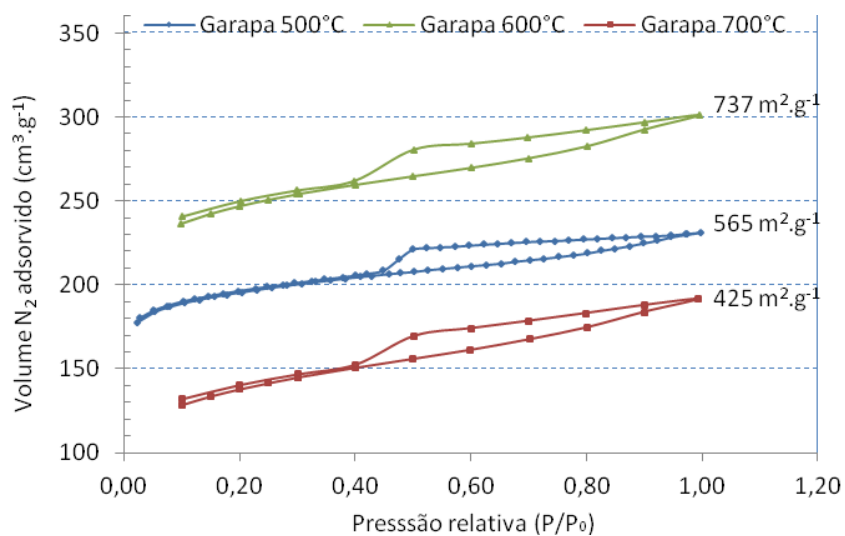


Gráfico 5 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77 K, para os carvões ativados da espécie garapa sem pré-tratamento

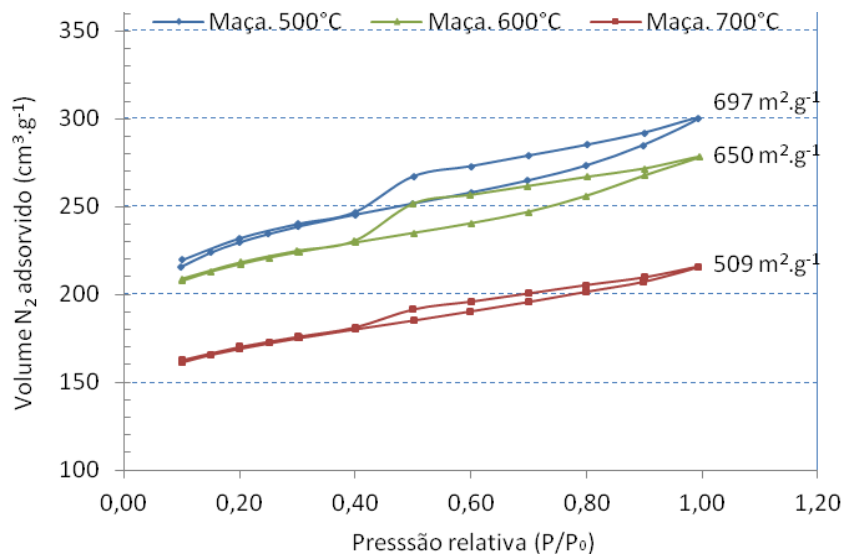


Gráfico 6 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77 K, para os carvões ativados da espécie maçaranduba sem pré-tratamento

De acordo com Chang et al. (2000), quanto maior a temperatura de carbonização, mais rico será o carvão em carbono e maior a chance da estrutura porosa final ser desenvolvida. Porém, nota-se um efeito negativo em relação à área superficial, quando se preparam os carvões a temperaturas de 700 °C, antes da ativação para todas as espécies deste trabalho.

As áreas obtidas para os CAs das três espécies sem o pré-tratamento estão descritos na Tabela 19.

Tabela 19 Valores de área específica dos carvões ativados das serragens das três espécies em diferentes temperaturas de carbonização

Temperatura de carbonização	Área específica (m ² /g)					
	Ipê		Garapa		Maçaranduba	
	Pré-tratamento		Pré-tratamento		Pré-tratamento	
	Sem	Com*	Sem	Com*	Sem	Com*
500 °C	749,50	-	564,90	-	697,30	-
600 °C	699,10	-	737,10	-	649,10	-
700 °C	454,50	-	425,40	-	508,80	-

* dados não disponíveis na data de impressão do manuscrito

A diminuição da área de superfície pode ser atribuída aos tipos de reações que acontecem quando se aumenta a temperatura de carbonização, modificando, assim, a química de superfície dos carvões e, possivelmente, ocorreu também o entupimento de poros já abertos que existiam nos carvões e a ativação não foi suficiente para desentupi-los. Os carvões ativados com maiores áreas de superfície foram produzidos com temperaturas de 500 °C e 600 °C.

Outro fator que deve ser levado em consideração para as diferenças entre as áreas observadas são as espécies utilizadas na preparação dos CAs, pois, todas têm características anatômicas diferentes uma da outra. González et al. (1995 citados por MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006) comentam que, ao ativarem fisicamente (CO₂) seis diferentes materiais lignocelulósicos, encontraram diferentes valores para áreas de superfície e comportamento

diferentes nas porosidades dos carvões ativados. Estes mesmos autores atribuem essas diferenças às características anatômicas dos materiais estudados.

A ativação com CO₂ como agente ativante envolve reações C-CO₂, resultando em remoção de átomos de carbono e causando a perda de massa principal da reação. Essas reações removem os componentes desorganizados da madeira (CHANG et al., 2000). Talvez este fenômeno tenha ocorrido para os carvões produzidos a 700 °C, neste trabalho e, com isso, estes tenham áreas de superfície inferiores à dos carvões produzidos em temperaturas de 500 °C e 600 °C.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das três espécies e nas três temperaturas de carbonização (Gráficos 7, 8 e 9) apresentaram elevada adsorção de N₂ em baixas pressões relativas, indicando, assim, que a natureza dos carvões é predominantemente microporosa.

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.

Danish et al. (2012), ao caracterizarem a superfície e adsorção em carvão ativado produzido a partir de madeira de *Acacia mangium*, encontram valores de área superficial de 377 m² g⁻¹.

Yusof et al. (2012), estudando o efeito das temperaturas de ativação física em carvões de poliacrilonitrilo à base de fibras de carbono, encontraram valores de área de superfície de 128,55-626,94 m² g⁻¹.

Nota-se também, para os carvões das três espécies e temperaturas de carbonização, uma variação muito pequena na quantidade de N₂ adsorvido com o aumento da pressão relativa (p/p₀), indicando, assim, um comportamento típico de materiais microporosos.

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. Com isso, pode-se ressaltar que mesmo espécies de madeiras com densidades mais elevadas podem alcançar áreas superficiais mais altas do que espécies de menor densidade.

Segundo os valores propostos por Brunnauer e recomendados pela IUPAC (1982), os sólidos com microporosidade têm tamanho de poros inferior a 20 \AA .

Conforme a distribuição do diâmetro dos poros dos carvões ativados preparados a partir das três espécies e três temperaturas de carbonização (Gráficos 7, 8 e 9), observa-se que a maioria dos poros está abaixo de 20 \AA . Conclui-se, assim, que se trata de um material microporoso.

