



RAFAELI VALERIO DE LIMA

**CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUOS DE *Tectona*
*grandis***

LAVRAS - MG

2015

RAFAELI VALERIO DE LIMA

CARVÃO ATIVADO DERESÍDUOS DE *Tectona grandis*

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 de título de Mestre.

Orientadora

Dra. Maria Lúcia Bianchi

Coorientador

Dr. Natalino Calegário

LAVRAS - MG

2015

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

Lima, Rafaeli Valerio de.

Carvão ativado de resíduos de *Tectona grandis* / Rafaeli Valerio
de Lima. – Lavras : UFLA, 2015.

103 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal de
Lavras, 2015.

Orientadora: Maria Lúcia Bianchi.

Bibliografia.

1. Resíduo florestal. 2. Ativação química. 3. Adsorvente. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

RAFAELI VALERIO DE LIMA

CARVÃO ATIVADO DERESÍDUOS DE *Tectona grandis*

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 de título de Mestre.

APROVADA em 30 de abril de 2015.

Dr. Natalino Calegário	UFLA
Dra. Vássia Carvalho Soares	IFMG

Dra. Maria Lúcia Bianchi
Orientadora

LAVRAS - MG
2015

A minha mamãe que, mesmo distante, sempre me deu toda a atenção e apoio
necessário, minha melhor amiga e confidente!!!

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, nosso grande Pai celestial, sempre presente em minha vida, agradeço por ter me dado a oportunidade e capacidade da realização deste trabalho, por ter me dado forças 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, Dulcides Valerio e Valdecyr Rodrigues, meu padrasto e madrasta Ricardo Mastrangelli e Hinglidis, e a minha irmã, Francielly Valerio agradeço por toda a força, paciência, carinho e amor em todos esses anos e, também, pela valorização que deram à minha formação e educação.

Ao meu futuro noivo Bruno Rafael, pelo amor e carinho dedicado a mim, agradeço a Deus por tê-lo colocado em minha vida na reta final deste estudo me dando apoio e atenção.

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

À empresa Refloresta Ltda. pelo fornecimento de matéria-prima para a realização deste trabalho.

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

A minhas amigas-irmãs Ivone e Márcia Lima, companheiras de casa, por todos os momentos felizes, pelos conselhos, além de todo o carinho. Obrigado por tudo e pela agradável convivência que tivemos.

Às amigas que fiz na cidade de Lavras: Ivone Martins, Luzia, Tauana, Celina e à querida irmandade da Congregação Cristã no Brasil, pelo carinho e pelas orações a Deus, meu muito obrigada, levarei vocês em meu coração para sempre.

À minha orientadora, professora Maria Lúcia Bianchi e coorientador professor Natalino Calegário, pela paciência, amizade e constantes ensinamentos, além da dedicação e orientações ao longo desse tempo.

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

Aos colegas de laboratório da Química, que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

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

Aos amigos e colegas da Ciência e Tecnologia da Madeira, em especial Ana Clara Caxito e Jonnys Castro, obrigada 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.

RESUMO

O carvão ativado é um material adsorvente utilizado no tratamento de efluentes líquidos e gasosos, purificação, descoloração, etc. É utilizado em diversos procedimentos nas indústrias farmacêuticas, alimentícias, de tintas, de papel e celulose, de polímeros, dentre outras. Esses adsorventes podem ser produzidos a partir de diferentes materiais carbonáceos, como resíduos agrícolas e florestais. Neste estudo, carvões ativados foram produzidos a partir de troncos finos, galhos e galhadas de *Tectona grandis* (teca), resíduo florestal gerado em grande volume. Foram realizadas ativação química com $ZnCl_2$, $NaCl$ e $CuSO_4$ e ativação física com CO_2 . Os resíduos de teca foram caracterizados quanto ao teor de lignina, teor de holoceluloses, teor de cinzas, teor de extrativos, densidade básica, análise elementar (CHNS-O), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Os carvões ativados foram caracterizados por CHNS-O, TGA, FTIR, além de análise dos grupos funcionais superficiais (Boehm) e análise de área superficial. Foram também testados quanto à capacidade de adsorção de contaminantes em meio aquoso como azul de metileno (AM), fenol e íons Cr^{+6} . Pela análise de CHNS-O, verificou-se o aumento dos teores de carbono e a diminuição dos teores de oxigênio e hidrogênio, após a pirólise e ativação. Pela análise de TGA, observou-se a maior estabilidade térmica dos carvões ativados em relação ao resíduo. As análises de FTIR confirmaram a carbonização dos materiais. O carvão ativado quimicamente com $ZnCl_2$ (CA_ $ZnCl_2$) apresentou natureza predominantemente microporosa e maior área superficial, enquanto o ativado fisicamente, natureza mesoporosa. O (CA_ $ZnCl_2$) foi mais efetivo na adsorção de AM e fenol. A adsorção de Cr^{+6} não foi efetiva para nenhum dos carvões ativados produzidos. O CA_ $CuSO_4$ apresentou grupos funcionais bem diferentes dos outros CAs, porém não obteve bons resultados nas adsorção dos adsorvatos testados. Já o CA_ CO_2 foi o segundo com melhor performance de adsorção e com alto rendimento gravimétrico e o CA_ $NaCl$ obteve boa capacidade de adsorção para a molécula de fenol.

Palavras-chave: Resíduo florestal. Ativação química. Adsorvente.

ABSTRACT

The activated carbon is an adsorbent material used in various procedures such as treatment of liquid and gaseous effluents, purification, discoloration, etc; in pharmaceutical, food, paint, paper and cellulose, polymers, among other industries. These adsorbents may be made from different carboniferous material such as agricultural and forest residues. In this study, the activated carbon was produced from thin trunks, branches, and antlers of *Tectona grandis* (teak); and forest residues generated in large volume. Chemical activation was carried out using $ZnCl_2$, $NaCl$ and $CuSO_4$, and physical activation was performed using CO_2 . Teak residues were characterized in relation to contents of lignin, holocellulose, ash and extractives; basic density, elemental analysis (CHNS-O), thermogravimetric analysis (TGA), and infrared spectroscopy (FTIR). The activated carbon was characterized by CHNS-O, TGA and FTIR, surface functional groups analysis, and surface area analysis. In addition, it was tested in relation to contaminants adsorption capacity in aqueous solution such as methylene blue, phenol, and Cr^{+6} ions. The elemental analysis resulted in the increase of carbon content, and in the reduction of content of oxygen and hydrogen, after pyrolysis and activation. The thermogravimetric analysis resulted in greater thermal stability of activated carbon than of forest residues. The IR spectroscopy confirmed the material carbonization. The chemical activation with $ZnCl_2$ (CA_ $ZnCl_2$) showed predominantly microporous aspect and greater surface area, while the physical activation showed mesoporous aspect. Beyond this, the CA_ $ZnCl_2$ was more effective in the adsorption of methylene blue and phenol. The adsorption of Cr^{+6} was not effective for none of activated carbons. The carbon activated with $CuSO_4$ showed functional groups very different from other reagents-based activation, however, was not successful for adsorption. Besides, the carbon activation with CO_2 was the second best in relation to adsorption performance and gravimetric income, while the carbon activation with $NaCl$ showed good phenol adsorption capacity.

Keywords: Forest waste. Chemical activation. Adsorbent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de classificação de poros, de acordo com a sua acessibilidade ao ambiente: a – poros fechados; b, f - poros abertos somente em uma extremidade; c, d, g - poros abertos; e – poro aberto nas duas extremidades	23
Figura 2	Modelo de preenchimento dos elementos de volume do carbono poroso para ilustrar o problema de definição da área superficial. (A) Adsorção de poucas moléculas grandes. (B) Adsorção de muitas moléculas pequenas	35
Figura 3	Principais grupos superficiais de oxigênio presentes na superfície dos carvões ativados.....	38
Figura 4	Preparo das amostras.....	41
Figura 5	Diagrama das etapas do trabalho experimental	42
Figura 6	Titulador potenciométrico e sistema de degaseificação	48
Figura 7	Curvas de TG do precursor <i>in natura</i> , carvão vegetal e para os carvões ativados, em atmosfera de nitrogênio, vazão de 50 mL min ⁻¹	60
Figura 8	Curvas de DTGA (derivadas termogravimétricas) e Curvas de TGA (análise termogravimétrica) do precursor <i>in natura</i> e do carvão vegetal	63
Figura 9	Curvas de DTGA (derivadas termogravimétricas) e Curvas de TGA (análise termogravimétrica) dos carvões ativados CA_CO ₂ e CA_ZnCl ₂	64
Figura 10	Curvas de DTGA (derivadas termogravimétricas) e Curvas de TGA (análise termogravimétrica) dos carvões ativados CA_NaCl e CA_CuSO ₄	65

Figura 11	Espectro FTIR do precursor in natura, carvão vegetal e dos carvões ativados.....	68
Figura 12	Isotermas de adsorção de azul de metileno nos diferentes CAs (10 mg de CA; 10 mL de solução, em diferentes concentrações; temperatura ambiente, 24h)	73
Figura 13	Isotermas de adsorção de fenol nos diferentes CAs (10 mg de CA; 10 mL de solução, em diferentes concentrações; temperatura ambiente, 24h)	76
Figura 14	Isotermas de adsorção de cromo nos diferentes CAs (10 mg de CA; 10 mL de solução, em diferentes concentrações; temperatura ambiente, 24h)	79
Figura 15	Cinética de adsorção do azul de metileno 50 mgL ⁻¹ (10 mg de CA; 10 mL de solução)	82
Figura 16	Cinética de adsorção do fenol 50 mgL ⁻¹ (10 mg de CA; 10 mL de solução).....	84
Figura 17	Cinética de adsorção do cromo 50 mgL ⁻¹ (10 mg de CA; 10 mL de solução).....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Normas utilizadas para análise química da madeira	43
Tabela 2	Análise química do material precursor	54
Tabela 3	Rendimento gravimétrico da carbonização e ativação e teor de cinzas.....	56
Tabela 4	Análise elementar do resíduo de teca, carvão vegetal e dos carvões ativados.....	58
Tabela 5	Resultados da análise termogravimétrica	62
Tabela 6	Grupos funcionais e acidez total determinados pelo método BOEHM	66
Tabela 7	Valores da área superficial dos carvões ativado, obtida por diferentes métodos; índice de iodo; volume total de poros e volume de microporos.....	70
Tabela 8	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de azul de metileno nos diferentes carvões ativado.....	74
Tabela 9	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de fenol nos diferentes carvões ativado	77
Tabela 10	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de cromo nos diferentes carvões ativados.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
BOEHM	Método de análise de grupos funcionais
CA	Carvão ativado
CA_CO ₂	Carvão ativado com dióxido de carbono
CA_ZnCl ₂	Carvão ativado com cloreto de zinco
CA_NaCl	Carvão ativado com cloreto de sódio
CA_CuSO ₄	Carvão ativado com sulfato de cobre
Ceq	Concentração do adsorvato no equilíbrio
CHNS	Análise elementar: carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre
DTGA	Derivada da termogravimetria
DTA	Análise térmica diferencial
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
K _F	Constante de Freundlich
K _L	Constante de equilíbrio de Langmuir
Qeq	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q _m	Capacidade máxima de adsorção obtida do modelo de Langmuir
SBET	Área superficial obtida pelo método de Brunnauer, Emmett e Teller (m ² g ⁻¹)
TD	Temperatura de degradação (°C)
TGA	Análise termogravimétrica
V	Volume de adsorvato (L)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	<i>Tectona grandis</i>	17
2.2	Carvão ativado	20
2.3	Produção do carvão ativado	24
2.3.1	Ativação física	26
2.3.2	Ativação química	26
2.4	Caracterização de carvão ativado	28
2.4.1	Adsorção	28
2.4.1.1	Isoterma de adsorção	30
2.4.1.2	Cinética de adsorção	33
2.4.2	Área superficial específica	34
2.4.3	Química de superfície	37
2.4.4	Análise termogravimétrica (TGA)	40
3	MATERIAL E MÉTODOS	41
3.1	Coleta e preparo do material precursor	41
3.2	Caracterização do material precursor	43
3.2.1	Densidade básica da madeira	43
3.2.2	Análise química	43
3.3	Processo de carbonização do material precursor	44
3.4	Preparação dos carvões ativados	44
3.4.1	Ativação física com CO ₂ (CA_CO ₂)	44
3.4.2	Ativações químicas (CA_ZnCl ₂ ; CA_NaCl; CA_CuSO ₄)	45
3.5	Caracterização dos carvões ativados (CAs)	45
3.5.1	Rendimento gravimétrico em carvão ativado	45
3.5.2	Análise elementar (CHNS-O)	46
3.5.3	Análise termogravimétrica (TGA)	46
3.5.4	Termogravimetria derivada (DTGA)	47
3.5.5	Análise de grupos funcionais (titulação potenciométrica)	47
3.5.6	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	49
3.5.7	Área superficial BET	49
3.5.8	Estimativa da área superficial com índice de Iodo	49
3.5.9	Estimativa da área superficial com azul de metileno	50
3.5.10	Área superficial BET estimada	50
3.5.11	Testes de adsorção	50
3.5.12	Cinética de adsorção	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	Caracterização do material precursor	53
4.1.1	Densidade básica de madeira	53

4.1.2	Composição química da madeira	53
4.1.3	Rendimento gravimétrico e cinzas	56
4.1.4	Análise Elementar CNHS-O	57
4.1.5	Análise termogravimétrica (TGA)	59
4.1.6	Grupos funcionais de superfície	66
4.1.7	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	67
4.1.8	Análise da área superficial.....	69
4.1.9	Isotermas de adsorção	71
4.1.9.1	Adsorção Azul de Metileno.....	72
4.1.9.2	Adsorção Fenol	75
4.1.9.3	Adsorção Cromo	78
4.1.10	Cinética de Adsorção	81
4.1.10.1	Azul de metileno.....	81
4.1.10.2	Cinética de Fenol.....	83
4.1.10.3	Cinética do Cromo	85
5	CONCLUSÕES.....	86
	REFERÊNCIAS.....	88

1 INTRODUÇÃO

As propriedades dos carvões ativados têm sido estudadas há séculos. Atualmente, os carvões ativados são usados em vários processos industriais como agentes de purificação, desintoxicação, desodorização, filtração, descoloração, como catalisador ou suporte de catalisador, dentre outras aplicações.

No Brasil, a produção de carvão ativado mostra-se ineficiente frente às demandas de vários setores, que precisam importar carvão ativado para atender o mercado. Para suprir as necessidades do mercado seria necessária a produção de carvão ativado com especificações que atendam às exigências dos segmentos consumidores. Os maiores produtores de carvão ativado no Brasil têm utilizado ossos de boi e endocarpo do coco-da-baía como material precursor e dizem ter dificuldades em encontrar matéria-prima em quantidade suficiente. Dessa forma, a avaliação de novos materiais precursores, com potencial para originar carvão ativado de qualidade é de interesse.

A *Tectona grandis* (teca) é uma espécie de madeira nobre, pertence à família das Lamiaceae, nativa da Ásia, introduzida no País no início do século XX. No Brasil, o estado do Mato Grosso na região Centro-Oeste possui a maior área plantada de teca, com mais de 64 mil hectares (FEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO ESTADO DE MATO GROSSO - FAMATO, 2013).

A maioria dos produtores de teca adota um manejo florestal com ciclo de 25 anos, porém, durante o ciclo, é necessário o uso de técnicas silviculturais, como a desrama e desbaste. As idades de desbaste mais usuais são de 4, 10 e 18 anos.

Como uma porção significativa das áreas plantadas não está próxima aos polos consumidores de biomassa, ocorre que, nos desbastes e no corte final são

aproveitados apenas o fuste de diâmetro igual ou superior a 15 cm, e o restante fica no campo como resíduo. Durante todo o ciclo de vida desta espécie, cerca de 60% da madeira produzida se torna resíduo e permanece no campo, gerando um volume em torno de 250 m³/ha de troncos finos, galhos e galhadas (Comunicação pessoal).