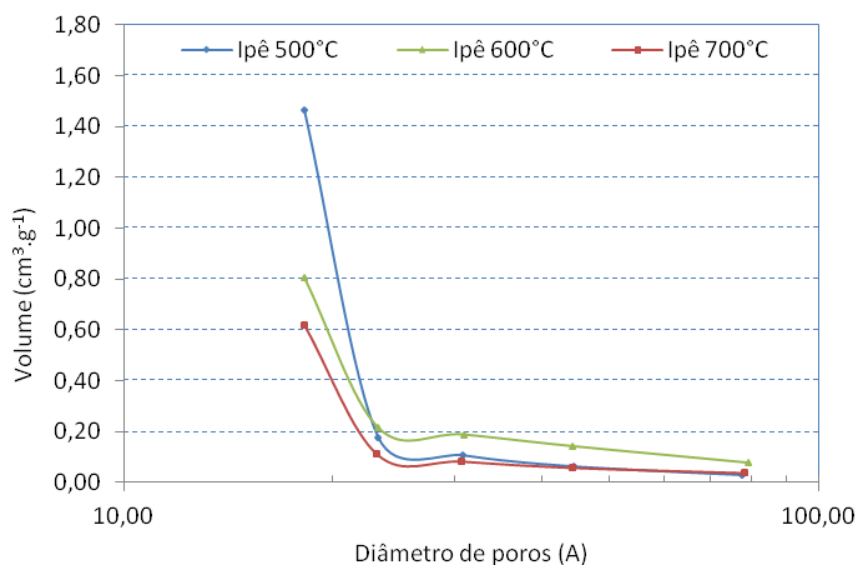


Gráfico 7 Distribuição de tamanho de poros do CA da espécie ipê sem pré-tratamento

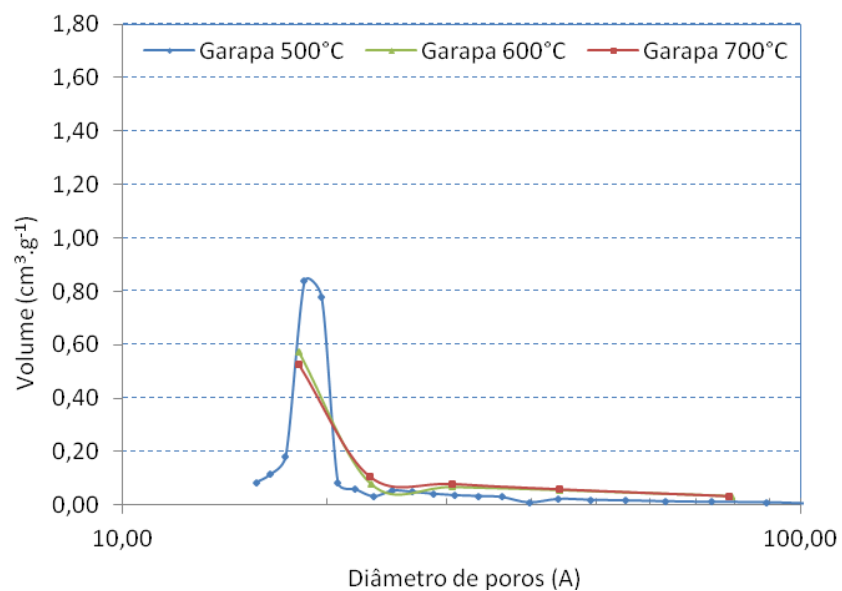


Gráfico 8 Distribuição de tamanho de poros do CA da espécie garapa sem pré-tratamento

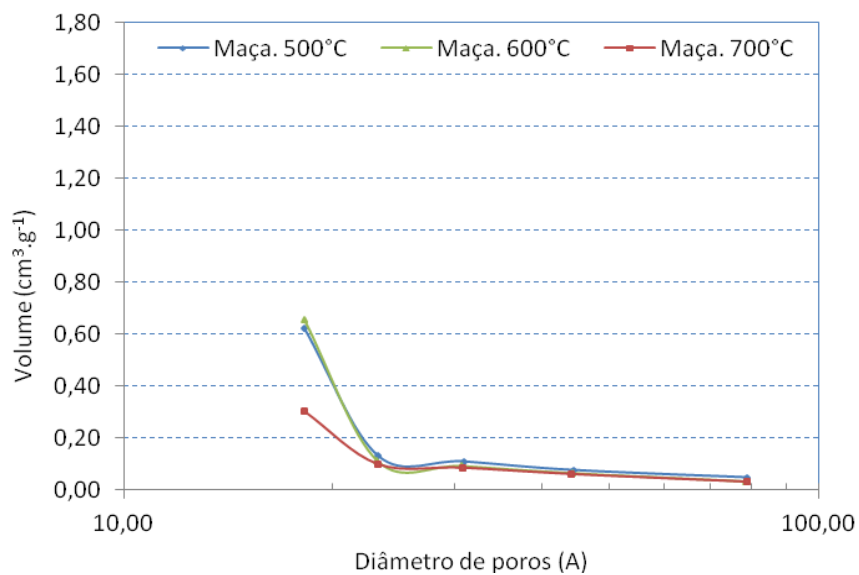


Gráfico 9 Distribuição de tamanho de poros do CA da espécie maçanduba sem pré-tratamento

Todos os CAs (Gráficos 7, 8 e 9) apresentaram também quantidade significativa de mesoporos. Este desenvolvimento de mesoporos pode estar associado à queima das paredes internas dos microporos existentes, tornando-os somente um e com tamanho maior.

Couto et al. (2012), utilizando serragem de eucalipto na preparação de carvão ativado fisicamente, encontraram características de um carvão microporoso.

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

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

O desenvolvimento de mesoporosidade é mais desejável do que a produção de microporos para aplicações em fase líquida, tais como a adsorção de ácidos orgânicos (YANG, 2003).

5.6.2 Isotermas de adsorção

5.6.2.1 Azul de metileno

As isotermas de adsorção do azul de metileno nos carvões ativados das três espécies sem e com pré-tratamento e em três diferentes temperaturas de carbonização são mostradas nos Gráficos 10, 11 e 12.

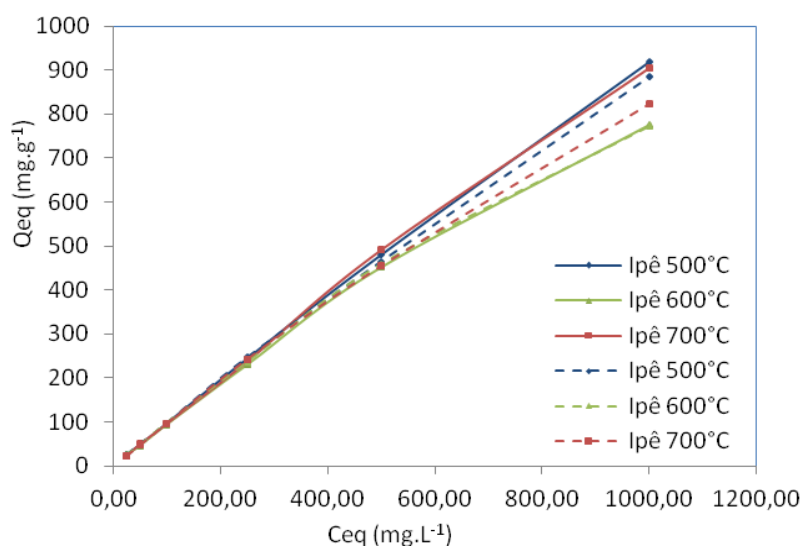


Gráfico 10 Isotermas de adsorção de azul de metileno em CA de ipê (10 mg de CA; 10 ml de solução, em diferentes concentrações; temperatura ambiente). Linha contínua: sem pré-tratamento; linha tracejada: com pré-tratamento

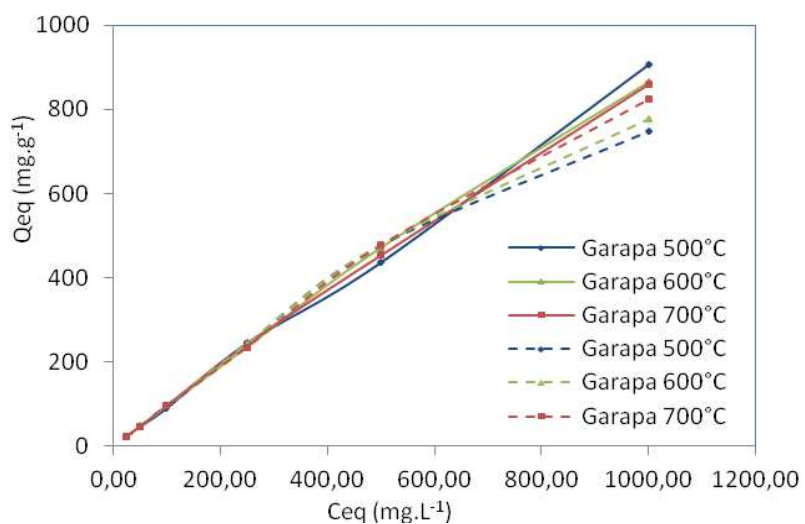


Gráfico 11 Isotermas de adsorção de azul de metileno em CA de garapa (10 mg de CA; 10 ml de solução, em diferentes concentrações; temperatura ambiente). Linha contínua: sem pré-tratamento; linha tracejada: com pré-tratamento