Assim, os resíduos de teca poderiam ser utilizados como matéria-prima na produção de carvões ativados. Com isso, além do aproveitamento dos resíduos haveria a produção de um material de valor econômico. Esse novo precursor supriria, ao menos em parte, a demanda por matéria-prima para a produção de carvão ativado no País.

Objetivou-se, neste trabalho, avaliar o potencial da utilização de resíduos da colheita dos plantios de teca como precursores de carvão ativado, dando, assim, uma finalidade econômica a um grande volume disponível de material que, na atualidade, não possui destinação adequada. Como objetivos específicos: (a) produção de carvões ativados, por meio de processos de ativação química com agentes químicos inovadores (NaCl e CuSO₄) e mais utilizados industrialmente (ZnCl₂) e física com CO₂; (b) caracterização dos materiais obtidos e (c) teste dos carvões ativados preparados como adsorventes de compostos orgânicos (azul de metileno e fenol) e íons metálicos (Cr⁺⁶).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 *Tectona grandis*

A *Tectona grandis* L.f., conhecida popularmente como teca, é uma espécie arbórea, pioneira, decídua, de grande porte e de copa circular. Anteriormente, era considerada pertencente à família Verbenaceae e atualmente, segundo a nova classificação APGII, reconhecida como espécie da família Lamiaceae (THE ANGIOSPERM PHYLOGENY GROUP - APG, 2003).

A teca adapta-se melhor em locais com precipitação pluviométrica entre 1.270 mm e 2.540 mm, com estação seca definida, temperatura mínima entre 13 e 17 °C e máxima entre 39 e 43 °C. Solos bem drenados e profundos, com pH entre 6,5 e 7,5 são características ideais para as exigências da planta (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO, 1959; KRISHNAPILLAY, 2000; LAMPRECHT, 1990; PANDEY; BROWN, 2000). Apresenta crescimento com ramificação simpodial, crescimento do caule por várias gemas consecutivas, desenvolve tronco retilíneo com altura superior a 25 m, apresenta normalmente baixo percentual de árvores bifurcadas e a formação de fustes longos e retos (TONINI et al., 2006).

Transcrito do livro “Silvicultura nos Trópicos” (LAMPRECHT, 1990), mais considerações e descrições sobre a espécie: a área de ocorrência natural da teca situa-se entre 10° e 25° N no subcontinente Índico e no Sudeste Asiático, especialmente na Índia, Burma, Tailândia, Laos, Camboja, Vietnam e Java. Na Malásia não ocorre naturalmente, sendo uma das regiões pioneiras em produção de florestas plantadas de teca. Sua dispersão vertical é de 0 a 700 m acima do nível do mar, em Burma até 1.000 m e na Índia até 1.300 m de altitude. Essa essência caducifólia atinge alturas entre 25 a 35 m, raramente acima de 45 m, e DAP de 1,00 m ou mais. As folhas de disposição oposta a verticilar em grupos

de três são coriáceas e possuem comprimentos de 30 cm a 60 cm e larguras entre 20 cm a 35 cm. Os limbos são largos-elípticos, glabros na face superior, bem como tomentosos e verruculosos na face inferior. Já durante a fase juvenil, as árvores são altamente sombreantes. A pequena flor branca dispõe-se em panículas de até 40 cm x 35 cm. Os frutos drupáceos de forma cilíndrica e de cor marrom possuem diâmetros de cerca de 1 cm; apresentam 4 valvas, mas apenas produzem geralmente entre uma a três sementes. Sua madeira possui o albarno estreito e claro, é bem distinto do cerne, de coloração marrom viva e brilhante. A densidade encontrada a 12% é em torno de $0,64 \text{ g cm}^{-3}$. O aroma da madeira recém abatida faz lembrar couro (LAMPRECHT, 1990).

Segundo Tonini, Costa e Scwengber (2009), trata-se de uma das espécies mais procuradas e valorizadas no mercado internacional de madeiras por sua alta durabilidade, boa estabilidade dimensional, resistência, pouco peso e as qualidades estéticas de sua madeira. Sua madeira é nobre, de excelente qualidade, valorizada pela beleza, resistência, durabilidade e fácil trabalhabilidade, não empena e pouco se contrai durante a secagem. É considerada como insuperável na construção naval, sendo adequada para todo o tipo de construções dentro e fora da água, bem como para interiores luxuosos e mobiliário de alto preço (ÂNGELO et al., 2009).

No mercado internacional, a madeira de teca é usada para a confecção de móveis finos, inclusive para jardins, esquadrias, pisos, bancadas para laboratório, moldes industriais, construção naval e decoração interior e exterior, bem como painéis de lâminas faqueadas e lambris (CRUZ, 2005).

Nativa das florestas tropicais, esta madeira é uma espécie de alta adaptabilidade com dispersão vertical. È cultivada desde o século XVIII, quando os britânicos demandavam grandes quantidades de madeira para construção naval. No sul da Ásia, a cultura de teca é tradicional, sendo a espécie cultivada em grande escala. Apesar de poder ser cultivada apenas em regiões tropicais, a

madeira de teca é muito procurada (principalmente) no continente europeu, onde o preço por metro cúbico supera o do próprio mogno (INSTITUTO DE PESQUISAS FLORESTAIS - IPEF, 2003).

Os povoamentos de teca são normalmente implantados a partir de mudas de raízes nuas, obtidas mediante propagação via sementes. O plantio é realizado no período chuvoso, que ocorre entre os meses de setembro e abril, com espaçamento de 3 m x 2 m entre plantas. O controle de ervas daninhas é uma operação necessária nas fases iniciais do desenvolvimento, pois as plantas são sensíveis à competição por umidade e nutrientes (PELISSARI; CALDEIRA; DRESCHER, 2013).

A densidade básica da madeira de *T. grandis* pode variar de 0,55 a 0,68 g cm⁻³. Recebe bem pregos e parafusos sem provocar-lhes corrosão e aceita colagem. Seu teor de sílica é variável (superior a 14%); apesar disso, permite serragem, aplainamento, desenrolamento e laminação de maneira satisfatória (MATRICARDI, 1989).

A teca vem sendo empregada em reflorestamentos homogêneos, em todo o mundo, sua madeira é reconhecida em todo mundo como madeira tropical dura e de alta qualidade, com preços estáveis e ascendentes no mercado nacional e internacional, com franca expansão em áreas cultivadas.

No Brasil, os primeiros plantios foram iniciados na década de 1960, no estado do Mato Grosso, e atualmente a teca tem conquistado espaço como espécie alternativa para a produção florestal do País (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS- ABRAF, 2012). Segundo Sampaio (1930), a primeira experiência de plantio de teca foi do engenheiro Edmundo Navarro de Andrade, no Horto Florestal de Rio Claro, SP que, no início do século 20, utilizou diversos tipos de madeira para a construção de ferrovias e no Jardim Botânico do Rio de Janeiro, RJ, indicando boas perspectivas para seu cultivo no País.

2.2 Carvão ativado

O uso do carvão como material adsorvente perde-se na história. Era comum a utilização de adsorventes como o carvão vegetal ou madeiras parcialmente desvolatilizadas ou queimadas. Eram já formas primitivas de carvão ativado sem que, contudo, lhes fosse atribuída essa denominação, sendo praticamente impossível determinar, com exatidão, quando é que o homem começou a utilizá-lo. Assim, em 1901, Raphael von Ostrejko, considerado o inventor do carvão ativado, patenteou dois métodos diferentes de produção (BANDEIRA, 2007).

O ponto de partida para o desenvolvimento da indústria do carvão ativado foi durante a primeira Guerra Mundial. O uso de agentes químicos despertou a necessidade de desenvolver filtros de carvão ativado para máscaras de gás, e também desenvolveu o seu uso no tratamento de água (BANDOSZ, 2006).

O carvão ativado é um material carbonáceo utilizado, de forma eficiente, em muitos processos de remediação ambiental na remoção de grande variedade de poluentes. Sua capacidade de adsorção é determinada por sua área superficial específica, por sua estrutura porosa interna e pela presença de grupos funcionais sobre a superfície (AVELAR et al., 2010; SOLEIMANI; KAGHAZCHI, 2008).

Segundo Yang (2003), a adsorção é um fenômeno que ocorre quando existe a interação entre um adsorvato e um adsorvente, seja em meio líquido ou gasoso e esta interação deve promover ligações físicas ou químicas.

Gases ou líquidos podem ser adsorvidos sobre uma fase sólida. O sólido é chamado de adsorvente e o gás ou o líquido é chamado de adsorvato (COELHO, 2006).

O carvão ativado pode apresentar diferentes características que irão variar de acordo com o material precursor, o agente de ativação e o

procedimento de preparação, que condicionam as propriedades do carvão ativado e, conseqüentemente, irão proporcionar afinidades a diversos adsorvatos.

De acordo com Kaustubha, Das e Biswas (2005), existem algumas vantagens relacionadas à adsorção com carvão ativado em relação a outros métodos que são: (1) ele pode remover os constituintes orgânicos, bem como os inorgânicos, mesmo em concentrações muito baixas, (2) é relativamente fácil e seguro de operar, (3) não forma lamas e (4) o adsorvente pode ser regenerado e utilizado novamente. Além disso, o processo é econômico porque requer baixo custo de capital.

O precursor pode ser de origem natural ou mesmo sintética, desde que tenha, em sua estrutura, uma grande quantidade de carbono, que lhe permita um bom rendimento. A escolha do processo de produção do carvão ativado é de grande importância, uma vez que o mesmo irá desenvolver a estrutura porosa.

A estrutura porosa do carvão, obtida após o processo de ativação, define as diferenças nas características de adsorção e é responsável pela área superficial do material (BRUM et al., 2008).

A estrutura porosa do carvão ativado é classificada pela dimensão e, de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), tem-se: macroporos ($d_i > 50$ nm), mesoporos ($2 < d_i < 50$ nm), microporos secundários ($0,8 < d_i < 2$ nm) e microporos primários ($d_i < 0,8$ nm).

Os microporos irão adsorver moléculas de pequenos tamanhos como a do iodo que tem diâmetro de 0,56 nm e são utilizados para adsorção de gases e vapores. Existem microporos tão pequenos que são inacessíveis até mesmo para a menor de todas as moléculas, o átomo de hélio, cujo diâmetro é de aproximadamente 0,23 nm (MACIAS-GARCÍA et al., 2004).

Já os mesoporos, de acordo com Moreno, Albuquerque Junior e Franco (2005), são indicados na adsorção de moléculas maiores como a do azul de metileno, que tem uma secção transversal de aproximadamente 0,8 nm, e estima-

se que o diâmetro mínimo necessário para adsorção dessa molécula seja de 1,3 nm, mas Nunes e Guerreiro (2011) discordam, e afirmam que a molécula de azul de metileno é adsorvido em microporos grandes (0,8-2,0 nm) e mesoporos (2,0-50 nm).

Os carvões ativados macroporosos, geralmente, são utilizados para transporte de moléculas e em aplicações em fases líquidas e são muito importantes para facilitar o acesso das moléculas do adsorvato para o interior da partícula (SOARES, 1998).

Os poros podem também ser classificados de acordo com a sua acessibilidade ao ambiente (Figura 1). Os poros que se comunicam com a superfície externa são denominados poros abertos, como (b), (c), (d), (e) e (f). Eles são acessíveis por moléculas ou íons nas redondezas. Alguns são abertos apenas em uma extremidade (b e f) e são descritos como poros cegos, ou seja, sem saída. Outros podem ser abertos nas duas extremidades (e), o que permite o fluxo de fluidos e o poro é classificado como poro de transporte (GREGG; SING, 1982). Poros classificados como fechados (a) são produto da evolução insuficiente de substâncias gasosas. Embora o poro fechado não esteja relacionado à adsorção e à permeabilidade de moléculas, ele tem influência nas propriedades mecânicas dos materiais sólidos (ZDRAVKOV et al., 2007).

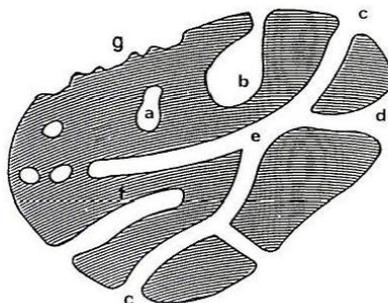


Figura 1 Esquema de classificação de poros, de acordo com a sua acessibilidade ao ambiente: a – poros fechados; b, f - poros abertos somente em uma extremidade; c, d, g - poros abertos; e – poro aberto nas duas extremidades

Fonte: Adaptado de International Union of Pure and Applied Chemistry -IUPAC (1994).

Para a sua comercialização podem ser vendidos na forma de grãos, fibras ou pó, de acordo com o tamanho e a forma dos poros e cada tipo tem uma aplicação específica (SRINIVASAKANNAN; ABU, 2004).

Para o tratamento de água, utiliza-se tanto carvão ativado granulado como em pó. Faz-se o uso de carvão ativado em pó quando a composição e concentração dos componentes da água variam sensivelmente de uma época para outra. A forma de empregá-lo é muito versátil. O carvão ativado adicionado à água forma uma suspensão, habitualmente em um tanque, onde o coagulante é acrescentado e, em seguida, é eliminado junto com outras substâncias por sedimentação ou filtração. Se as concentrações das impurezas da água se mantêm mais ou menos constantes e há necessidade de purificar a água durante todo o ano, é preferível o carvão granular. Para isso, se enche um leito fixo que se situa depois da filtração e antes da oxidação/desinfecção (REINOSO, 2004).

Segundo Cruz Junior (2010), o carvão ativado com grande número de microporos e área de superfície elevada (alta capacidade de adsorção) pode ser utilizado como catalisador para purificação de gás e no controle da poluição do

ar. Pode ser utilizado na remoção de vapores de mercúrio, a partir de uma mistura de gases, contendo H_2S , O_2 e umidade (VITOLLO; SEGGIANI, 2002), na remoção de compostos orgânicos voláteis (YATES et al., 2000) entre outros.

Já na adsorção em fase líquida, os poros de diferente tamanhos são importantes e são aplicados em diversos processos de purificação. Um dos mais relevantes tem sido no tratamento de águas residuais (DAIFULLAH; GIRGIS; GAD, 2003), de água potável (HEIJMAN; HOPMAN, 1999), na purificação de efluentes industriais (PINTAR, 2003), no tratamento de água do solo (EL-SHEIKH et al., 2004) e efluentes agrícolas – remoção herbicida (KIM et al., 2001), entre outros.

Atualmente, devido a fatores econômicos e ambientais, existe um grande interesse na utilização de resíduos agrícolas e florestais como material precursor na obtenção de carvão ativado.

2.3 Produção do carvão ativado

O processo de produção do CA envolve duas etapas principais: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação do material carbonizado (AVELAR et al., 2010).

A carbonização consiste no tratamento térmico do precursor em atmosfera inerte à temperatura superior a 300 °C. No final desta etapa permanecem apenas os elementos minerais e uma massa de carbono fixo com uma estrutura porosa rudimentar, consequência da eliminação de componentes voláteis e gases leves (CO , H_2 , CO_2 e CH_4), com uma área superficial normalmente de algumas dezenas de metros quadrados por grama que favorece a ativação posterior (BAÇAOUI et al., 1998; EL-SHEIKH et al., 2004; SOARES, 2001).

Na carbonização, alguns parâmetros irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado, que são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza do precursor.

A ativação, processo subsequente à pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, que resultarão em aumento significativo da porosidade e da área superficial específica do carvão. Na primeira fase, a superfície dos cristalitos elementares torna-se exposta à ação do agente de ativação, onde há a formação de novos poros. Na fase seguinte, ocorre o alargamento dos poros já existentes ou a formação de poros de maior tamanho devido à combustão completa das paredes existentes entre microporos adjacentes. Nesta etapa, ocorre um aumento no volume de meso e microporos (JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991).