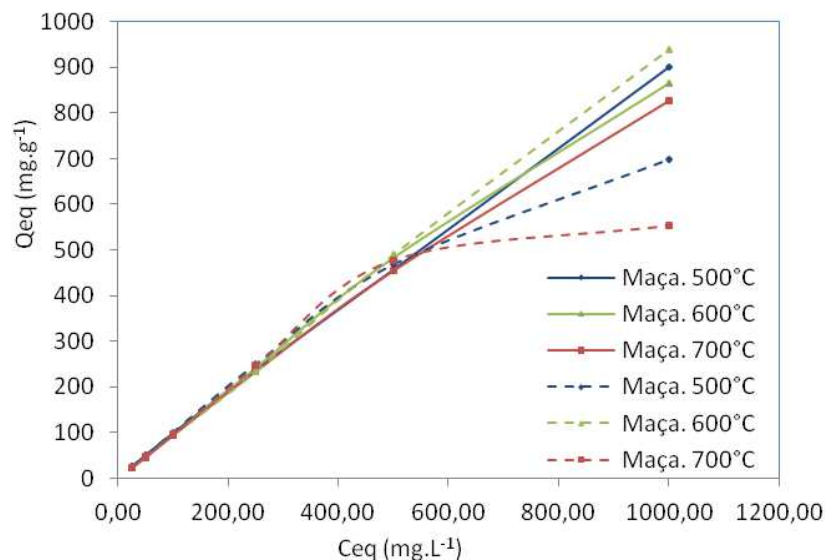


Gráfico 12 Isotermas de adsorção de azul de metileno em CA de maçaranduba (10 mg de CA; 10 ml de solução, em diferentes concentrações; temperatura ambiente). Linha contínua: sem pré-tratamento, linha tracejada: com pré-tratamento

As isotermas correlacionam a quantidade de azul de metileno adsorvida por unidade de massa do adsorvente (q_{eq}) com a concentração de azul de metileno remanescente no equilíbrio da adsorção (C_{eq}). Para ajustar as isotermas de adsorção em azul de metileno foi utilizada uma curva de calibração da solução e suas concentrações, sendo encontrado coeficiente de correlação de $R^2=0,93$ (Gráfico 13).

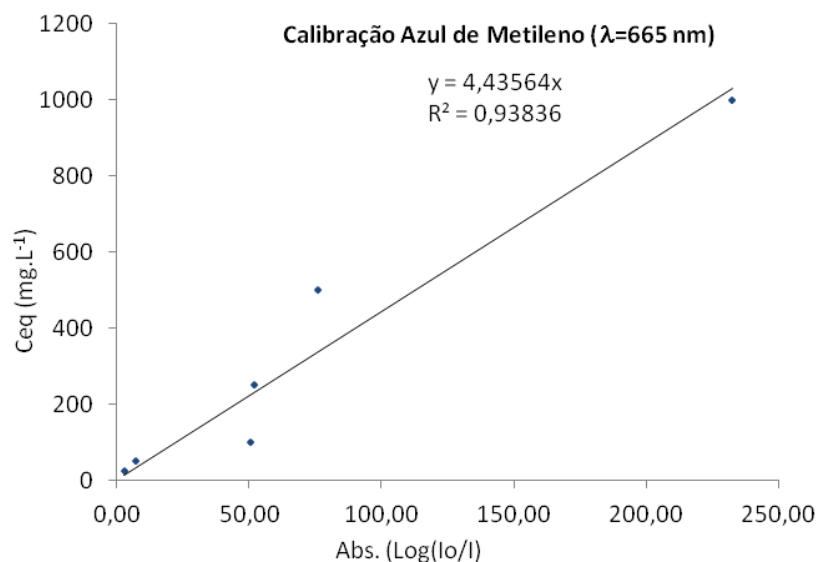


Gráfico 13 Curva de calibração utilizada para azul de metileno

Os carvões ativados mostraram-se altamente eficientes na adsorção de azul de metileno. A elevada adsorção de azul de metileno (acima de 450 mg.g^{-1}) pelos carvões ativados das três espécies, três diferentes temperaturas de carbonização, com e sem pré-tratamento, pode estar relacionada à significativa quantidade de mesoporos e microporos secundários presentes nesses materiais, visto que a presença de mesoporos tem sido relatada como fator determinante da adsorção de moléculas grandes, como a molécula de azul de metileno (BESTANI et al., 2008; XUN et al., 2007).

Couto et al. (2012), ao utilizarem serragem de eucalipto para a produção de carvão ativado, encontraram valor de 32 mg.g^{-1} , abaixo dos encontrados neste trabalho.

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 baixos valores de remoção de azul de metileno em seus

carvões, variando de 2-9 mg g⁻¹, com área de superfície de 577,5 m² g⁻¹. Estes autores associam a baixa adsorção às características microporosas encontradas nos carvões produzidos.

Brum (2008), ao caracterizar o carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café, encontraram adsorção máxima de azul de metileno de, aproximadamente, de 188,7 mg g⁻¹.

Apesar de alguns autores verificarem adsorção máxima de azul de metileno inferior aos valores encontrados para carvões ativados preparados neste trabalho, estes se mostraram de acordo com muitos dos carvões ativados produzidos a partir de resíduos agroindustriais. No entanto, Patnukao e Pavasant (2008) produziram carvão ativado com casca de *Eucalyptus camaldulensis* Dehn, usando ativação com ácido fosfórico e encontraram capacidade de adsorção para azul de metileno 427 mg g⁻¹.

Observa-se que o pré-tratamento reduziu a capacidade de adsorção da maioria dos CAs e em quase todas as temperaturas. Essa capacidade de adsorção pode ter sido reduzida pela alteração da química de superfície do CA que o pré-tratamento provoca na retirada de alguns componentes químicos.

5.6.2.2 Fenol

As isotermas de adsorção de fenol nos carvões ativados das três espécies sem e com pré-tratamento e nas três diferentes temperaturas de carbonização são mostradas nos Gráficos 14, 15 e 16.

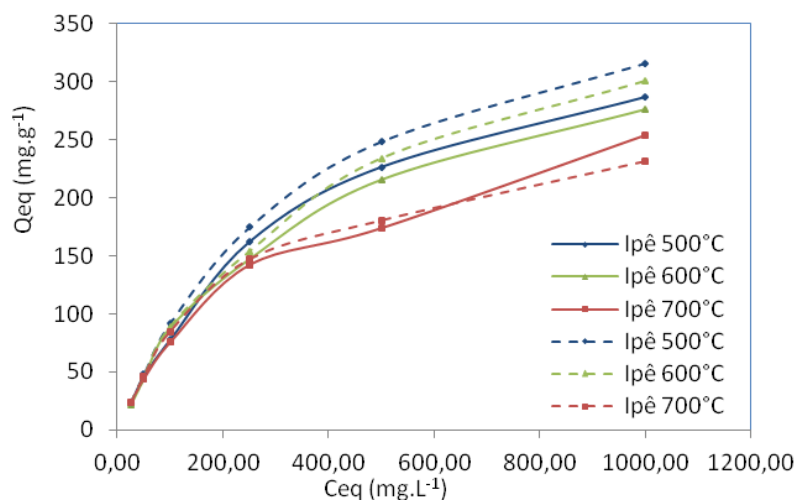


Gráfico 14 Isotermas de adsorção de fenol em CA de ipê (10 mg de CA; 10 ml de solução, em diferentes concentrações; temperatura ambiente). Linha contínua: sem pré-tratamento; linha tracejada: com pré-tratamento