Todo precursor carbonáceo possui em sua estrutura certo grau de porosidade e área superficial de 10 a 15 m^2g^{-1} , mas o processo de ativação aumenta o poder de adsorção pois proporciona o aumento dessa área (CLAUDINO, 2003). Deseja-se também com a ativação, de acordo com Soares (2001), o controle das características básicas do material como a distribuição de poros, área superficial específica e atividade química da superfície, de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica.

Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação física e química. Esses processos de ativação visam à obtenção de carvão com porosidade bem desenvolvida pela retirada de componentes como alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros (CLAUDINO, 2003).

2.3.1 Ativação física

A ativação física ocorre em duas etapas consecutivas: a primeira é a carbonização (pirólise) do material carbonáceo, a altas temperaturas (superior a 300 °C), em atmosfera inerte. A segunda etapa é a ativação térmica, em mesma temperatura ou em temperaturas superiores à pirólise (700 a 1000 °C), na presença de um gás oxidante como o vapor d'água, o dióxido de carbono ou ambos (GERGOVA et al., 1993; GIRGIS; EL-HENDAWI, 2002; GUO; ROCKSTRAW, 2006).

Esses gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 300 – 1000 °C (COUTO, 2009; GIRGIS; EL-HENDAWI, 2002; SOARES, 2001). É a etapa fundamental, na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão.

Segundo Schettino Junior (2004), a ativação física está relacionada com a remoção de átomos de carbono e, por consequência, decréscimo da massa do precursor, conhecido como "burn-off". Essa perda de massa aumenta com a temperatura e tempo de ativação. E a vantagem da ativação física é que não gera resíduos, pois os subprodutos da ativação física são gases como CO₂ e CO, em baixos teores.

2.3.2 Ativação química

No processo de ativação química, o material a ser ativado é impregnado com solução concentrada do agente ativante, antes ou após a pirólise. Usualmente, utilizam-se H₃PO₄, ZnCl₂, KOH, etc. como agentes ativadores. Esses agentes ativantes são aplicados em diferentes dosagens e proporção, que resultaram em diferentes características (GUO; ROCKSTRAW, 2006; RADHIKA; PALANIVELU, 2006).

Na impregnação antes da carbonização, ocorre a ação desidratante do agente ativante sobre o precursor ainda não carbonizado, causando a degradação da celulose, juntamente com outros componentes presentes e durante a carbonização acontece a desidratação que resulta na queima e aromatização do esqueleto do carvão com consequente formação da estrutura porosa (NAMASAVAYAM; SANGEETHA, 2008). Segundo Schettino Junior (2004), isso inibe a formação de betuminosos no interior dos poros. Já na impregnação após a carbonização ocorre a ação desidratante dos resíduos gerados na carbonização.

A ativação química pode alterar significativamente as características do carvão produzido, resultando em uma mudança na formação dos mesoporos e macroporos, sendo muito usada para a produção de carvões usados no tratamento de águas. Nesse sentido, a ativação com cloreto de zinco é a que se tem mostrado mais eficaz, sendo a substância mais usada industrialmente (GÜRSES et al., 2005).

Fernandes (2008) afirma que a ativação com $ZnCl_2$ gera mais espaços entre as camadas de carbono, resultando em mais microporosidade e maior área de superfície em comparação ao processo sem o agente químico. Uma das funções mais importantes do $ZnCl_2$ é causar ação eletrolítica chamada dilatação da estrutura molecular da celulose presente nos materiais carbonáceos.

No processo químico de ativação, utilizam-se temperaturas menores, se comparadas às do processo físico de ativação e, na maioria dos casos, obtém-se grande área superficial. Entretanto, o processo químico de ativação gera inúmeros resíduos, sendo o mais significativo gerado no processo de lavagem do material, portanto, tem maior impacto ambiental e é mais oneroso. Já no processo físico, as temperaturas utilizadas são maiores, porém, ocorre uma menor geração de resíduos. Assim, o impacto ambiental do processamento físico é menor (CONTRERAS et al., 2010; MACIÁ-AGULLÓ et al., 2004).

Devido às condições de carbonização, ativação e material de origem utilizado em sua produção, o carvão ativado terá diferentes características em sua estrutura, textura e propriedades superficiais. Assim produzindo diferentes valores de área superficial interna e externa, porosidade, e distribuição dos tamanhos dos poros que é uma das mais importantes propriedades que influenciam o processo de adsorção.

2.4 Caracterização de carvão ativado

Para a caracterização do carvão ativados algumas metodologias são utilizadas que facilitam a compreensão do seu potencial de adsorção e suas afinidades com as adsorvatos.

2.4.1 Adsorção

A adsorção é um dos processos mais utilizados para purificação de substâncias, remoção de cor, odor, impurezas e tratamentos de água. Pode ser afetada por alguns fatores como os tipos de estrutura dos poros, a superfície química, as propriedades do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio, a temperatura, o tempo de contato e a agitação entre outros (PENA; RIBEIRO; GRANDI, 1997; PIERANGELI et al., 2001; TOLEDO et al., 2011).

Quando o carvão ativado é colocado em contato com uma molécula, ocorre um acúmulo da molécula sobre a superfície do adsorvente, e há um decréscimo de sua concentração no meio, até se obter uma condição de equilíbrio.

Segundo Mucciaccito (2006), apesar da superfície e adsorção estarem interligadas, a superfície sozinha não é medida suficiente da capacidade adsorvente de um determinado carvão.

Na fase gasosa, a quantidade adsorvida de molécula, em equilíbrio dinâmico, é em função da pressão de equilíbrio do adsorvato e da temperatura. Esse equilíbrio é dinâmico, quando o número de moléculas que deixam a superfície por unidade de tempo é aproximadamente igual ao número de moléculas adsorvidas, e o número total de moléculas no estado adsorvido permanece constante (SMÍSEK; CERNÝ, 1970).

Esta interação entre o adsorvato e o adsorvente denominada de adsorção pode ser química, quando acontece o compartilhamento ou troca de elétrons entre eles, ou física (GUO; ROCKSTRAW, 2007).

Na adsorção química, ou quimissorção, ocorre o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, devido à transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido, normalmente covalentes. Formando apenas uma camada sobre a superfície do sólido, e o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. O processo é irreversível e há uma maior liberação de energia (ATKINS, 1999; MCBRIDE, 1994; MEZZARI, 2002). Na adsorção de corantes essa interação é a mais importante e, geralmente, tem se mostrado efetivo, principalmente para volumes de pequena escala (GUARATINI; ZANONI, 2000; NOROOZI et al., 2007).

Quando esta força de interação é fraca as moléculas aderem-se fisicamente sobre o adsorvente, neste caso, a natureza do adsorvente não é alterada (MUCCIACITO, 2006).

Na adsorção física, ou fisissorção, as interações existentes entre o adsorvato e o adsorvente são forças dispersivas, em que não há transferência e compartilhamento de elétrons. São interações fracas, mas de longo alcance. Trata-se de um fenômeno reversível, em que pode ocorrer a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas e o equilíbrio é atingido rapidamente

(ATKINS, 1999). Já Mezzari (2002), explica que a adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas.

Para avaliar a capacidade de diferentes carvões ativados para adsorver uma determinada molécula, é necessário o estudo do processo de adsorção. As isotermas de adsorção e as cinéticas de adsorção são duas ferramentas utilizadas para essa avaliação que permite conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade que se alcança, o que permite avaliar a adsorção.

2.4.1.1 Isoterma de adsorção

Se durante a adsorção, a temperatura é mantida constante e apenas a pressão ou concentração variam, a quantidade adsorvida na pressão de equilíbrio é conhecida como isoterma de adsorção.

As isotermas de adsorção são muito utilizadas para obter informações sobre o processo de adsorção em estado de equilíbrio, do adsorvato e do adsorvente, e em particular, para avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado. Para adsorção em soluções aquosas diluídas, existem várias equações empíricas e respectivas isotermas de adsorção (CAMBUI, 2009). As isotermas mais utilizadas são as de Langmuir e Freundlich.

A isoterma de Langmuir foi proposta para descrever a adsorção de gases em sólidos e considera a formação de uma monocamada de adsorvato sobre a superfície do sólido; o processo de adsorção ocorre em sítios localizados, sem

nenhuma interação entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente possui uma superfície com sítios idênticos e energeticamente equivalentes (LANGMUIR, 1918; SALLEH et al., 2011).

A isoterma de Langmuir é expressa pela Equação 1:

$$Q_{eq} = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} + \epsilon_i \quad (1)$$

Em que:

C_{eq} : é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1});

Q_{eq} : é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

K_L : é a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1});

ϵ_i : erro padrão

q_m : é a capacidade teórica de saturação da superfície em monocamada (mg g^{-1}).

As constantes q_m e K_L são características da equação de Langmuir, ambas constantes, podem ser obtidas por métodos de ajuste lineares (Equação 2) não lineares (Equação 1).

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_{eq} + \epsilon_i \quad (2)$$

Construindo-se o gráfico de C_{eq}/Q_{eq} versus C_{eq} é possível obter o valor de $1/q_m$ pela inclinação da reta e $1/q_m K_L$ pode ser obtido pelo intercepto da reta com o eixo y do gráfico. As constantes de Langmuir K_L e q_m e o coeficiente de determinação para esse modelo podem ser determinados pela equação linearizada. Porém, com o desenvolvimento de métodos de ajuste não lineares,

aliados ao acesso fácil aos recursos de informática, têm-se utilizado os ajustes não lineares para a determinação dos parâmetros q_m e K_L . Os valores obtidos pelos métodos não lineares são mais fiéis ao modelo, quando comparados aos dados obtidos pelo método da linearização, sendo preferencialmente adotado (BORGES, 2014).

Outra característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser explicada em termos do parâmetro K_L , denominado fator de separação, que possibilita avaliar a forma da isoterma: isoterma reversível ($K_L=0$); favorável ($0 < K_L < 1$); linear ($K_L = 1$); desfavorável ($K_L > 1$). K_L indica a eficiência do adsorvente sob estudo (KADIRVELU; THAMARAISELVI; NAMASIVAYAM, 2001).

A isoterma de adsorção, segundo o modelo de Langmuir, tem sido aplicada em processos reais de adsorção. A teoria envolvida neste modelo considera que a adsorção ocorre em sítios homogêneos no adsorvente e, ainda, que apenas uma molécula é capaz de ocupar um determinado sítio, formando uma monocamada (PINTO; SILVA; SARAIVA, 2012).

A isoterma de Herbert Max Finley Freundlich é um modelo empírico que considera a adsorção em várias camadas sobre superfícies heterogêneas, no qual os sítios de adsorção não são iguais (BORGES, 2014). A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logarithmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir (FREUNDLICH, 1906; MAHMOODI et al., 2011).

Em seus estudos, Freundlich encontrou que a quantidade de soluto adsorvida aumentava exponencialmente com o valor da concentração do soluto na solução em equilíbrio, C_{eq} , por um fator $1/n$, para temperaturas constantes (BORGES, 2014). Essa isoterma empírica pode ser aplicada satisfatoriamente para sistemas não ideais, que envolvem sítios de adsorção heterogêneos, podendo ser expressa pela Equação 3.

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} + \epsilon_i \quad (3)$$

Em que:

C_{eq} e Q_{eq} são a concentração do adsorvato na fase líquida e sólida, respectivamente, e K_F e n , os coeficientes de Freundlich. Os parâmetros do modelo de Freundlich podem ser determinados por métodos de ajustes não lineares ou pela Equação 4, que é convenientemente utilizada em sua forma logarítmica (BORGES, 2014). Os parâmetros de Freundlich encontrados pelos métodos não lineares são mais fiéis ao modelo.

$$\log Q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} + \epsilon_i \quad (4)$$

Segundo Borges (2014), os valores de q_m e K_F permitem avaliar a capacidade de adsorção, mostrando a capacidade do carvão ativado em reter determinado soluto, o que possibilita a estimativa da extensão de seu movimento na fase líquida. Estes coeficientes podem ser entendidos como uma medida da distribuição de equilíbrio entre a fase sólida e a líquida. Assim sendo, quanto maior a capacidade adsorptiva do material, maior serão os valores de q_m e K_F para os respectivos modelos de Langmuir e Freundlich.

2.4.1.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Essa velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade e etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e

da solução (pH, temperatura e concentração). É utilizada para a determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção.

É de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois assim podemos determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção (SCHIMMEL, 2008).

De acordo com Salleh et al. (2011), a dinâmica da adsorção pode ser estudada pela cinética de adsorção em termos da ordem da constante de velocidade. Dessa forma, explica a rapidez com que a reação química ocorre, além de fornecer informações sobre os fatores que afetam a taxa de velocidade dessa reação. Essa taxa de adsorção é um fator importante para a escolha do material que possa ser mais bem usado como adsorvente, pois busca-se uma grande capacidade e rápida taxa de adsorção.

2.4.2 Área superficial específica

Schettino Junior (2004), afirma que uma descoberta importante no estudo da adsorção é a medida e a compreensão de área superficial interna de um sólido poroso. Mas essas compreensões são motivos de muitas discussões e debates por não haver um método padrão de determinação dessa área superficial.

Como um exemplo desta dificuldade, um dos fatores que podem interferir na medida da área superficial é a escolha do adsorvato. Se porventura, o tamanho da molécula de adsorvato usada for grande, logicamente os espaços menores serão excluídos do processo, o que leva a um decréscimo na adsorção. A Figura 2 esboça a influência do tamanho do adsorvato na determinação da área superficial interna (SCHETTINO JUNIOR, 2004).

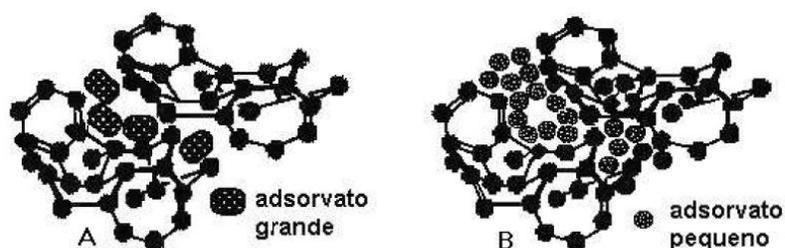


Figura 2 Modelo de preenchimento dos elementos de volume do carbono poroso para ilustrar o problema de definição da área superficial. (A) Adsorção de poucas moléculas grandes. (B) Adsorção de muitas moléculas pequenas

Fonte: (PATRICK, 1995 apud SCHETTINO JUNIOR, 2004).

Segundo Lászlo (2005), um carvão eficaz deve ter uma área de superfície grande com o tamanho apropriado do poro para prender a espécie desejada e uma carga de superfície oposta àquela do adsorvato. Por exemplo, carvões com tamanho pequeno do poro não prenderão moléculas grandes do adsorvato e aqueles com poros grandes não podem prender moléculas pequenas. A carga elétrica dos grupos da superfície podem também aumentar ou impedir a adsorção das moléculas alvo da superfície do carvão. Se o adsorvato tiver a mesma carga eletrostática que a da superfície do carvão, ocorrerá repulsão, impedindo dessa forma o processo de adsorção. Entretanto, a adsorção de tais moléculas será realçada se a superfície do carvão e o adsorvato possuírem cargas opostas. Assim, o comportamento de adsorção do carvão ativado não pode ser interpretado levando-se em consideração somente a área de superfície. Os carvões que têm áreas de superfície iguais, mas que são preparados por métodos diferentes ou por tratamentos diferentes de ativação mostram diferentes capacidades de adsorção.

Assim, um dos meios mais comuns na determinação da área superficial específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato, necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um

adsorvente. Os adsorvatos normalmente usados para esse fim são gases. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor, em um sistema fechado, à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim, um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvido pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies (COUTINHO; BARBIERI; PAVANI, 2000).

Um dos métodos preferidos para determinar a área superficial de um sólido poroso é através da equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET), criado em 1938, que fornece a cobertura de uma monocamada de gás, à mesma temperatura de liquefação deste gás. Vários adsorvatos são usados nestas medidas de área superficial, sendo o mais comum, o nitrogênio (N_2) a 77K. Entretanto, o nitrogênio não permite uma resposta mais confiável do que qualquer outro adsorvato, vapor água, dióxido carbono, argônio, etc. O fato de ser mais usado é pela facilidade com a qual a isoterma completa é determinada (LE PAGE; COSYNS; COURTY, 1987; SCHETTINO JUNIOR, 2004; SUZUKY, 1990).

A área superficial específica do CA é um dos parâmetros mais importantes na determinação de sua capacidade adsorvativa. Normalmente, quanto maior seu valor, maior será a adsorção (SAI; KRISHNAIAH, 2005).

2.4.3 Química de superfície

As características de adsorção dos CA dependem principalmente de sua área superficial específica, da distribuição dos tamanhos e volume dos poros, mas também é altamente influenciado por sua estrutura química de superfície (CLAUDINO, 2003; SMÍSEK; CERNÝ, 1970). E esta, por sua vez, é dependente da existência de grupos funcionais orgânicos com oxigênio sobre sua superfície. Tais grupos são de natureza ácida ou básica e determinam o caráter ácido-base do CA. Eles aparecem como grupos funcionais orgânicos tais como: ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, carbonilas, aldeídos, éteres, aminas, nitrocompostos, fosfatos, etc.

Os principais grupos ácidos são: carboxílicos (-COOH), lactônicos (-C=O) e fenólicos (-OH), enquanto que os grupos básicos podem ser cromeno e pirona (GUILARDUCI et al., 2006; JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991). De acordo com Kim et al. (2005), a presença de grupos ácidos na superfície do CA confere propriedades de trocadores catiônicos, enquanto que carvões ativados, que apresentam baixo conteúdo de oxigênio, têm propriedades básicas e são trocadores aniônicos.

Segundo Snoeyink e Weber (1967), o carvão ativado é basicamente constituído por uma base gráfica em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais e componentes inorgânicos responsáveis pelas cinzas, todos eles com um papel relevante nos processos de adsorção.

Os grupos funcionais formam-se durante os diferentes métodos de ativação, por interação dos radicais livres da superfície do carvão com agentes oxidantes seco e úmido (SMÍSEK; CERNÝ, 1970). Os agentes oxidantes secos são decorrentes da ativação física e os úmidos da ativação química.

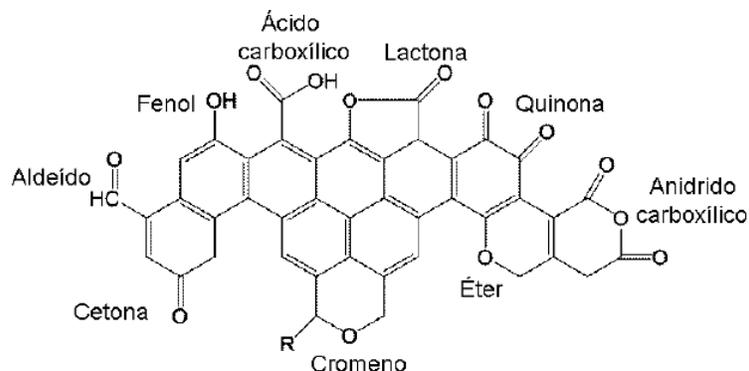


Figura 3 Principais grupos superficiais de oxigênio presentes na superfície dos carvões ativados

Fonte: (SMÍSEK; CERNÝ, 1970).

A química da superfície do carvão ativado afeta fortemente sua capacidade de adsorção (SHAFEEYAN et al., 2010) pois esses grupos funcionais (Figura 3) fazem com que a superfície do carvão se torne quimicamente reativa, afetando as propriedades adsorventes, especialmente para moléculas de caráter polar. O carvão ativado é considerado, em princípio, como hidrofóbico, pela sua pouca afinidade com a água, o que é uma característica importante em aplicações como a adsorção de gases em presença de umidade, ou de espécies em solução aquosa. No entanto, a presença de grupos funcionais na superfície do carvão ativado possibilita que esse possa igualmente interagir com a água, tornando a sua superfície mais hidrofílica (BANDEIRA, 2007).

As características químicas dos carvões ativados são definidas pela heterogeneidade química dos grupos superficiais, que está relacionada com a presença de heteroátomos, ou seja, os demais átomos presentes na estrutura de carbono, tais como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e fósforo. O tipo e a quantidade desses elementos são derivados a partir da natureza do material

precursor ou introduzidos durante o processo de ativação (EL-SAYED; BANDOSZ, 2004; EL-SHEIKH et al., 2004).

As características químicas ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. De outro lado, as funções como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão (RAMÓN et al., 1999).

Geralmente, os grupos carboxílicos são encontrados em maior quantidade, em comparação com os grupos hidroxila, fenólicos e grupos lactonas. Esses dois últimos grupos são considerados relativamente fracos e se dissociam em valores de pH mais elevados que os grupos carboxílicos, e esse adsorve bem quando o pH da solução encontra-se situado na faixa ácida (LIU et al., 2007).

Todos esses grupos funcionais atribuem ao carvão ativado um caráter anfotérico, já que esse pode se comportar como ácido ou como base (LASZLO; SZÚCS, 2001; REINOSO, 2004).

O fator determinante que fará com que um carvão seja globalmente ácido ou básico dependerá tanto da concentração destes grupos, como da força como ácido ou base dos mesmos. De acordo com Bandeira (2007), de forma intuitiva, poder-se-á deduzir que um carvão de tipo básico seja preferível para a adsorção de compostos ácidos e que um carvão ácido seja mais adequado para adsorver compostos de caráter básico.

A maior presença de grupos ácidos proporciona um caráter mais hidrofílico ao CA, facilitando a interação desses com adsorvatos dissolvidos em meio aquoso. Geralmente, carvões com elevado teor de grupos ácidos têm pH bastante baixo (AYGÜN; YENISOY-KARAKAS; DUMAN, 2003).

A forma mais utilizada para determinar a quantidade e a natureza dos grupos da superfície de materiais adsorvedores, especialmente os carvões

ativados, é através do método de Boehm (BECK et al., 2002; BOEHM, 1994, 2002; ZHAO et al., 2005).

O método de Boehm é uma técnica na qual se coloca uma massa conhecida do adsorvente em contato com um volume da base correspondente e sua posterior titulação com ácido clorídrico ou hidróxido de sódio. É possível detectar os grupos funcionais: ácido carboxílico, grupos lactônicos e grupos fenólicos (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

Os grupos carboxílicos são neutralizados por bicarbonato de sódio (NaHCO_3); o carbonato de sódio (Na_2CO_3) neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos; NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, enquanto que os grupos básicos são neutralizados por HCl (GUILARDUCI et al., 2006).

2.4.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria (TGA) ou análise termogravimétrica fornece informações acerca da composição e estabilidade térmica. É uma técnica de análise térmica basicamente quantitativa, utilizada para medir variações de massa sofridas pela amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação), em função da temperatura ou do tempo (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

As características da degradação térmica de materiais lignocelulósicos são profundamente influenciadas pela composição química desses materiais (celulose, hemiceluloses e lignina) (ANTAL; VARHEGY, 1995) e as curvas de TG proporcionam uma compreensão semiquantitativa dos processos de degradação térmica que ocorrem durante a conversão termoquímica indicado por várias atmosferas (GONZÁLEZ et al., 2009).

Ao todo foram confeccionados 6 discos de cada amostra, posteriormente esses discos foram cortados ao meio, obtendo-se 12 meios discos de cada amostra (Figura 4B).

Desses meios discos, 4 de cada amostra foram utilizados para a análise de densidade da madeira (Figura 4C). O restante constituiu uma única amostra utilizada para a produção do carvão ativado, análises químicas, análises termogravimétricas, espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar.

A Figura 5 apresenta um diagrama esquemático das etapas do trabalho experimental.

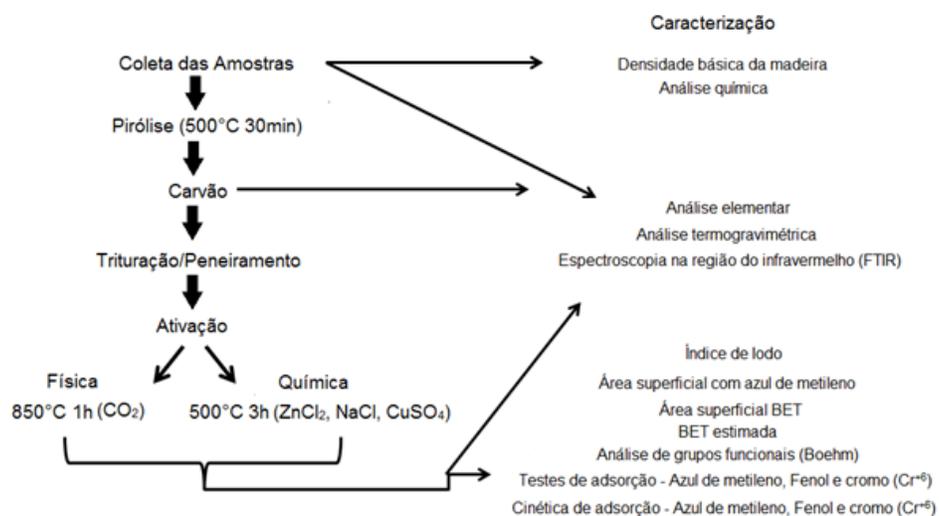


Figura 5 Diagrama das etapas do trabalho experimental

3.2 Caracterização do material precursor

Com as amostras confeccionadas estas foram caracterizadas.

3.2.1 Densidade básica da madeira

A densidade básica da madeira foi realizada de acordo com o método descrito na norma NBR 11941 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS- ABNT, 2003a).

3.2.2 Análise química

As peças (meios discos) foram, primeiramente, descascadas para a realização das análises químicas. Após, foram retiradas maravalhas dos meios discos, com o auxílio de uma plaina, passando pela medula. As maravalhas obtidas dos meios discos foram, então, misturadas para gerar uma amostra composta.

As análises químicas para quantificação da lignina, holocelulose, componentes secundários totais (extrativos) e constituintes inorgânicos (cinzas) das amostras foram realizadas de acordo com as normas descritas na Tabela 1.

Tabela 1 Normas utilizadas para análise química da madeira

Ensaio químico	Normas
Extrativos totais	NBR 14853 (ABNT, 2010)
Lignina insolúvel	Gomide e Demuner (1986)
Lignina solúvel	Goldschmidt(1971)
Minerais (cinzas)	NBR 13999 (ABNT, 2003b)
Holocelulose	Browning (1981)

3.3 Processo de carbonização do material precursor

As amostras (meio disco) foram pirolisadas em forno tipo mufla, adaptado para essa atividade, no Laboratório de Bioenergia do DCF/UFLA. Foi utilizada taxa de aquecimento de $100\text{ }^{\circ}\text{C h}^{-1}$, temperatura inicial de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e temperatura final de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, com permanência nessa temperatura por 30 minutos. O resfriamento ocorreu de forma natural e gradativa. Após a carbonização, os meios discos foram triturados manualmente, peneirado e selecionado o material que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retido na peneira de 60 mesh. O material obtido foi utilizado na preparação dos carvões ativados e análises posteriores.

3.4 Preparação dos carvões ativados

As ativações foram realizadas no Laboratório de Química Inorgânica do Departamento de Química (DQI) da UFLA.

Foram realizadas quatro diferentes ativações para as amostras de teca; uma ativação física e três ativações químicas.

3.4.1 Ativação física com CO_2 (CA_ CO_2)

No preparo do carvão ativado fisicamente, o material carbonizado foi ativado com dióxido de carbono (CO_2), sendo o processo de ativação realizado à temperatura de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e tempo de residência de 1 hora. O processo foi realizado em forno elétrico do tipo cilíndrico, utilizando-se CO_2 com fluxo de 150 mL min^{-1} .

3.4.2 Ativações químicas (CA_ZnCl₂; CA_NaCl; CA_CuSO₄)

Foram realizados três tipos de ativação química variando-se o agente de ativação: cloreto de zinco (ZnCl₂), cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de cobre (CuSO₄). Os procedimentos e condições para as ativações foram os mesmos para todos os carvões preparados.

O material já carbonizado foi impregnado com o agente ativante (ZnCl₂, NaCl ou CuSO₄) na proporção de 1:1, em massa. Em seguida, foi seco em estufa, a 103 ± 2 °C, por 24 horas. Posteriormente, esse material foi submetido a aquecimento programado de 10 °C min⁻¹ até 500 °C, permanecendo nessa temperatura por 3 horas, sob atmosfera de N₂ (100 mL min⁻¹) em forno elétrico do tipo cilíndrico.

Após a ativação, o material foi lavado com solução de ácido clorídrico 2 mol L⁻¹ por uma hora, a quente. Em seguida, lavado com água destilada até pH neutro e depois seco em estufa, a 103 ± 2°C por 24 horas.

3.5 Caracterização dos carvões ativados (CAs)

Os carvões ativados foram caracterizados conforme a seguir.

3.5.1 Rendimento gravimétrico em carvão ativado

O rendimento da carbonização e dos carvões ativados preparados foi calculado pela Equação 5.

$$X(\%) = \frac{m}{m_0} * 100 \quad (5)$$

Em que, para a carbonização: X = rendimento da carbonização (%), m = massa final (g) do carvão vegetal e m_0 = massa (g) de amostra do precursor *in natura* e, para o carvão ativado: X = rendimento em carvão ativado (%), m = massa final (g) do carvão ativado e m_0 = massa (g) da amostra do precursor carbonizado.

3.5.2 Análise elementar(CHNS-O)

A análise elementar do precursor *in natura*, do material carbonizado e dos carvões ativados foram realizadas em um analisador elementar, modelo VARIO MICROCUBE ELEMENTAR. Foram determinados os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, além do teor de oxigênio (por diferença).

Foram utilizados 2 mg da fração, que passou pela peneira de 200 mesh e ficou retida na peneira de 270 mesh. Esse material foi acondicionado em cápsula de estanho e completamente incinerado a 1200 °C. O teor de oxigênio foi obtido por diferença, conforme a Equação 6:

$$O (\%) = 100 - C (\%) - H (\%) - N (\%) - S (\%) - Cz \quad (6)$$

Em que:

O = teor de oxigênio; C = teor de carbono; H = teor de hidrogênio; N = teor de nitrogênio; S = teor de enxofre; Cz = teor de cinzas.

3.5.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas de perda de massa, em função da temperatura das amostras (precursor *in natura*, material carbonizado e carvões

ativados preparados) foram realizadas, utilizando-se o analisador termomecânico DTG-60AH, marca Shimadzu Co.

Aproximadamente 4 mg de amostra com granulometria abaixo de 270 mesh foram aquecidos até 1000 °C, partindo-se da temperatura ambiente, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹.

3.5.4 Termogravimetria derivada (DTGA)

A partir das curvas termogravimétricas calculou-se a primeira derivada das mesmas como forma de identificar os pontos onde ocorreram os picos das perdas de massa.

A termogravimetria derivada (DTGA) é a representação matemática da derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura e permite definir com maior precisão os inícios e finais dos eventos térmicos e verificar a presença de eventos simultâneos.

3.5.5 Análise de grupos funcionais (titulação potenciométrica)

Foi realizada análise de grupos funcionais de superfície, de acordo com a metodologia de Boehm (BOEHM, 1994). A análise foi realizada em um titulador potenciométrico Metrohm modelo Titrando 888, na Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ), no Departamento de Química (DQI) da UFLA.

O método de Boehm consiste na titulação da amostra com diferentes reagentes para caracterizar os oxigênios quimiossorvidos na superfície do carvão ativado, como grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas (BOEHM, 1994).

Estes grupos reagem com diferentes bases em uma típica reação de neutralização: ácidos carboxílicos podem ser neutralizados pela reação com

bicarbonato de sódio (NaHCO_3); ácidos carboxílicos e lactonas são neutralizados com carbonato de sódio (Na_2CO_3) e todos estes grupos mais os fenóis podem ser neutralizados por hidróxido de sódio (NaOH) (BUENO; CARVALHO, 2007; GUILARDUCI et al., 2006; SCHNEIDER et al., 2005; ZHAO et al., 2005;).