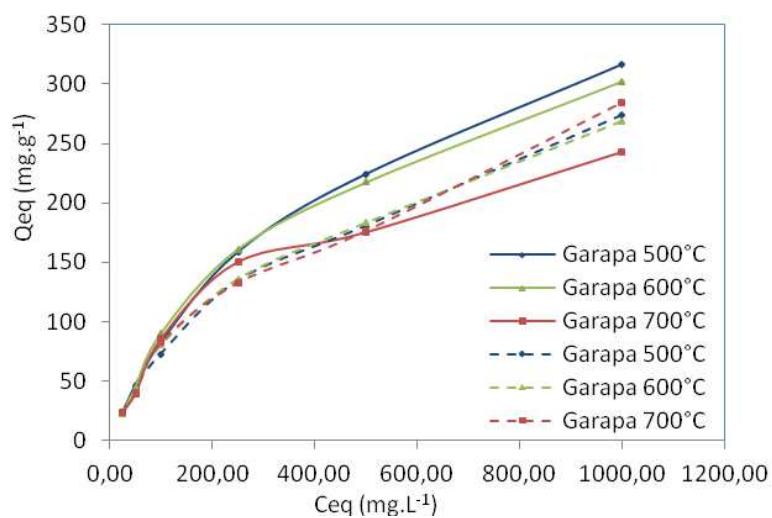


Gráfico 15 Isotermas de adsorção de fenol em CA de garapa (10 mg de CA; 10 ml de solução, em diferentes concentrações; temperatura ambiente). Linha contínua: sem pré-tratamento; linha tracejada: com pré-tratamento

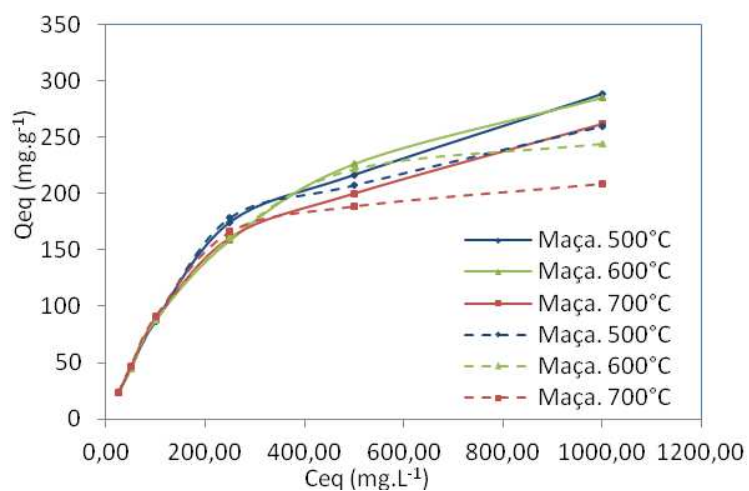


Gráfico 16 Isotermas de adsorção de fenol em CA de maçaranduba (10 mg de CA; 10 ml de solução, em diferentes concentrações; temperatura ambiente). Linha contínua: sem pré-tratamento; linha tracejada: com pré-tratamento

Os dados de adsorção de fenol nos diferentes carvões foram ajustados segundo a curva de calibração proposta para este trabalho, em que o coeficiente de correlação foi de $R^2=0,99$ (Gráfico 17).

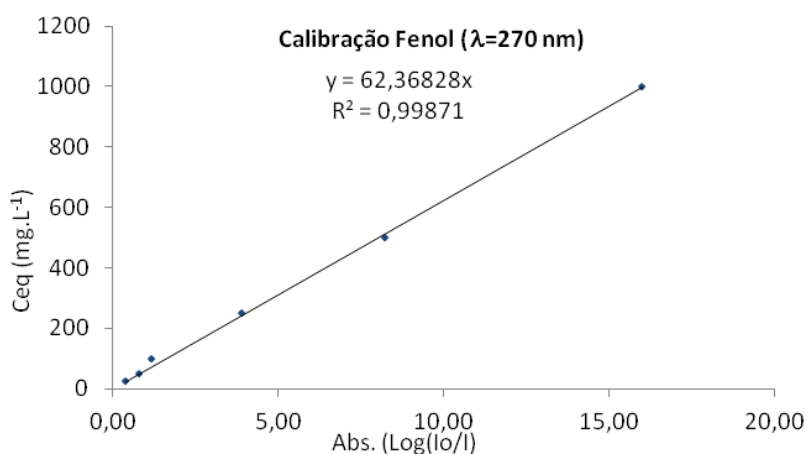


Gráfico 17 Curva de calibração utilizada para fenol

Todos os carvões apresentaram alta capacidade de adsorção de fenol. Ambos os carvões ativados preparados com serragens das três espécies, temperaturas diferentes, com e sem pré-tratamento, tiveram adsorção máxima superior a 250 mg g^{-1} .

Tancredi et al. (2004) estudaram a adsorção de fenol em carvão ativado em pó e granular, preparados com madeira de *Eucalyptus*, e verificaram que o indicador da capacidade de adsorção foi mais alto para carvões ativados em pó que para carvões ativados granulares.

Claudino (2003), estudando a preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes, encontrou valores para adsorção de fenol próximos a 250 mg g^{-1} .

Hameed e Rahman (2008) estudaram a remoção de fenol em soluções aquosas pela adsorção por carvão ativado preparados com serragens de rattan e verificaram que a capacidade de adsorção máxima foi de $149,25 \text{ mg g}^{-1}$.

Din, Hameed e Ahmad (2009) estudaram a adsorção de fenol em carvões ativados físico-quimicamente com casca de coco e verificaram que a capacidade de adsorção foi de $205,8 \text{ mg g}^{-1}$.

Avelar (2008) utilizou fibras de piaçava na preparação de carvões ativados e encontrou resultados para adsorção de fenol em carvão ativado fisicamente com CO_2 de, aproximadamente, 120 mg g^{-1} .

Girods et al. (2009) estudaram a caracterização de carvões ativados produzidos a partir de resíduos de painéis de madeira e sua capacidade de adsorção de fenol. O carvão ativado de resíduos de painéis são adsorventes com capacidade máxima de adsorção próxima de 500 mg g^{-1} .

Todos os carvões obtidos neste trabalho foram mais eficientes na adsorção de fenol do que os materiais obtidos por outros autores.

Diferente dos valores encontrados para a adsorção de azul de metileno, para os valores encontrados para a adsorção de fenol, nota-se que o pré-

tratamento influenciou significativamente a capacidade de adsorção da maioria dos CAs e em quase todas as temperaturas; alguns CAs chegaram até a aumentar sua capacidade de adsorção. Essa capacidade de adsorção pode ter sido aumentada pelo fato de as moléculas de água e fenol serem adsorvidas em diferentes lugares na superfície do carvão ativado e também porque nanoporos de 1-2 nm de diâmetro apresentam a melhor posição de adsorção pelo fenol (EFREMENKO; SHEINTUCH, 2006). Outro fator deve-se à alteração da química de superfície do CA que o pré-tratamento provoca na retirada de alguns componentes químicos.

5.6.3 Cinéticas de adsorção

5.6.3.1 Azul de metileno

As cinéticas de adsorção do azul de metileno nos carvões ativados das três espécies sem e com pré-tratamento e em três diferentes temperaturas de carbonização são mostradas nos Gráficos 18, 19 e 20.

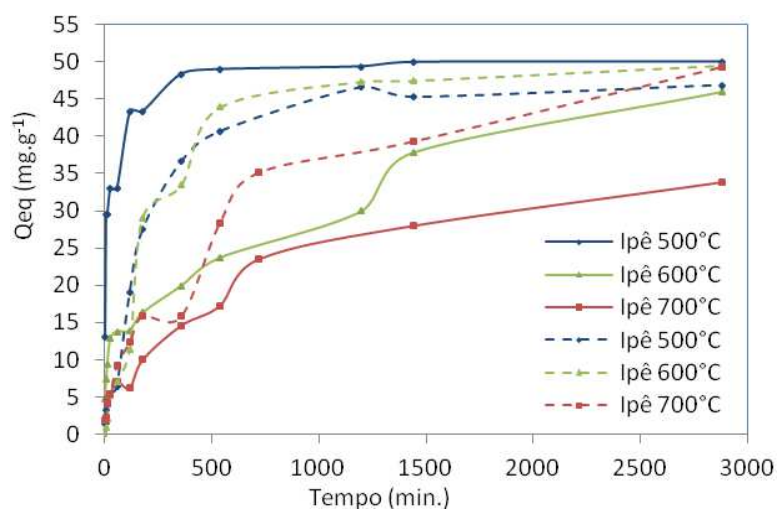


Gráfico 18 Cinéticas de adsorção de azul de metileno em CA de ipê (10 mg de CA; 10 ml de solução em concentração de 50 ppm; temperatura ambiente). Linha contínua: sem pré-tratamento; linha tracejada: com pré-tratamento

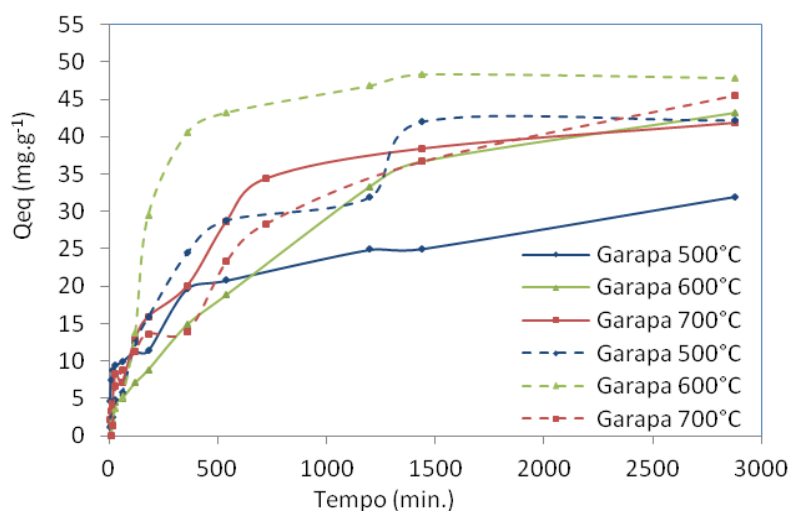


Gráfico 19 Cinéticas de adsorção de azul de metileno em CA de garapa (10 mg de CA; 10 ml de solução em concentração de 50 ppm; temperatura ambiente). Linha contínua: sem pré-tratamento; linha tracejada: com pré-tratamento

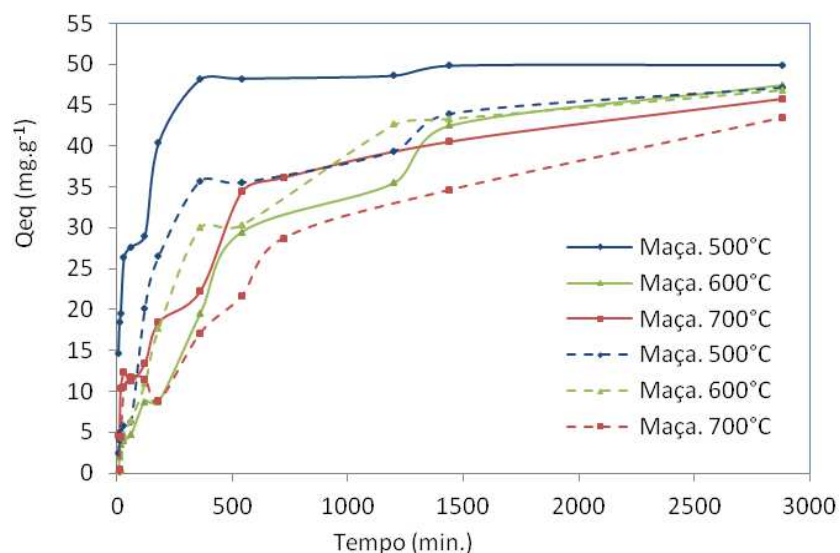


Gráfico 20 Cinéticas de adsorção de azul de metileno em CA de maçaranduba (10 mg de CA; 10 ml de solução em concentração de 50 ppm; temperatura ambiente). Linha contínua: sem pré-tratamento; linha tracejada: com pré-tratamento

Observa-se que houve rápida (15 minutos) adsorção do corante para todos os carvões, devido ao preenchimento dos sítios ativos do adsorvente, atingindo o equilíbrio após 60 minutos de adsorção. Essa velocidade em que ocorreu a adsorção pode estar relacionada com os sítios de adsorção disponíveis na superfície do carvão, seguidos de um processo mais lento (BUENO; CARVALHO, 2007).

A remoção do corante pelos carvões ativados foi bastante elevada e, em alguns carvões, a remoção foi de 100% do azul de metileno, provavelmente devido à química de superfície e à quantidade significativa de mesoporos encontrados. Nota-se que os carvões pirolisados a temperaturas acima de 500 °C tiveram sua capacidade e velocidade de adsorção diminuída, o que pode ser atribuído à diminuição da área superficial e ao fato de a química de superfície ter sido alterada a elevadas temperaturas.

Pode-se observar, nas Figuras 12, 13 e 14, que, em tempo de aproximadamente 540 minutos, todos os carvões estudados já tinham adsorvido praticamente toda solução de azul de metileno.

Couto et al. (2012) constataram que o equilíbrio da adsorção de AM, em carvões preparados a partir de serragem de eucalipto, foi atingido após 120 minutos.

Senthilkumaar et al. (2005), ao estudarem adsorção de azul de metileno em carvão de fibra de juta, verificaram que o equilíbrio de adsorção foi atingido somente após 250 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.

Pavan et al. (2008) testaram a adsorção de azul de metileno por resíduos de maracujá e observaram que o tempo de contato para obter a máxima adsorção foi de 48 horas, a 25 °C. Com isso, nota-se a eficiência dos carvões ativados preparados a partir de serragens das três espécies, nas três temperaturas, com e sem pré-tratamento.

5.6.3.2 Fenol

As cinéticas de adsorção de fenol nos carvões ativados das três espécies sem e com pré-tratamento e nas três diferentes temperaturas de carbonização são mostradas nos Gráficos 21, 22 e 23.

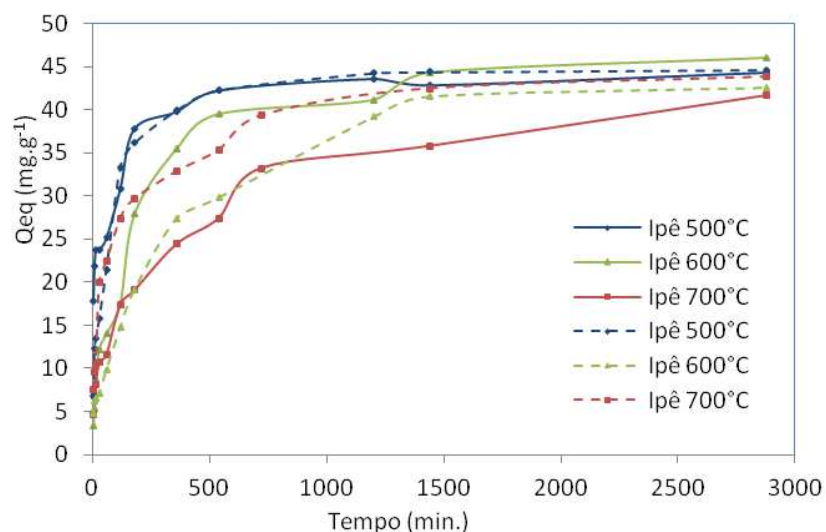


Gráfico 21 Cinéticas de adsorção de fenol em CA de ipê (10 mg de CA; 10 ml de solução em concentração de 50 ppm; temperatura ambiente). Linha contínua: sem pré-tratamento; linha tracejada: com pré-tratamento