Foram pesados, aproximadamente, 0,25 g de carvão ativado e colocados sob agitação, durante 24 horas, com 10 mL de NaHCO_3 0,05 mol L^{-1} . O mesmo processo foi realizado utilizando-se os reagentes Na_2CO_3 e NaOH (0,05 mol L^{-1}). Após esse período, os carvões foram filtrados em papel de filtro (80 g m^{-2} de gramatura, 205 μm de espessura, 14 μm de poros) e uma alíquota de 5 mL foi retirada de cada frasco. Nas alíquotas contendo NaOH e NaHCO_3 , foram adicionados 10 mL de HCl 0,05 mol L^{-1} e nas alíquotas contendo Na_2CO_3 foram adicionados 15 mL de HCl 0,05 mol L^{-1} . Após a adição dos reagentes, as amostras foram deixadas durante duas horas sob fluxo de N_2 para a remoção de gases que podem interferir no pH das amostras (Figura 6). Após as duas horas, realizou-se a titulação, em um titulador automático, com soluções padronizadas de NaOH e HCl 0,05 mol L^{-1} . A partir destes dados, pôde-se calcular o número de sítios de caráter ácido (GOERTZEN et al., 2010; OICKLE et al., 2010 apud BORGES, 2014).



Figura 6 Titulador potenciométrico e sistema de degaseificação

3.5.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os materiais foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em equipamento IRAffinity da Shimadzu, com a faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas de KBr.

3.5.7 Área superficial BET

A área superficial e a distribuição de tamanho dos poros dos materiais foram obtidas por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K, pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller), em equipamento Autosorb-1, da Quantachrome, no Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de São Carlos. As amostras foram, inicialmente, tratadas a 250 °C, sob fluxo de nitrogênio por 12 horas. A área superficial específica foi calculada pelo método BET e a distribuição de tamanho de poros foi calculada pelo método DFT (Teoria de funcional densidade).

3.5.8 Estimativa da área superficial com índice de Iodo

O índice de iodo foi realizado segundo o método descrito no Standard Test Method - D 4607-94 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2011). O índice de iodo é definido como a quantidade (mg) de substância adsorvida por grama de adsorvente.

3.5.9 Estimativa da área superficial com azul de metileno

Outra forma de se estimar a área superficial do CA é por meio de moléculas modelo, o azul de metileno (AM). A molécula do corante catiônico azul de metileno é empregada como adsorvato, em testes de adsorção em fase líquida. Com a área superficial do AM e da quantidade do corante adsorvido é possível estimar a área do CA (Equação 7).

$$S_{AM} = 1000 \cdot S_{AM^{\circ}} \cdot q_m \quad (7)$$

Em que:

S_{AM} = área do CA acessível ao azul de metileno; $S_{AM^{\circ}}$ = área superficial do AM ($1,93 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$); e q_m = capacidade máxima de adsorção de AM no CA (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005).

3.5.10 Área superficial BET estimada

A área superficial BET estimada foi determinada utilizando-se as áreas encontradas nos métodos de Azul de Metileno e Índice de Iodo, com o auxílio de regressão múltipla, conforme descrito por Nunes e Guerreiro (2011). Para a determinação da área BET estimada foi utilizado o software Structural Characterization of Activated Carbon by Methylene Blue and Iodine Numbers.

3.5.11 Testes de adsorção

Nos testes para avaliar a capacidade de adsorção dos carvões ativados foram testados os compostos orgânicos (azul de metileno e fenol) e íon metálico (Cr^{+6}), que representam uma variada classe de poluentes encontrados em efluentes aquáticos.

As isotermas de adsorção foram obtidas empregando-se 10 mg de adsorvente e 10 mL das soluções de diferentes concentrações de adsorvato (25 a 100 mg L⁻¹), os quais foram mantidos sob agitação de 100 rpm, durante 24 horas, à temperatura ambiente (25 ± 2°C). Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente foi monitorada por UV-visível, equipamento Biosystems (modelo SP-2000 UV) nos comprimentos de ondas: azul de metileno λ = 665 nm, Cr⁺⁶ λ = 430 nm e fenol λ = 270 nm.

Foram preparadas curvas de calibração com soluções de concentrações variando de 0-1000 mg L⁻¹, para o azul de metileno, o fenol e o Cr⁺⁶. As soluções de Cr⁺⁶ foram preparadas a partir da dissolução do sal de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇). A quantidade de adsorvato que foi adsorvida, por unidade de massa de adsorvente, foi calculada pela Equação 8:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (8)$$

Em que:

C₀ (mg L⁻¹) = concentração inicial; C_{eq} (mg L⁻¹) = concentração no equilíbrio; V (L) = volume de adsorvato; em (g) = massa da material adsorvente.

Os dados das isotermas de equilíbrio foram ajustados, segundo os modelos não lineares de Langmuir e Freundlich.

3.5.12 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi realizada utilizando-se, como adsorvatos: azul de metileno (AM), fenol e Cr⁺⁶. Utilizou-se 10 mg dos carvões ativados e 10 mL de soluções de azul de metileno, fenol e Cr⁺⁶, na concentração de 50 mg L⁻¹. Em intervalos de tempo predeterminados, alíquotas das soluções foram retiradas e

suas concentrações determinadas. Utilizou-se um aparelho UV-visível (Biosystems, modelo SP-2000 UV) para a determinação das concentrações de azul de metileno ($\lambda = 665$ nm), fenol ($\lambda = 270$ nm) e Cr^{+6} ($\lambda = 430$ nm). O estudo da cinética de adsorção foi feito para a determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do material precursor

O material precursor apresentou as seguintes características a seguir.

4.1.1 Densidade básica de madeira

A densidade básica da madeira dos resíduos de teca foi de $0,539 \text{ g cm}^{-3}$ com 5,2% de coeficiente de variação. No estudo de Pinto (2007) foi encontrado um valor de $0,53 \text{ g cm}^{-3}$, $0,55 \text{ g cm}^{-3}$ e $0,66 \text{ g cm}^{-3}$ nas idades de 5, 10 e 30 respectivamente, para a madeira do fuste na altura de 1,30 m.

Segundo Brito e Barrichelo (1977), madeiras mais densas resultam em um carvão mais denso. Para um mesmo volume de matéria-prima, a madeira mais densa resulta num maior rendimento volumétrico de carbonização, isso porque quanto maior for a densidade da madeira, obviamente, maior será a quantidade de matéria-seca por unidade de volume. Mas com relação ao rendimento gravimétrico, carbono fixo, voláteis e cinzas, a densidade básica não apresenta correlação.

4.1.2 Composição química da madeira

A análise química dos constituintes orgânicos e inorgânicos do material precursor está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 Análise química do material precursor

Constituinte	Teor (%)
Lignina insolúvel	26,27
Lignina solúvel	2,60
Lignina total	28,87
Holocelulose	64,12
Extrativos	6,02
Cinzas (inorgânicos)	0,99
Total	100

O teor de lignina total dos resíduos de teca foi inferior ao encontrado por Pinto (2007) para a madeira de teca coletada a 1,3 m de altura no fuste, nas idades de 5, 10 e 30 anos, em que obteve uma média de 32,52%. Tal diferença pode ser devido ao local de crescimento desses indivíduos ou devido ao local, no indivíduo de onde esse material foi coletado.

De acordo com Bagby et al. (1971), o teor de lignina em folhosas pode variar entre 18-25%, inferior às coníferas (25-35%) e superior às não lenhosas (11-27%). Sabe-se que, quanto maior o teor de lignina, maior será o rendimento em carvão ativado. Isso ocorre porque a estrutura da lignina é bastante complexa, tornando-a mais resistente à decomposição térmica, quando comparada à celulose e hemiceluloses (BRITO; BARRICHELO, 1977). Collet (1955) constatou em seu estudo utilizando uma série de madeiras, que a quantidade de carbono fixo, fornecida por unidade de madeira enfiada, é função da porcentagem de lignina da madeira. Afirma o autor ainda que o teor de celulose da madeira não tem relação definida com a quantidade de carbono fixo obtida.

O material precursor apresentou uma característica favorável à produção de carvão ativado que foi o baixo teor de cinzas (0,99%). Os altos teores de cinzas geram carvões com baixas capacidades adsorptivas. Isso porque as cinzas vão se acumulando no material e não participam dos processos de adsorção,

bloqueando a porosidade da matriz carbônica e apenas adsorvem água devido ao seu caráter hidrofílico, interferindo no comportamento adsorptivo dos CAs (AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000).

As cinzas são, principalmente, óxidos inorgânicos e, em menor quantidade, fosfatos, sulfatos, cloretos, carbonatos e silicatos de K, Na, Ca, Mg, Fe e Al, solúveis em água e em ácidos inorgânicos diluídos (JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991). No carvão ativado, o teor de cinzas pode ser baixo (0,1 – 1%) ou alcançar valores acima de 20% (SMÍSEK; CERNÝ, 1970) dependendo do material precursor e do processo de ativação. Para eliminar a interferência das cinzas, podem ser utilizados pré-tratamentos simples como lavagem com água deionizada ou com soluções de ácidos inorgânicos. A eliminação das cinzas aumenta o caráter hidrofóbico do CA e sua capacidade de adsorção (MORENO-CASTILLA, 2004; TOLEDO et al., 2005).

Cruz Junior (2010) obteve carvão da biomassa residual de cupuaçu, de castanha e de açaí que apresentaram 6,8%, 3,1% e 5,9% de cinzas, respectivamente. Segundo o autor, as cinzas do ouriço da castanha estão próximas aos valores médios encontrados nos carvões vegetais obtidos a partir de outros produtos residuais, pois um bom carvão não deve exceder a 3% - 4% de cinzas e nem mais que 8% de umidade (BARROS, 2006).

Observa-se um alto teor de extrativos para a espécie, quando comparada a outras folhosas. Jankowsky e Galvão (1979) determinaram os extrativos da conífera *Araucaria angustifolia* (pinho) com 3,79% e das folhosas *Swietenia macrophylla* (mogno) 7,03% e *Eucalyptus citriodora* 4,22%.

De acordo com Oparina et al. (1971), a presença de um alto teor de substâncias de natureza aromática tais como extrativos e lignina, dá como consequência um carvão com maior densidade e mais resistente, em termos de propriedades físico-mecânicas.

4.1.3 Rendimento gravimétrico e cinzas

Os rendimentos percentuais obtidos no preparo dos carvões ativados do resíduo da teca são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 Rendimento gravimétrico da carbonização e ativação e teor de cinzas

	Material	Rendimento (%)	Cinzas (%)
Ativação*	CO ₂	71,10	2,22
	ZnCl ₂	72,56	0,70
	NaCl	90,31	0,73
	CuSO ₄	67,24	16,70
	Carbonização	33,81	1,64

*Rendimento referente à massa de material carbonizado.

Trugilho et al. (2001), estudando clones de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*, aos 7 anos de idade, encontraram valores médios de rendimento gravimétrico em carvão vegetal, variando de 33,33% a 39,12%. O valor encontrado para o resíduo de teca está nesse intervalo de rendimento, sendo os clones de eucaliptos os mais utilizados para a produção de carvão vegetal no Brasil.

Borges (2014), em seu estudo com resíduo madeireiro da candeia (*Eremanthus erythropappus*), obteve um rendimento gravimétrico do carvão ativado fisicamente com CO₂ de 43,20% na condição de ativação: temperatura de 800 °C (50 °C a menos que o utilizado neste estudo) e tempo de residência de 3 horas e obteve rendimento de 79,42%, na mesma temperatura e com tempo de residência de 1 h, e ambos com a mesma taxa de aquecimento deste estudo.

De acordo com Ahmadpour e Do (1997), a ativação química geralmente oferece maiores rendimentos devido à utilização de uma temperatura mais baixa que a ativação física e devido ao efeito de produtos químicos, podendo melhorar o desenvolvimento dos poros na estrutura do carvão ativado. Porém, neste

estudo o material precursor foi carbonizado anteriormente à ativação, igualmente para todos e, posteriormente, ativado.

O carvão ativado com NaCl apresentou elevado rendimento gravimétrico, provavelmente devido ao método de determinação do rendimento em que a massa de carvão ativado é medida após a ativação e anteriormente ao processo de lavagem do CA. Este processo foi realizado igualmente para todos os CAs. Observou-se que após a ativação havia grande quantidade de massa residual de NaCl, pois esse agente químico não se fundiu à matéria-prima. Após a lavagem, o material foi removido.

O CA_CuSO₄ apresentou rendimento satisfatório, mas, mesmo após a lavagem do material, pode-se observar que o teor de cinzas foi alto (Tabela 3), demonstrando que o CuSO₄ impregnou na estrutura do carvão ativado e não foi eliminado, mesmo após sucessivas lavagens.

4.1.4 Análise Elementar CNHS-O

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, encontrados para o precursor in natura, carvão vegetal (material carbonizado) e para os carvões ativados preparados são apresentados na Tabela 4. A porcentagem de oxigênio foi obtida por diferença. O teor de C maior que 40% (52,47%), indica que o precursor utilizado é um bom material para a produção de carvão ativado (RASHIDI, 2012).

Tabela 4 Análise elementar do resíduo de teca, carvão vegetal e dos carvões ativados

Amostra	C (%)	N (%)	H (%)	S (%)	O (%)	C/H	O/C
Material precursor	52,47	0,57	5,77	0,00	40,21	9,09	0,77
Carvão vegetal	76,71	0,88	3,38	0,01	17,38	22,71	0,23
CA_CO ₂	90,86	0,88	0,93	0,05	5,07	98,12	0,06
CA_ZnZl ₂	87,67	1,16	2,12	0,05	8,30	41,31	0,09
CA_NaCl	88,21	0,84	2,57	0,01	7,65	34,28	0,09
CA_CuSO ₄	75,00	0,73	2,02	3,33	2,22	37,17	0,03

Os teores de hidrogênio e oxigênio são maiores no precursor *in natura* e no carvão vegetal, e menores nos carvões ativados. Isso porque, durante o processo de pirólise e ativação, ocorre liberação de compostos voláteis oxigenados.

Já o teor de carbono é maior nos carvões ativados, exceto para o CA_CuSO₄ cujo teor de C é muito próximo ao encontrado no carvão vegetal (material carbonizado).

O carvão ativado fisicamente (CA_CO₂) possui maior teor de carbono que os ativados quimicamente. Isso porque o processo de ativação física necessita de temperaturas de ativação mais altas, o que favorece a eliminação (perda) de maior quantidade de compostos oxigenados, aumentando, assim, a proporção relativa entre carbono e oxigênio.

No estudo de Bansal, Donnet e Stoeckli (1988), um carvão ativado comercial apresentou teores de 88% de carbono; 0,5% hidrogênio; 0,5% de nitrogênio e 3 a 4% de cinzas.

Chen, Jeyaseelan e Graham (2002), trabalhando com lodo de esgoto para a produção de carvão ativado com ZnCl₂ obteve um CA com 38,94% de C; 1,94% de H; 4,39% de N e 37,39% de cinzas.

A relação C/H tem sido aceita como um indício de reações de condensação ou reações de aromatização, comuns no processo de carbonização e ativação (CHATTOPADHYAYA et al., 2006). Verifica-se um aumento nos valores da relação C/H, quando são comparados o precursor *in natura* e os carvões ativados, o que indica um aumento no grau de aromaticidade após o processo de pirólise e ativação.

Verifica-se, também, que a relação O/C é maior no material precursor (0,77) que nos carvões ativados e no material somente carbonizado (carvão vegetal). Observa-se que o teor de oxigênio é alto no material precursor. De acordo com Mortley, Mellows e Thomas (1988), a elevada micro porosidade em carvões ativados tem sido atribuída ao elevado teor de oxigênio do material precursor.