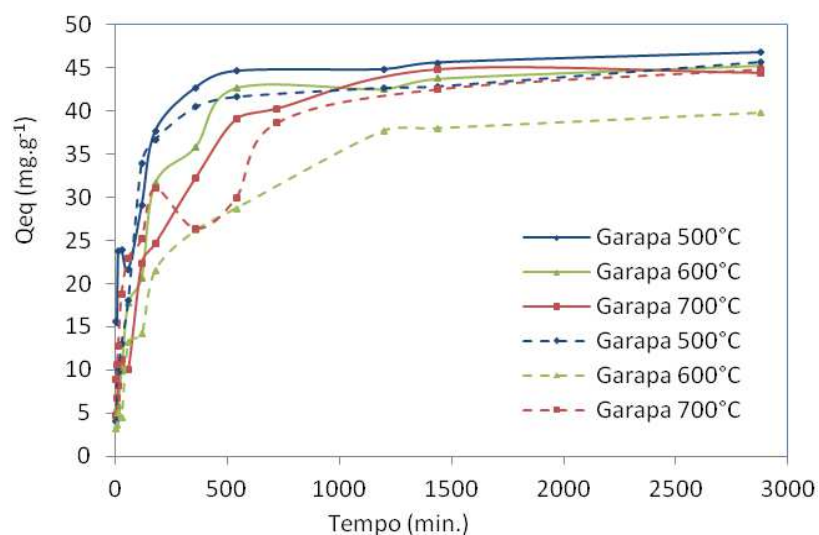


Gráfico 22 Cinéticas de adsorção de fenol em CA de garapa (10 mg de CA; 10 ml de solução em concentração de 50 ppm; temperatura ambiente). Linha contínua: sem pré-tratamento; linha tracejada: com pré-tratamento

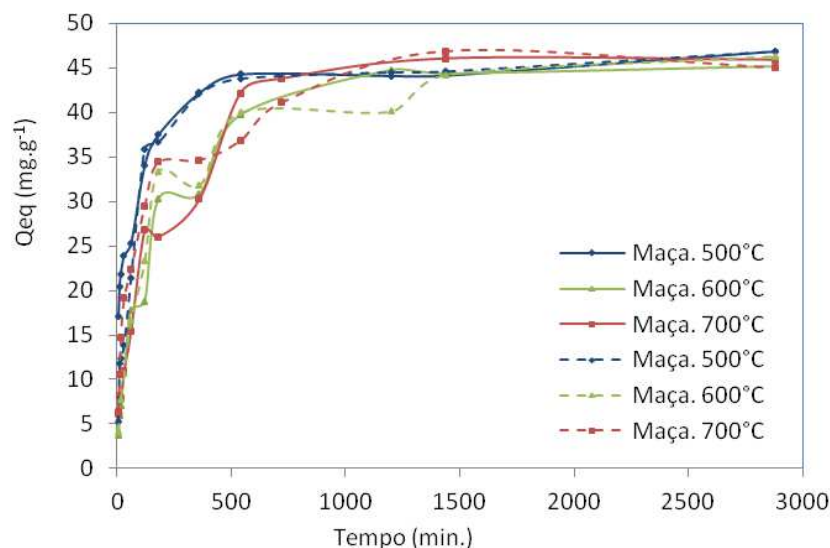


Gráfico 23 Cinéticas de adsorção de fenol em CA de maçaranduba (10 mg de CA; 10 ml de solução em concentração de 50 ppm; temperatura ambiente). Linha contínua: sem pré-tratamento; linha tracejada: com pré-tratamento

Nota-se que, inicialmente (15 minutos), a remoção do fenol ocorre rapidamente, diminuindo gradativamente até o equilíbrio ser atingido em todos os carvões. Nota-se também que a velocidade em que ocorre a remoção do fenol é menor para os carvões produzidos a temperaturas acima de 500 °C. Esta diminuição pode estar relacionada à menor área de superfície dos carvões produzidos a temperaturas de 600 °C e 700 °C. Todos os carvões começaram a entrar em equilíbrio até 120 minutos e, ao atingirem 720 minutos, a maioria já tinha removido praticamente todo o fenol.

Couto (2009), ao utilizar serragem de eucalipto na preparação de carvão ativado, verificou que o carvão ativado fisicamente com CO_2 (CA_ CO_2) não atingiu o equilíbrio em 240 minutos.

Avelar (2008) observou que o carvão ativado preparado com fibras de piaçava tem, inicialmente, alta capacidade de adsorção, porém, com o passar do

tempo, a remoção torna-se gradativamente menor, entrando em equilíbrio até 24 horas. Este autor atribui a menor quantidade removida e a velocidade de adsorção à área superficial do carvão que é baixa, apenas 475 m²/g.

Tancredi et al. (2004), ao estudarem a adsorção de fenol em carvão ativado madeira de *Eucalyptus*, observaram que o equilíbrio foi após o tempo de 10 e 48 horas.

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

Porém, Hameed e Rahman (2008) observaram que o tempo necessário para que soluções com concentração inicial variando de 25 a 150 mg L⁻¹ atingissem o equilíbrio em carvões de serragem de rattan ativados físico-quimicamente foi de 4 horas.

5.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotos micrografias dos carvões precursores e dos carvões ativados são mostradas nas Figuras 12, 13 e 14.

Com MEV é possível observar a presença de canais que, mesmo não contribuindo para o processo de adsorção, estão relacionados diretamente ao transporte de reagentes até a superfície dos microporos dos carvões (BANDOSZ, 2006).

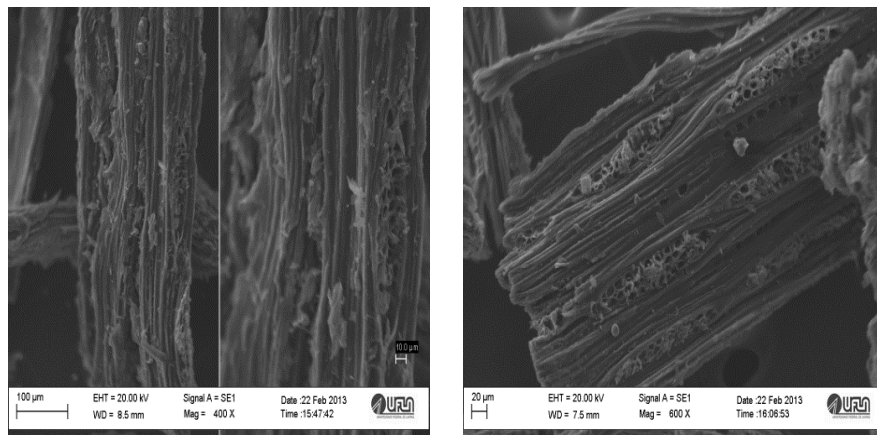


Figura 12 Fotos micrografias do carvão precursor e carvão ativado de ipê sem pré-tratamento

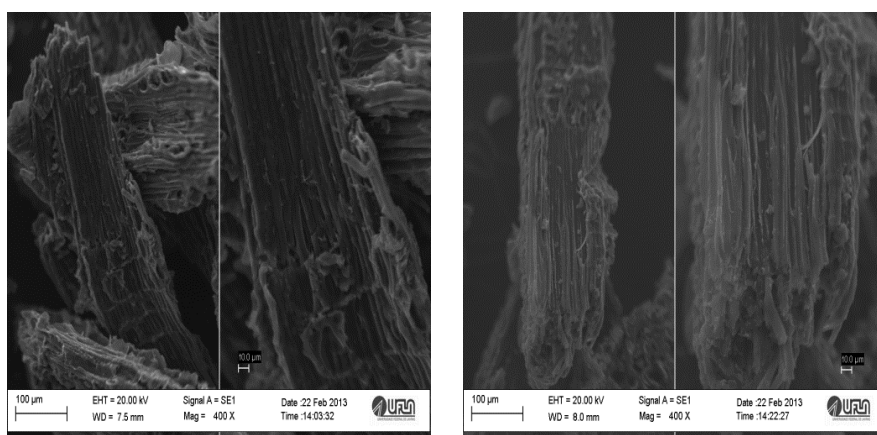


Figura 13 Fotos micrografias do carvão precursor e carvão ativado de garapa sem pré-tratamento