As Tabelas 3 e 4 indicam que os teores de carbono, enxofre e cinzas do carvão ativado com CuSO_4 são diferentes dos outros carvões ativados. Aparentemente, o agente ativante CuSO_4 não foi totalmente removido da superfície do carvão produzido, mesmo após inúmeras lavagens. Por isso, o teor de enxofre é alto e, relativamente, o teor de carbono é mais baixo que os demais.

4.1.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 7 ilustra os perfis de degradação térmica do precursor *in natura*, do carvão vegetal e dos diferentes carvões ativados. Foi utilizada atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Tal análise permite avaliar a estabilidade térmica do carvão ativado, essencial no controle de qualidade do mesmo, uma vez que esse pode ser utilizado em processos industriais sob temperaturas elevadas. Dessa forma, através desta análise, é possível identificar até qual temperatura este CAs suporta, sem perder suas propriedades.

Observa-se que os materiais apresentaram diferentes padrões de decomposição térmica e houve grande variação de massas residuais finais, com exceção ao CA_NaCl e CA_CuSO₄ que apresentaram massa residual semelhantes, porém, com perfis diferente de degradação.

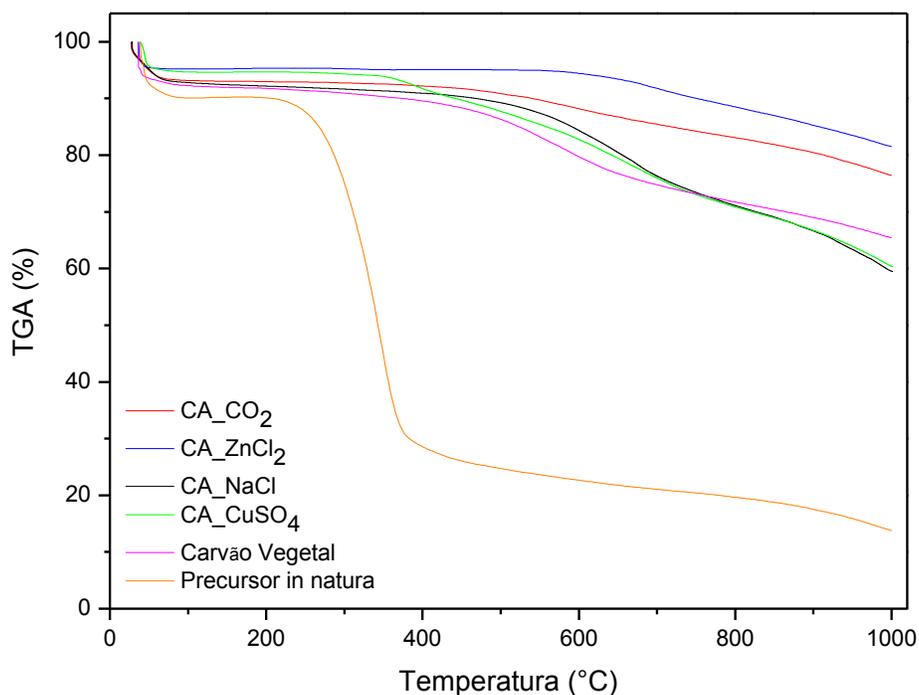


Figura 7 Curvas de TG do precursor in natura, carvão vegetal e para os carvões ativados, em atmosfera de nitrogênio, vazão de 50 mL min⁻¹

Ao analisar a curva de degradação térmica do material *in natura*, observa-se uma pequena perda de massa em temperatura próxima a 100 °C, a qual pode ser atribuída à perda de água. A degradação térmica do precursor ocorreu de forma gradativa. Ocorreu uma perda de massa significativa em torno de 341 °C, devido à degradação das hemiceluloses e parte da celulose e lignina. Essa perda é mais bem observada na curva da derivada da TGA, a DTGA

(Figura 8, 9 e 10). Posteriormente, a perda de massa foi gradativa, incluindo a degradação da celulose e da lignina restante. A massa residual apresentada, ao final da análise, foi em torno de 14,13% (Tabela 5). Como relatado por Yang et al. (2007), não é possível identificar um pico ou uma faixa específica para degradação da lignina, devido ao fato desse polímero iniciar seu processo de degradação em temperaturas relativamente baixas (aproximadamente 250 °C) e se estender até temperaturas próximas a 900 °C (ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999; RIEGEL et al., 2008).

A curva de degradação térmica do carvão vegetal apresentou uma perda de massa em temperatura próxima a 100 °C, a qual foi atribuída à perda de água e um pico de perda de massa a 583 °C, mostrando-se mais estável que o precursor in natura, isso devido ao material já ser carbonizado e com a maior parte dos seus carboidratos já eliminada (transformada).

O carvão ativado fisicamente (CA_CO₂) apresentou uma pequena perda de massa na temperatura de 100 °C (perda de água) e degradação térmica mais evidente em temperaturas próximas a 616 °C, como mostra a curva derivada (Figura 9), e a degradação térmica não se estabilizou até 1000 °C. A massa residual apresentada pelo CA_CO₂, ao final da análise, foi em torno de 76,45% (Tabela 5).

A Tabela 5 apresenta o resumo da análise termogravimétrica para os materiais e suas respectivas massas residuais.

Tabela 5 Resultados da análise termogravimétrica

Materiais	TD em N ₂ (°C)		Massa residual a 1000 °C (%)
	Primeiro	Segundo	
CA_CO ₂	616	-	76,45
CA_ZnCl ₂	708	-	83,99
CA_NaCl	676	-	59,46
CA_CuSO ₄	391	660	60,34
Carvão vegetal	583	-	68,41
Precursor in natura	341	-	14,13

TD = Temperatura de pico degradação

O carvão ativado quimicamente com ZnCl₂ (CA_ZnCl₂) apresentou perda de massa à temperatura próxima de 100 °C, referente à perda de água e tem sua degradação térmica iniciada em torno de 708 °C, mas não se estabilizou até 1000 °C, foi o CA que apresentou e maior massa residual, ao final da análise, em torno de 84%.

O carvão ativado CA_CuSO₄ tem perda de massa à temperatura próxima de 100 °C, referente à perda de água e apresentou dois picos de perda de massa, o primeiro em torno de 391 °C, e o segundo a 660 °C. Foi o carvão ativado menos estável termicamente e não se estabilizou até 1000 °C. A massa residual apresentada pelo CA_CuSO₄, ao final da análise, foi em torno de 60%.

E o carvão ativado CA_NaCl foi o segundo carvão mais estável termicamente, mas ao final da análise teve a menor massa residual, em torno de 59,46%.

Os carvões ativados tiveram sua degradação térmica iniciada em temperaturas mais elevadas que o material precursor, porém não foi alcançada a estabilização térmica, mostrando que o material pode aguentar temperaturas ainda maiores. Assim, pode-se dizer que os carvões ativados, quando comparados com o material precursor e o material simplesmente carbonizado, possuem uma maior estabilidade térmica.

As Figuras 8, 9 e 10 apresentam as curvas da análise térmica diferencial (DTA) e as curvas da derivada primeira das curvas termogravimétricas (DTGA) e apresentam a variação da massa em relação ao tempo, registradas em função da temperatura. Nessas Figuras é possível observar os picos nos quais a decomposição da biomassa é máxima, identificando as temperaturas nas quais ocorrem as principais perdas de massa.

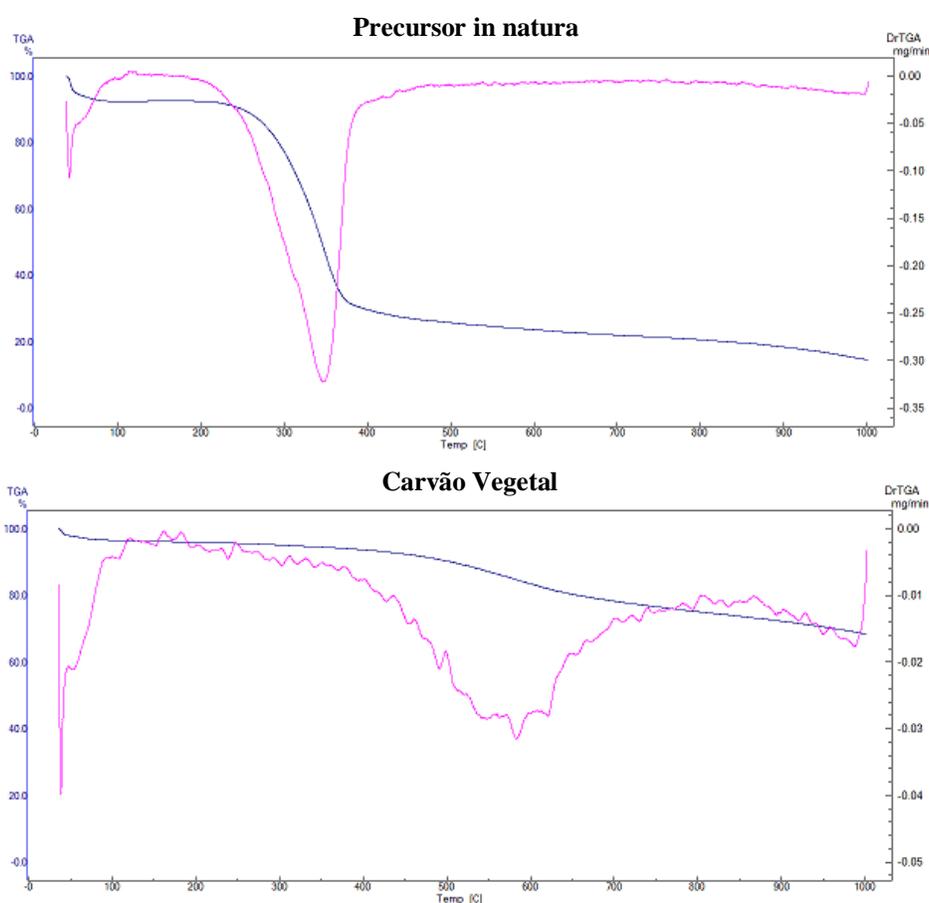


Figura 8 Curvas de DTGA (derivadas termogravimétricas) e Curvas de TGA (análise termogravimétrica) do precursor *in natura* e do carvão vegetal

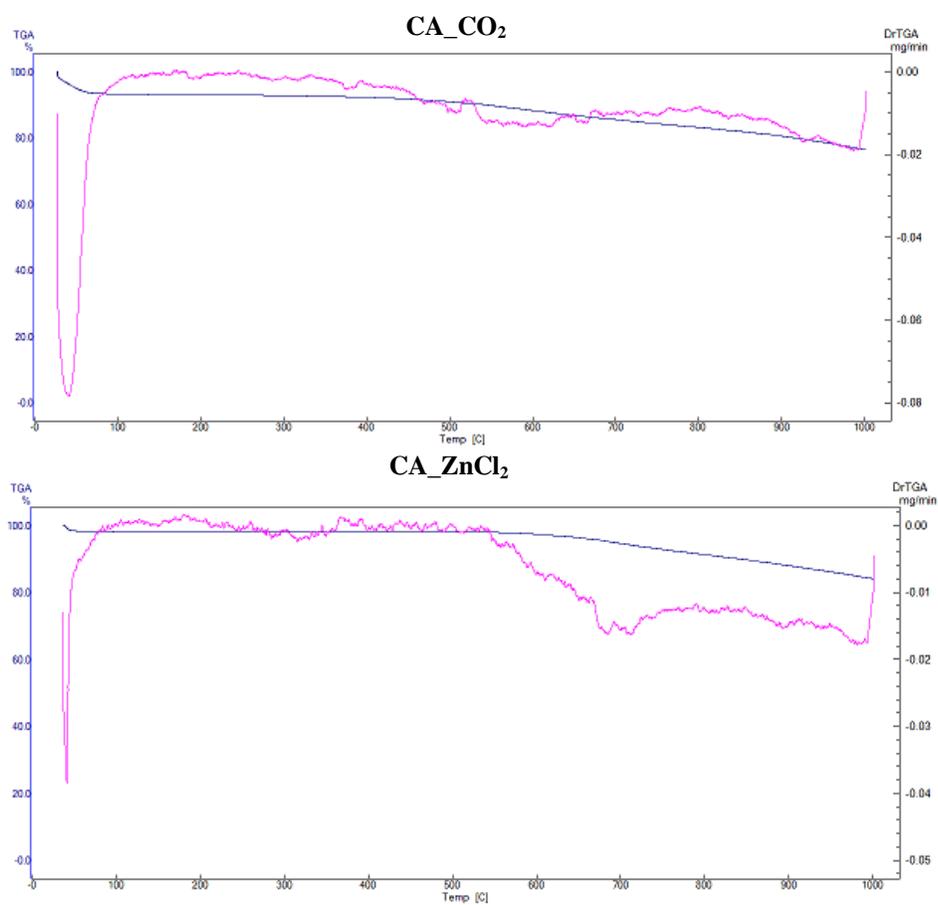


Figura 9 Curvas de DTGA (derivadas termogravimétricas) e Curvas de TGA (análise termogravimétrica) dos carvões ativados CA_CO₂ e CA_ZnCl₂

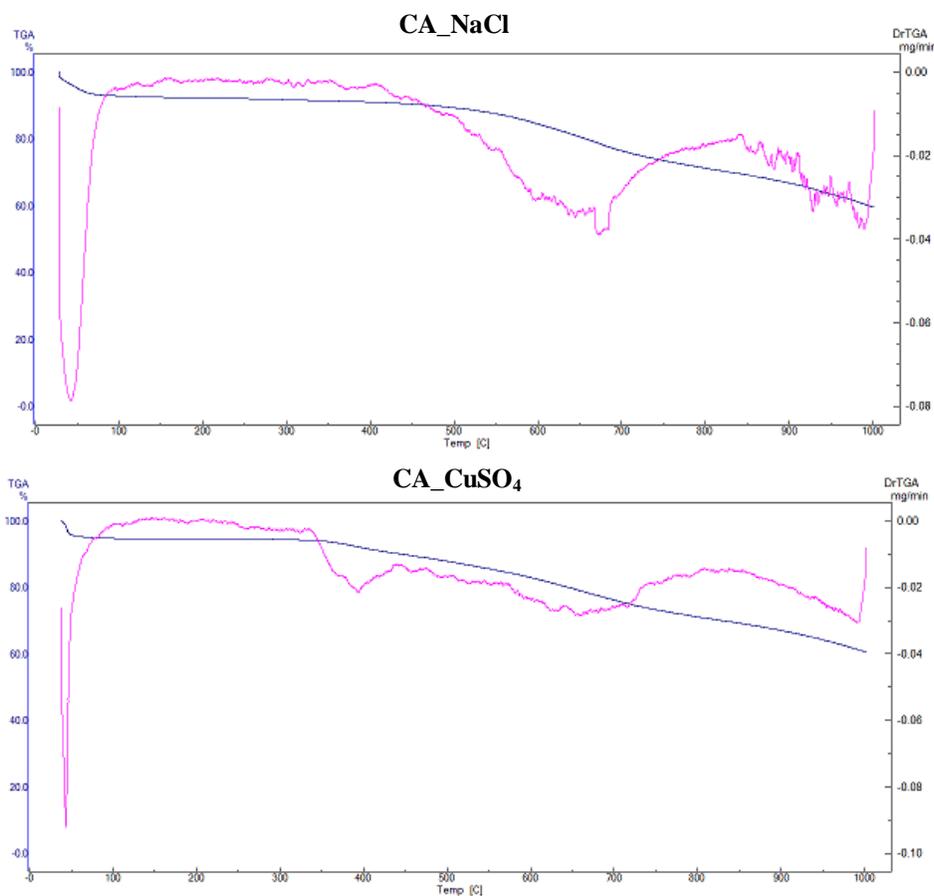


Figura 10 Curvas de DTGA (derivadas termogravimétricas) e Curvas de TGA (análise termogravimétrica) dos carvões ativados CA_NaCl e CA_CuSO₄

As curvas de DTGA revelaram que todas as amostras apresentaram perfis diferenciados de perda de massa, dependendo do agente ativante e processo de ativação. Para os carvões ativados com CO₂, NaCl e ZnCl₂, observa-se uma perda de massa mais acentuada entre 600 e 700 °C. Já o perfil de degradação do carvão ativado com CuSO₄ é diferente, apresentando duas bandas de perda de massa mais acentuada: em 391 e 660 °C. A semelhança entre as curvas é a perda de massa inicial, próximo à 100 °C, referente à perda de água.

4.1.6 Grupos funcionais de superfície

Na Tabela 6 encontram-se os valores de acidez total e quantidade de alguns grupos funcionais presentes na superfície dos carvões, obtidos pelo método de Boehm. Observa-se que a ativação física (CA_CO₂) gerou carvão com acidez total um pouco abaixo dos demais carvões. Dastgheib e Karanfil (2004), afirmam que a diminuição da acidez do carvão ativado preparado pelo processo físico de ativação, em temperaturas maiores que 700 °C, se dá devido a uma maior remoção de oxigênio da superfície, removendo, assim, algumas das funcionalidades ácidas da superfície.

Tabela 6 Grupos funcionais e acidez total determinados pelo método BOEHM

	Materiais			
	CA_CO₂	CA_ZnCl₂	CA_NaCl	CA_CuSO₄
Acidez total (mmolgCA ⁻¹)	1,0596	1,1518	1,1071	1,2911
Ácido carboxílico (mmolgCA ⁻¹)	0,7222	0,7937	0,7918	0,8215
Lactonas (mmolgCA ⁻¹)	0,3082	0,2664	0,2526	0,2624
Fenóis (mmolgCA ⁻¹)	0,0293	0,0917	0,0627	0,2072

De modo geral, ácidos carboxílicos foram encontrados em maior quantidade em todos os carvões ativados, em comparação com os grupos hidroxila (nos fenóis) e grupos lactonas. Esses dois últimos grupos são considerados ácidos relativamente fracos e se dissociam em valores de pH mais altos que os grupos ácidos carboxílicos. Esses, quando presentes em concentrações elevadas, em comparação com os outros grupos funcionais melhoram o processo de adsorção, principalmente se o pH de trabalho estiver situado na faixa ácida, que favorece a protonação desses grupos (LIU et al., 2007).

Novamente, o carvão ativado com CuSO_4 apresenta um perfil diferente dos outros carvões preparados. Possui acidez total, quantidade de grupos carboxílicos e quantidade de grupos fenólicos maiores que os outros materiais. Destaca-se a quantidade de grupos fenólicos com valor maior que o dobro dos outros carvões.

No estudo de Souza et al. (2009), com carvão ativado comercial, foram encontrados valores menores para ácido carboxílico e grupos lactonas ($0,43 \text{ m mol g}^{-1}$ de CA e $0,01 \text{ m mol g}^{-1}$ de CA respectivamente) e valor bem maior para hidroxilas fenólicas ($0,33 \text{ m mol g}^{-1}$ de CA), mas com acidez total menor que todos os carvões ativados preparados no presente trabalho.

Já no estudo de Liu et al. (2007), com carvão ativado comercial de endocarpo de coco, foram encontrados valores bem menores para ácido carboxílico ($0,25 \text{ m mol g CA}^{-1}$) e maiores para hidroxilas fenólicas e grupos lactonas ($0,45 \text{ m mol g}^{-1}$ e $0,60 \text{ m mol g}^{-1}$, respectivamente), e com acidez total maior.

As funções que contêm oxigênio são decompostas a $800\text{-}1.000^\circ\text{C}$, aumentando o caráter básico da superfície. A oxidação em fase gasosa dos carvões ativados aumenta, principalmente, a concentração de grupos hidroxílicos e carbonílicos da superfície (FIGUEIREDO et al., 1999).

4.1.7 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros FTIR do precursor in natura, carvão vegetal e dos carvões ativados estão apresentados na Figura 11.

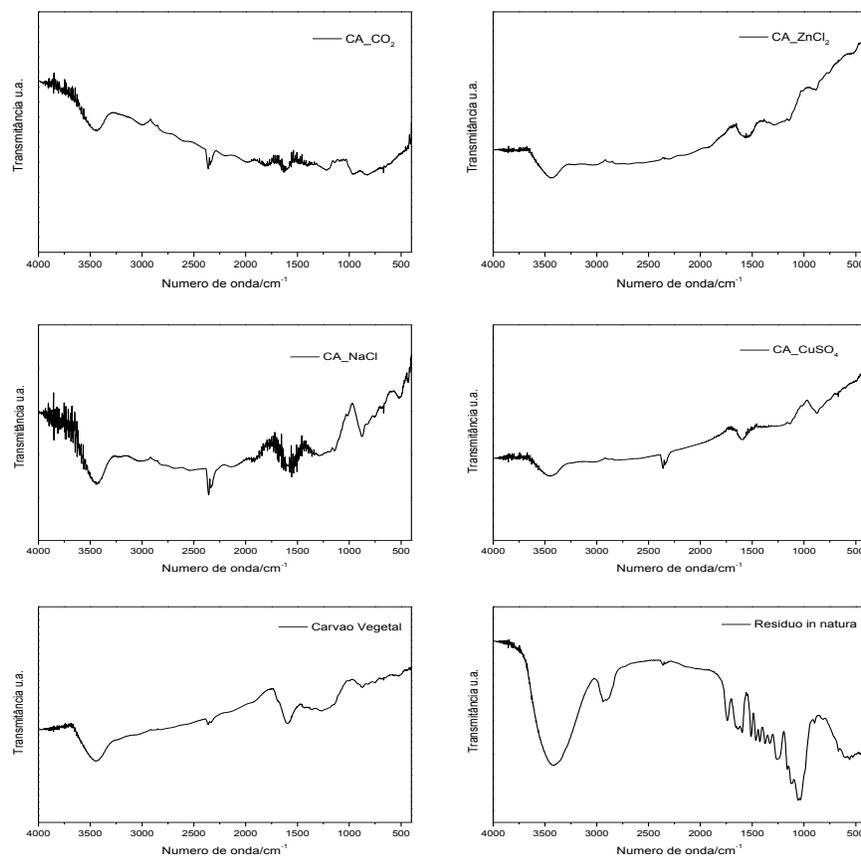


Figura 11 Espectro FTIR do precursor in natura, carvão vegetal e dos carvões ativados

O espectro FTIR do precursor *in natura* apresentou uma banda larga em aproximadamente 3400 cm^{-1} , correspondente à deformação axial de O-H presentes, em grande quantidade, nos carboidratos. Apresentou também sinais em 2930 cm^{-1} , que caracterizam vibrações simétricas e assimétricas de grupos $\text{-CH}_2\text{-}$ (CASTRO, 2003); banda na região de 1730 cm^{-1} , que caracteriza o estiramento de C=O de carbonila; banda próxima a 1600 cm^{-1} , relacionada ao estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos e absorção de água; banda próxima à região de 1230 cm^{-1} , referente à vibração do anel aromático da lignina

e as bandas entre 1000 e 1050 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento do grupo C-O da lignina, celulose ou hemiceluloses ou C-O-C de celulose e hemiceluloses.

Os espectros de infravermelho do carvão vegetal e dos carvões ativados também estão representados na Figura 11. Eles apresentam diminuição de intensidade da banda em 3400 cm^{-1} já que a maioria dos carboidratos (que possuem muitos grupos OH) é destruída durante o processo de carbonização. Como essa banda também indica adsorção física de água, ela é encontrada em todos os espectros. A banda em 1730 cm^{-1} praticamente desaparece no espectro dos carvões indicando ausência de grupos carbonila nesses materiais. Já as bandas em aproximadamente 1600 e 1230 cm^{-1} , referentes aos grupos aromáticos, aparecem, com menor intensidade, em todos os espectros, indicando a presença desses grupos, mesmo após os processos de carbonização e pirólise. A banda em 1000 e 1050 cm^{-1} estão ausentes nos espectros dos carvões.

4.1.8 Análise da área superficial

A Tabela 7 apresenta os resultados das análises que caracterizam a superfície porosa e área superficial dos carvões ativados com diferentes métodos de caracterização.

As áreas superficiais dos carvões ativados obtidas pela adsorção de azul de metileno (S_{am}) e iodo (índice de iodo) indicam quanto dessas moléculas o adsorvente consegue adsorver. Como o tamanho das moléculas são diferentes, essas são adsorvidas por poros de diferentes tamanhos. O iodo por ser menor, área de 0,4 nm^2 (NUNES; GUERREIRO, 2011), é adsorvido, principalmente, pelos microporos caracterizando a microporosidade do CA, enquanto que a molécula de azul de metileno, área 2,08 nm^2 (BAÇAOUUI et al., 2001), é adsorvida pelos microporos maiores e mesoporos, caracterizando a mesoporosidade do CA.

Tabela 7 Valores da área superficial dos carvões ativado, obtida por diferentes métodos; índice de iodo; volume total de poros e volume de microporos

Materiais	Análise BET (m² g⁻¹)	BET estimado (m² g⁻¹)	S_{AM} (m² g⁻¹)	Índice de iodo (mg g⁻¹)	Volume total poros (cm³ g⁻¹)	Volume microporos (cm³ g⁻¹)
CA_CO ₂	277,9	344 ± 37	261,01	268,92	0,42 ± 0,05	0,09 ± 0,01 (21)*
CA_ZnCl ₂	524,5	680 ± 74	420,30	724,95	0,62 ± 0,08	0,31 ± 0,05 (50)
CA_NaCl	182,3	370 ± 40	103,08	352,22	0,27 ± 0,03	0,08 ± 0,01 (29)
CA_CuSO ₄	272,5	372 ± 40	58,46	367,44	0,23 ± 0,03	0,10 ± 0,01 (43)

* Os valores entre parênteses indicam a porcentagem de volume de microporos em relação ao volume total de poros.

Chen, Jeyaseelan e Graham (2002), avaliaram a área superficial BET de carvão ativado comercial (BESTCHEM) e obtiveram valor de 1178 m² g⁻¹, valor superior a todos os encontrados neste estudo. Já Avelar et al. (2010) produziram carvões ativados a partir de fibras de piaçava (*Attalea funifera*) com diferentes métodos de ativação e obtiveram área superficial BET de 1190 m² g⁻¹, 747 m² g⁻¹, 475 m² g⁻¹ e 658 m² g⁻¹ para ativação quimicamente com ZnCl₂ e H₃PO₄, e fisicamente com CO₂ e H₂O, respectivamente.

O carvão que obteve maior volume de microporos e maior área superficial (em todos os métodos) foi o CA_ZnCl₂ (ativação química). Geralmente, a ativação química proporciona a geração de microporos, enquanto que a ativação física gera mais material mesoporoso. Isso pode ser observado comparando-se a porcentagem de volume de microporos do CA_ZnCl₂ (50%) e CA_CO₂ (21%).

Cruz Junior (2010), em seu estudo com carvão ativado quimicamente com ZnCl₂ (10%) de ouriço de castanha, caroço de açaí e casca de cupuaçu, apresentaram índice de iodo de 749, 622 e 431 mg g⁻¹, respectivamente, indicando elevada microporosidade. Segundo o autor, as características do

carvão de ouriço da castanha tais como: área específica e grupos funcionais foram determinantes para a maior obtenção de microporos.

O volume total de poros e o volume de microporos são semelhantes para os carvões CA_NaCl e CA_CuSO₄, assim como índice de iodo e área BET estimada. Já a área BET medida é maior para o CA_CuSO₄ e a área de azul de metileno é maior para o CA_NaCl. Isso indica que, além da diferença nos valores de área superficial, esses carvões ativados possuem diferentes grupos funcionais de superfície, indicando uma química de superfície diferente. Isso corrobora com os resultados da Tabela 6 onde se observa uma quantidade de grupos fenólicos bem maior no CA_CuSO₄.

Na análise BET não foi possível a confecção das isotermas de adsorção/dessorção com N₂ dos CAs, devido às curvas não se estabilizarem, sendo apenas possível obter os resultados de área superficial, como apresentados na Tabela 7. A falta de estabilidade das isotermas pode identificar que estes CAs contêm mesoporos. Segundo Smísek e Cerný (1970), sólidos mesoporosos dão origem a isotermas que não atingem o patamar do equilíbrio. Esse comportamento está associado ao fenômeno de condensação capilar, que causa um aumento da adsorção em sólidos mesoporosos, quando comparados com sólidos não porosos. O fenômeno de condensação capilar é definido como a condensação de um líquido nos poros de um sólido a uma pressão relativa P/P₀ menor que a unidade. Isso se deve ao fato de que a pressão de equilíbrio sobre um menisco de formato côncavo é menor que a pressão de saturação do vapor, para uma dada temperatura.

4.1.9 Isotermas de adsorção

Para analisar a capacidade de adsorção de moléculas poluidoras em efluentes líquidos, foram realizados os testes de adsorção com os carvões

ativados utilizando, como adsorvato, solução de azul de metileno, fenol e cromo (Cr^{+6}) e confeccionando as isotermas de adsorção.

As isotermas correlacionam a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa do adsorvente (Q_{eq}) com a concentração de adsorvato remanescente no equilíbrio da adsorção (C_{eq}). Para ajustar as isotermas de adsorção foi utilizada uma curva de calibração.

4.1.9.1 Adsorção Azul de Metileno

As isotermas de adsorção do azul de metileno nos carvões ativados são mostradas na Figura 12. Por meio delas é possível observar que o carvão ativado quimicamente com ZnCl_2 (CA_ZnCl₂) foi o que apresentou maior eficiência na adsorção de azul de metileno (230 mg g^{-1}) e, mesmo após 24 horas, não houve a estabilização de adsorção.

A elevada adsorção de azul de metileno pelo CA_ZnCl₂ pode estar relacionada à significativa quantidade de mesoporos e microporos presentes nesse material e sua elevada área superficial, 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).

As adsorções de azul de metileno pelos carvões CA_NaCl e CA_CuSO₄ foram baixas. Já o CA_CO₂ alcançou valores de q_m $135,24 \text{ mg g}^{-1}$ e não houve a estabilização de adsorção, mostrando que no carvão havia sítios ainda não saturados, não alcançando sua máxima adsorção.