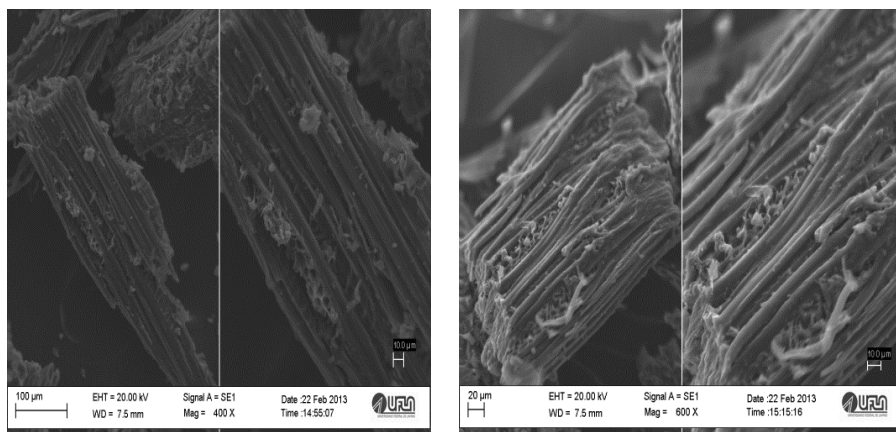


Figura 14 Fotos micrografias do carvão precursor e carvão ativado de maçaranduba sem pré-tratamento

Na micrografia do carvão precursor observa-se que a sua morfologia foi modificada após o processo de ativação. A análise de microscopia eletrônica de varredura permite observar a superfície porosa que pode ter sido formada pela intensa eliminação de voláteis nas reações secundárias na estrutura da biomassa. Nitidamente, observa-se a desobstrução de poros que estavam preenchidos por alcatrão devido à pirólise e também o descolamento de várias fibras em consequência da ativação proposta. Esse descolamento das fibras promove ganho em área superficial do material ativado e aumento na capacidade de adsorção do carvão, devido ao aparecimento de fissuras entre as fibras, que podem servir de poros para adsorver maior quantidade de reagentes.

Couto et al. (2012), utilizando serragem de eucalipto, também observaram que o número de poros aumenta e juntamente, ocorre mudanças na morfologia do material precursor após a ativação. Os autores também verificaram o aumento do número de meso e macroporos após ativação.

Para o restante dos carvões precursores e carvões ativados (600 °C 700 °C sem e com pré-tratamento), esse comportamento foi o mesmo em relação à morfologia da superfície.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados parciais encontrados para os resíduos das três espécies de madeiras da região amazônica, conclui-se que ambos apresentam potencial para serem utilizados como precursores na preparação de carvão ativado (CA), utilizando-se a ativação física (CO₂).

Os resíduos apresentam bom rendimento granulométrico, indicando grande quantidade de material a ser utilizado para a preparação dos carvões vegetais. Os carvões vegetais apresentaram bons resultados de rendimento, o que significa uma maior quantidade de material precursor a ser utilizado na ativação.

Os carvões preparados têm microporosidade elevada, também apresentam certa quantidade de mesoporos e área superficial média acima de 600 m²/g.

Todos os carvões apresentaram boa capacidade de adsorção e muito semelhantes. Como os valores das áreas superficiais dos carvões foram semelhantes, pode-se atribuir essas diferenças de adsorvidade à química de superfície.

O efeito da temperatura na preparação dos carvões vegetais foi negativo em relação à área superficial, em todos os carvões ativados produzidos a temperatura acima de 600 °C. O pré-tratamento em água quente dos resíduos não influenciou de forma significativa os resultados de adsorção.

A utilização das serragens na produção de carvão ativado é vantajosa, pois, além da disponibilidade e baixo custo, o mesmo já se encontra na forma de pó, apresentando uma área superficial específica inicial maior. Outra vantagem na utilização do resíduo é o déficit de matéria-prima para a indústria de carvão ativado e a grande demanda pelo produto.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M. O.; WEI TAN, I. A.; SING LIM, L. Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 2061-2072, May 2011.

AGICO GROUP. Disponível em: <<http://www.biodiesel-machine.com/image/pellets-sawdust.jpg>>. Acesso em: 10 dez. 2012.

ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS EXPORTADORAS DE MADEIRAS DO ESTADO DO PARÁ. **Produção madeireira no Estado do Pará no ano de 2009**. Belém, 2010. (Circular, 5).

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.

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 Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 42, n. 8, p. 1619-1640, 2003.

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.

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.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 159 p.

AVELAR, F. F. **Utilização de fibras de piaçava (*Attalea funifera*) na preparação de carvões ativados**. 2008. 72 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

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.

BESTANI, B. et al. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 17, p. 8441-8444, Nov. 2008.

BODIG, J.; JAYNE, B. A. **Mechanics of wood and wood composites**. New York: V. N. Reinold, 1982. 712 p.

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. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, de 18 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 10 dez. 2012.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **MDIC Alice WEB**. Disponível em: <<http://aliceweb2.mdic.gov.br//index/home>>. Acesso em: 14 maio 2013.

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.

BRITO, J. O.; BARRICHELLO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão: 1., densidade básica e teor de lignina da madeira de eucalipto. **IPEF**, Piracicaba, n. 14, p. 9-20, jun. 1997.

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

BRUM, S. S. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, set./out. 2008.

BUENO, C. I. de C.; CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo(II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 1911-1918, 2007.

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

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

CASTRO, J. P. **Análises química e física de madeiras amazônicas visando o armazenamento de bebida destilada**. 2012. 84 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

CHANG, C. F. et al. Effects of burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO₂ and steam. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 232, n. 2, p. 45-49, Dec. 2000.

CHEN, W. et al. Activated carbon powders from wool fibers. **Powder Technology**, Lausanne, v. 234, p. 76-83, Jan. 2013.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981. 377 p.

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.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S. Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. **Water Research**, New York, v. 32, n. 4, p. 1169-1177, Apr. 1998.

DANISH, M. et al. Surface characterization and comparative adsorption properties of Cr(VI) on pyrolysed adsorbents of *Acacia mangium* wood and *Phoenix dactylifera* L. stone carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 97, p. 19-28, Sept. 2012.

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.

DIAZ, L.; HERNANDEZ-HUESCA, R.; AGUILAR-ARMENTA, G. Characterization of the microporous structure of activated carbons through different approaches. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 38, n. 4, p. 1396-1399, Apr. 1999.

DIN, A. T. M.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 161, n. 2/3, p. 1522-1529, Jan. 2009.

EFREMENKO, I.; SHEINTUCH, M. Predicting solute adsorption on activated carbon: phenol. **Langmuir**, Washington, v. 22, n. 8, p. 3614-3621, Mar. 2006.

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.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: W. Gruyter, 1989. 613 p.

FONTES, P. J. P. **Auto-suficiência energética em serraria de Pinus e aproveitamento dos resíduos**. 1994. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1994.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 670 p.

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

GERWING, J. et al. **Rendimento no processamento de madeira no Estado do Pará**. Belém: IMAZON, 2000. 38 p. (Série Amazônia, 18).

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.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption: a system of classification of solution adsorption isotherms and use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, London, v. 11, p. 3974-3992, 1960.

GIRODS, P. et al. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterization and phenol adsorption capacities. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 166, n. 1, p. 491-501, July 2009.

GOMES, J. I.; SILVA, S. S. da. Aproveitamento de resíduos de madeira de três empresas madeireiras do Pará. In: CONGRESSO NACIONAL DE BOTÂNICA, 54., 2003, Belém. **Anais...** Belém: UFRAM, 2003. 1 CD-ROM.

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.

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

GURSES, A. et al. Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp seeds and its adsorption characteristics for dye. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 131, n. 1/3, p. 254-259, Apr. 2006.

HAMEED, B. H.; RAHMAN, A. A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 160, n. 2/3, p. 576-581, Dec. 2008.

HANNAFI, N. E. et al. Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimization. **Desalination**, Amsterdam, v. 223, n. 1/3, p. 264-268, Mar. 2008.

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

HILLIG, É. et al. Resíduos de madeira da indústria madeireira-caracterização e aproveitamento. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 26., 2006, Fortaleza. **Anais...** Rio de Janeiro: ABEPRO, 2006. 1 CD-ROM.

HUANG, C. P.; WU, J. Chromium removed by carbon adsorption. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, Alexandria, v. 47, n. 10, p. 2437-2447, Oct. 1975.

INAGAKI, M. **New carbons: control of structure and functions**. New York: Elsevier, 2000. 146 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Madeiras brasileiras: características**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/lpf/madeira/pesquisa.php?idioma=portugues>>. Acesso em: 15 fev. 2013.

INSTITUTO DO HOMEM E MEIO AMBIENTE DA AMAZÔNIA. **A atividade madeireira na Amazônia brasileira: produção, receita e mercados.** Belém: SFB; IMAZON, 2010. 20 p.

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.

JIM, X. J. Nitrogen-enriched waste medium density fiberboard-based activated carbons as materials for supercapacitors. **Industrial Crops and Products**, London, v. 43, p. 617-622, May 2013.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. **Wood and cellulose: industrial utilization, biotechnology, structure and properties**, ellis horwood. Chichester: E. Horwood, 1987. 1130 p.

KHEZAMI, L.; OULD-DRIS, A.; CAPART, R. Activated carbon from thermo-compressed wood and other lignocellulosic precursors. **Bioresources**, Oxford, v. 2, n. 2, p. 193-209, May 2007.

KIM, J. H.; WU, S. H.; PENDLETON, P. Effect of surface properties of activated carbons on surfactant adsorption kinetics. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Seoul, v. 22, n. 5, p. 705-711, Sept. 2005.

KIM, S. H. et al. Adsorption and mass transfer characteristics of metsulfuron-methyl on activated carbon. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Seoul, v. 18, n. 2, p. 163-169, Mar. 2001.

KIM, S. J.; CHO, S. Y.; KIM, T. Y. Adsorption of chlorinated volatile organic compounds in a fixed bed of activated carbon. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Khon Kaen, v. 19, n. 1, p. 61-65, Jan. 2002.

KLEINLEIN, W. A. **Caracterização energética de biomassas Amazônicas**. 2010. 63 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba: UFPR, 2005. 81 p.

LECARBONE. **Tout connaître ou presque sur le carbone**. Disponível em: <http://www.lecarbone.com/article.php3?id_article=13>. Acesso em: 18 maio 2012.

LENTINI, M. et al. **Fatos florestais da Amazônia 2005**. Belém: IMAZON, 2005. 141 p.

LENTINI, M.; VERÍSOIMA, A.; SOBRALL, L. **Fatos florestais da Amazônia 2003**. Belém: IMAZON, 2003. 110 p.

MACIÁ-AGULLÓ, J. A. et al. Activation of coal tar pitch carbon fibres: physical activation vs. chemical activation. **Carbon**, Elmsford, v. 42, n. 7, p. 1367-1370, 2004.

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

MARTINEZ, J. M. M. Generalidades sobre adsorción física de gases y vapores. In: _____. **Adsorción de gases y vapores por carbonos**. Alicante: Universidade Alicante, 1990. p. 4-50.

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

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.

MOON, D. J. et al. Adsorption equilibria of chloropenta fluoroethane on activated carbon powder. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Khon Kaen, v. 15, n. 6, p. 619-620, Nov. 1998.

MORTLEY, Q.; MELLOWS, W. A.; THOMAS, S. Activated carbons from materials of varying morphological structure. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 129, n. 2, p. 173-186, July 1988.

NEVSKAIA, D. M. et al. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. **Carbon**, Elmsford, v. 37, n. 7, p. 1065-1074, 1999.

NUMAZAWA, S. **Aproveitamento de resíduos de exploração florestal em Curua-Una/Pa, para produção de carvão vegetal**. 1986. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1986.

OLIVEIRA, J. T. S.; FIEDLER, N. C.; NOGUEIRA, M. **Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro III**. Jerônimo Monteiro: Supremo, 2008. 163 p.

ORGANIZACIÓN INTERNACIONAL DE LAS MADERAS TROPICALES. **Actualidad florestal tropical**. Yokohama, 2011. 27 p.

PATNUKAO, P.; PAVASANT, P. Activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark using phosphoric acid activation. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 17, p. 8540-8543, Nov. 2008

PAVAN, F. A. et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 150, n. 3, p. 703-712, Feb. 2008.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

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

QUIRINO, W. F. **Briquetagem de resíduos ligno-celulósicos**. Brasília: LPF/IBAMA, 2004. 10 p.

_____. **Utilização energética de resíduos vegetais**. Brasília: LPF/IBAMA, 2003. 14 p.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent: kinetics and isotherm analysis. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 138, n. 1, p. 116-124, Nov. 2006.

RIVELA, B. et al. Life cycle inventory of particleboard: a case study in the wood sector. **International Journal of Life Cycle Assessment**, New York, v. 11, n. 2, p. 106-113, Mar. 2006.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, Elmsford, v. 36, n. 3, p. 159-175, 1998.

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.

SANTANA, M. A. E.; OKINO, E. Y. A. Chemical composition of 36 Brazilian Amazon forest wood species. **Holzforschung**, Berlin, v. 61, p. 469-477, Aug. 2007.

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.

SCHNEIDER, R. C. S. **Extração, caracterização e transformação do óleo de rícino**. 2003. 280 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

SENTHILKUMAAR, S. et al. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 284, n. 1, p. 78-82, Apr. 2005.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GOMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2003, Campinas. **Anais...** Campinas: UNICAMP, 2003. Disponível em:
<http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC00000002200000020002&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 31 out. 2011.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry, fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: Academic, 1981. 293 p.

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

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.

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

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

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.

SUDARYANTO, Y. et al. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, n. 5, p. 734-739, Mar. 2006.

SUZUKY, M. **Adsorption engineering**. Amsterdam: Elsevier, 1990. 278 p.

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.

TANCREDI, N. et al. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from *Eucalyptus* wood. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 279, n. 2, p. 357-363, Dec. 2004.

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. G. **Aplicação de conceitos da ecologia industrial para a produção de materiais ecológicos: o exemplo do resíduo de madeira**. 2005. 159 f. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologia Ambiental no Processo Produtivo) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.

TSANG, D. C. W. et al. Activated carbon produced from waste wood pallets: adsorption of three classes of dyes. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 184, n. 1/4, p. 141-155, Sept. 2007.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. New York: V. N. Reinold, 1991. 494 p.

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.

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

VAUGHAN, R. L.; REED, B. E. Modeling As(V) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach. **Water Research**, New York, v. 39, n. 6, p. 1005-1014, Mar. 2005.

VERÍSSIMO, A. et al. **Áreas para produção florestal manejada: detalhamento do macro-zoneamento ecológico econômico do Estado do Pará**. Belém: IMAZON, 2006. 85 p. Relatório para o Governo do Estado do Pará.

VERÍSSIMO, A.; LIMA, E.; LENTINI, M. **Pólos madeireiros do Estado do Pará**. Belém: IMAZON, 2002. 72 p.

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.

XIAO, B.; THOMAS, K. M. Adsorption of aqueous metal ions on oxygen and nitrogen functionalized nanoporous activated carbons. **Langmuir**, Morgantown, v. 21, n. 9, p. 3892-3902, Apr. 2005.

XUN, Y. et al. Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 310, n. 1/3, p. 83-89, May 2007.

YANG, R. T. **Adsorbents: fundamentals and applications**. New Jersey: J. Wiley, 2003. 130 p.

YASEMIN, B.; HALUK, A. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, Amsterdam, v. 194, n. 2/3, p. 259-267, May 2006.

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.

YUSOF, N. et al. Effects of the activation temperature on the polyacrylonitrile/acrylamide-based activated carbon fibers. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 82, p. 16-18, Sept. 2012.

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.