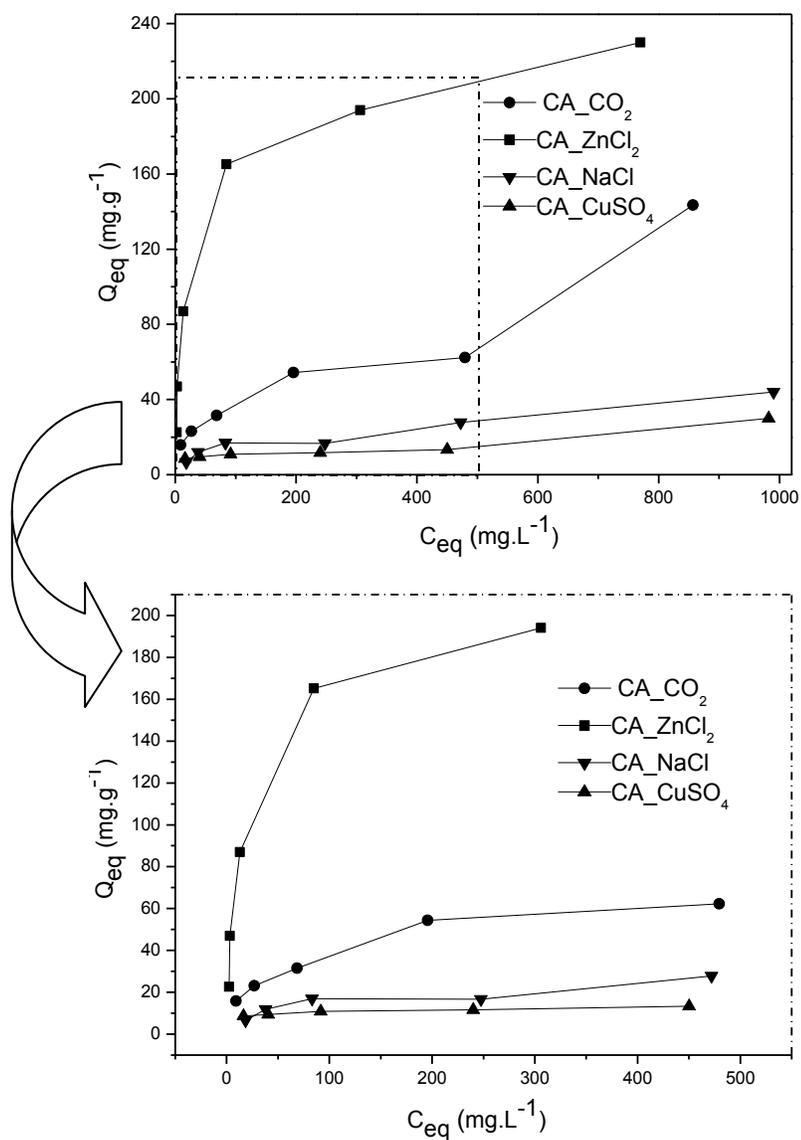


Figura 12 Isotermas de adsorção de azul de metileno nos diferentes CAs (10 mg de CA; 10 mL de solução, em diferentes concentrações; temperatura ambiente, 24h)

Os dados das isotermas de equilíbrio foram ajustados segundo os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de azul de metileno nos diferentes carvões ativado

Carvão ativado	Parâmetros de Langmuir					Parâmetros de Freundlich				
	q_m (mg g ⁻¹)	ϵ	K_L	ϵ	R^2	K_F	ϵ	1/n	ϵ	R^2
CA_CO ₂	135,24	118,48	0,00	0,04	0,70	1,74	1,74	0,64	0,15	0,91
CA_ZnCl ₂	217,77	11,31	0,05	0,01	0,97	41,16	10,32	0,26	0,04	0,93
CA_NaCl	53,41	15,39	0,00	0,00	0,85	1,71	0,79	0,47	0,07	0,92
CA_CuSO ₄	30,29	11,96	0,00	0,00	0,58	1,63	1,21	0,40	0,12	0,70

q_m = quantidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L = constante de Langmuir (L mg⁻¹); R^2 = coeficiente de determinação; ϵ = erro padrão; K_F = constante de Freundlich (mg g⁻¹) (L g⁻¹)^{1/n}; 1/n = parâmetro de Freundlich.

As isotermas de adsorção dos carvões CA_CO₂, CA_NaCl e CA_CuSO₄ ajustaram-se mais ao modelo de Freundlich, sugerindo que o processo de adsorção ocorra em uma superfície heterogênea, considerando que os sítios de adsorção têm energias de adsorção diferentes e que apresentam variações em função da cobertura da superfície (DEBRASSI; TONELLI; RODRIGUES, 2011).

Já o carvão CA_ZnCl₂ ajustou-se melhor ao modelo de Langmuir, sugerindo que o processo de adsorção ocorra em uma superfície homogênea, nas quais a adsorção se dá por sítios específicos do adsorvente (DEBRASSI; TONELLI; RODRIGUES, 2011).

A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado é controlada, basicamente, por interações físicas e químicas sendo que o mecanismo do processo de adsorção leva em consideração o volume e tamanho dos poros, área

de superfície, propriedades ácido-base e grupos funcionais de superfície (DABROWSKI, 2005).

4.1.9.2 Adsorção Fenol

As isotermas de adsorção do fenol nos carvões ativados são mostradas na Figura 13. A adsorção da molécula de fenol ocorre em poros com diâmetro menor que 0,7 nm (microporos primários) e microporos secundários (diâmetro menor que 2 nm), os quais são maiores que o diâmetro molecular do fenol, que é de 0,62 nm (DAIFULLAH; GIRGIS, 1998).

Observa-se na Figura 13 que o CA_CO₂, produzido a 850 °C, obteve uma adsorção de fenol semelhante ao CA_CuSO₄, produzido a 500 °C, com adsorção máxima próxima a 71 mg g⁻¹ em ambos os casos, demonstrando que a elevada temperatura na ativação física (CA_CO₂) não favoreceu no desenvolvimento da microporosidade, como mostra a Tabela 7, diminuindo a adsorção de fenol que é a molécula mais adsorvida pelos microporos. Segundo Tay et al. (2001), a temperatura final elevada produz carvões com maior porosidade, porém, temperaturas acima de 600 °C podem levar a uma significativa queda de porosidade, provavelmente resultado de um efeito de aglutinação, o qual destrói consideravelmente as paredes dos poros adjacentes, ampliando os microporos para meso ou macro poros.

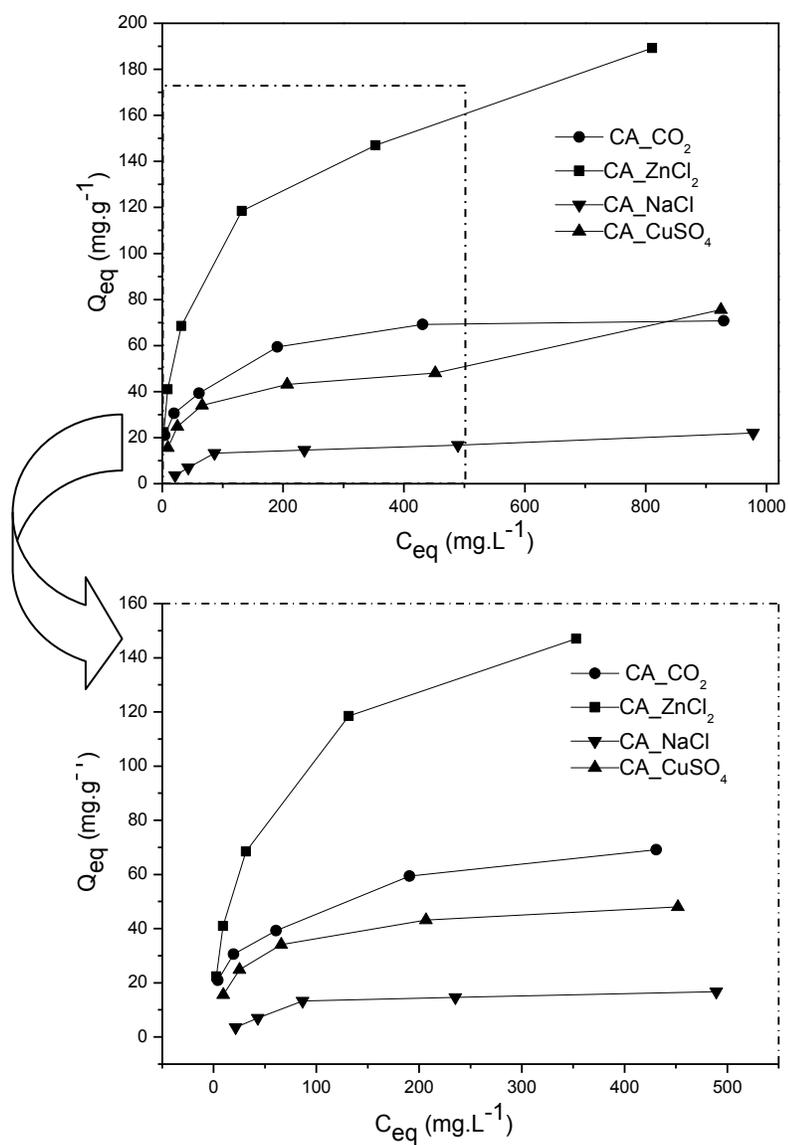


Figura 13 Isothermas de adsorção de fenol nos diferentes CAs (10 mg de CA; 10 mL de solução, em diferentes concentrações; temperatura ambiente, 24h)

A porosidade é um parâmetro muito importante para o mecanismo de adsorção de fenol, mas não é o único parâmetro que deve ser considerado:

características químicas do adsorvente também podem ter grande influência na remoção de fenol (PHAN et al., 2006). Fenol é considerado um ácido fraco, assim a adsorção de fenol deve ser maior em carvões ativados com grupos funcionais superficiais básicos (AVELAR, 2008), porém tal característica (basicidade) dos CAs não teve influência na adsorção de fenol nesse estudo.

Os dados das isotermas de equilíbrio foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de fenol nos diferentes carvões ativado

Carvão ativado	Parâmetros de Langmuir					Parâmetros de Freundlich				
	q_m (mg g ⁻¹)	ϵ	K_L	ϵ	R^2	K_F	ϵ	1/n	ϵ	R^2
CA_CO ₂	70,55	5,91	0,03	0,01	0,86	16,74	2,77	0,22	0,02	0,94
CA_ZnCl ₂	184,82	15,69	0,02	0,01	0,96	22,24	2,92	0,32	0,04	0,99
CA_NaCl	21,88	2,00	0,01	0,00	0,91	2,23	0,85	0,33	0,06	0,88
CA_CuSO ₄	65,37	9,34	0,01	0,00	0,75	8,18	2,11	0,32	0,02	0,93

q_m = quantidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L = constante de Langmuir (L mg⁻¹); R^2 = coeficiente de determinação; ϵ = erro padrão; K_F = constante de Freundlich (mg g⁻¹) (L g⁻¹)^{1/n}; 1/n = parâmetro de Freundlich.

De acordo com os dados experimentais (Tabela 9), os resultados de adsorção para fenol para os carvões CA_CO₂, CA_ZnCl e CA_CuSO₄ ajustaram-se melhor ao modelo de Freundlich, e o carvão CA_NaCl ajustou-se melhor ao modelo de Langmuir.

Chen, Jeyaseelan e Graham (2002), produziram carvão ativado utilizando, como precursor, lodo de esgoto com agente ativante ZnCl₂ e obtiveram q_m de 46,95 mg de fenol por grama de carvão e com carvão ativado comercial (BESTCHEM) q_m de 142,86 mg g⁻¹.

4.1.9.3 Adsorção Cromo

Na Figura 14, são apresentadas as isotermas de adsorção de Cr^{+6} . Observando-se apenas as isotermas, verifica-se que a maior quantidade adsorvida foi obtida pelo CA_ZnCl₂ e a menor pelo CA_CuSO₄. Os carvões CA_CO₂ e CA_NaCl apresentaram valores de qm muito próximos.

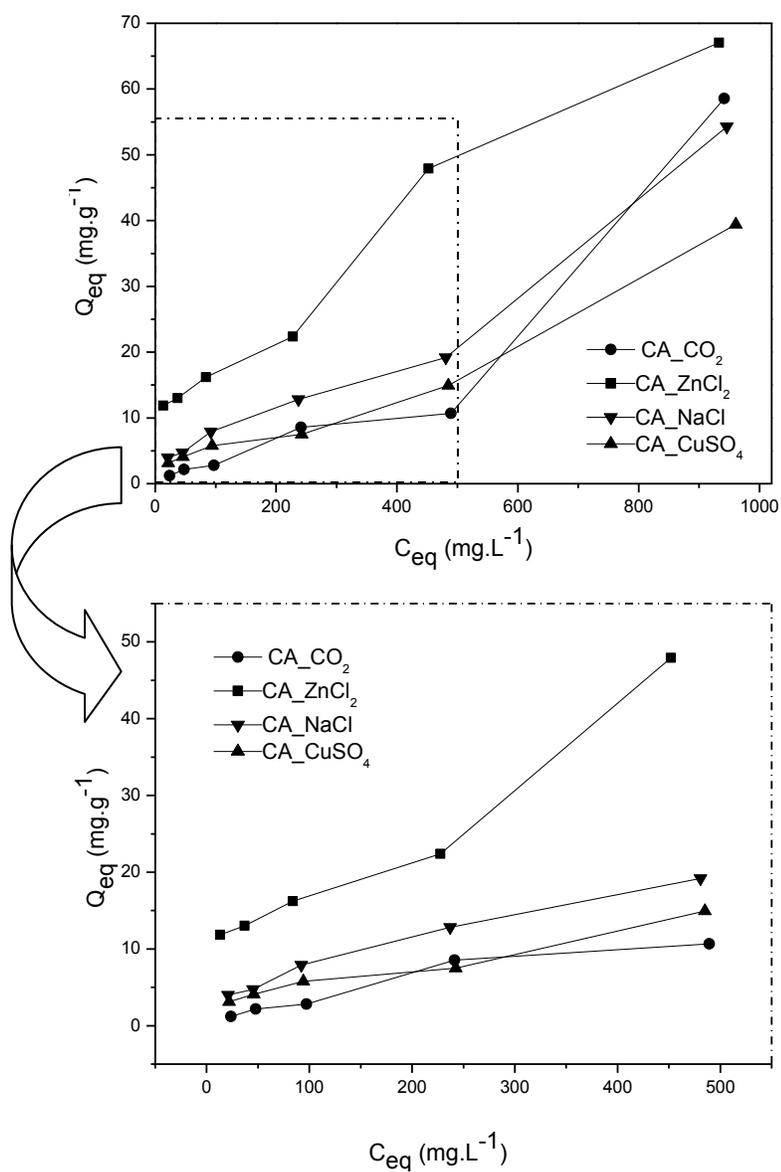


Figura 14 Isotermas de adsorção de cromo nos diferentes CAs (10 mg de CA; 10 mL de solução, em diferentes concentrações; temperatura ambiente, 24h)

Os dados das isotermas de equilíbrio foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de cromo nos diferentes carvões ativados

Carvão ativado	Parâmetros de Langmuir					Parâmetros de Freundlich				
	q_m (mg g ⁻¹)	ϵ	K_L	ϵ	R^2	K_F	ϵ	1/n	ϵ	R^2
CA_CO ₂	43,00	48,21	0,00	0,00	0,64	0,00	0,00	0,00	0,38	0,93
CA_ZnCl ₂	67,94	17,77	0,00	0,00	0,77	1,36	0,01	1,36	0,17	0,96
CA_NaCl	46,53	8,95	0,00	0,00	0,70	0,02	0,02	0,02	0,19	0,97
CA_CuSO ₄	29,00	39,50	0,00	0,00	0,71	0,01	0,69	0,01	0,08	0,97

q_m = quantidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L = constante de Langmuir (L mg⁻¹); R^2 = coeficiente de determinação; ϵ = erro padrão; K_F = constante de Freundlich (mg g⁻¹) (L g⁻¹)^{1/n}; 1/n = parâmetro de Freundlich.

De acordo com os dados experimentais (Tabela 10), os resultados de adsorção para cromo para todos os carvões ativados ajustaram-se melhor ao modelo de Freundlich, sugerindo que o processo de adsorção ocorreu em multicamadas, no qual os sítios de adsorção não são iguais.

Carvões ativados foram produzidos, a partir de bagaço de cana-de-açúcar e serragem de eucalipto e testados na adsorção de Cr⁺⁶ (GIRALDO-GUTIÉRREZ; MORENO-PIRAJÁN, 2008). A maior quantidade adsorvida foi de 28,3 mg g⁻¹ e foi obtida pelo carvão de bagaço de cana-de-açúcar ativado com ácido fosfórico. Esse valor é bem inferior aos obtidos neste trabalho para o CA_ZnCl₂, CA_CO₂, e CA_NaCl porém, é próximo ao CA_CuSO₄.

Avelar et al. (2010) em seu estudo com fibras de piaçava (*Attalea funifera*) obtiveram valor de q_m para adsorção de cromo de 62,93 mg g⁻¹ (CA_ZnCl₂), valor próximo ao encontrado neste estudo com o mesmo agente ativante. Obtiveram q_m de 64,27 mg g⁻¹ (CA_CO₂) valor superior ao método

físico de ativação deste estudo e $24,75 \text{ mg g}^{-1}$ para carvão ativado comercial, inferior a todos CAs deste estudo.

4.1.10 Cinética de Adsorção

Os valores dos testes de cinética de adsorção dos carvões ativados são apresentados a seguir.

4.1.10.1 Azul de metileno

A cinética de adsorção do corante azul de metileno (50 mg L^{-1}), para os carvões ativados preparados é mostrada na Figura 15.

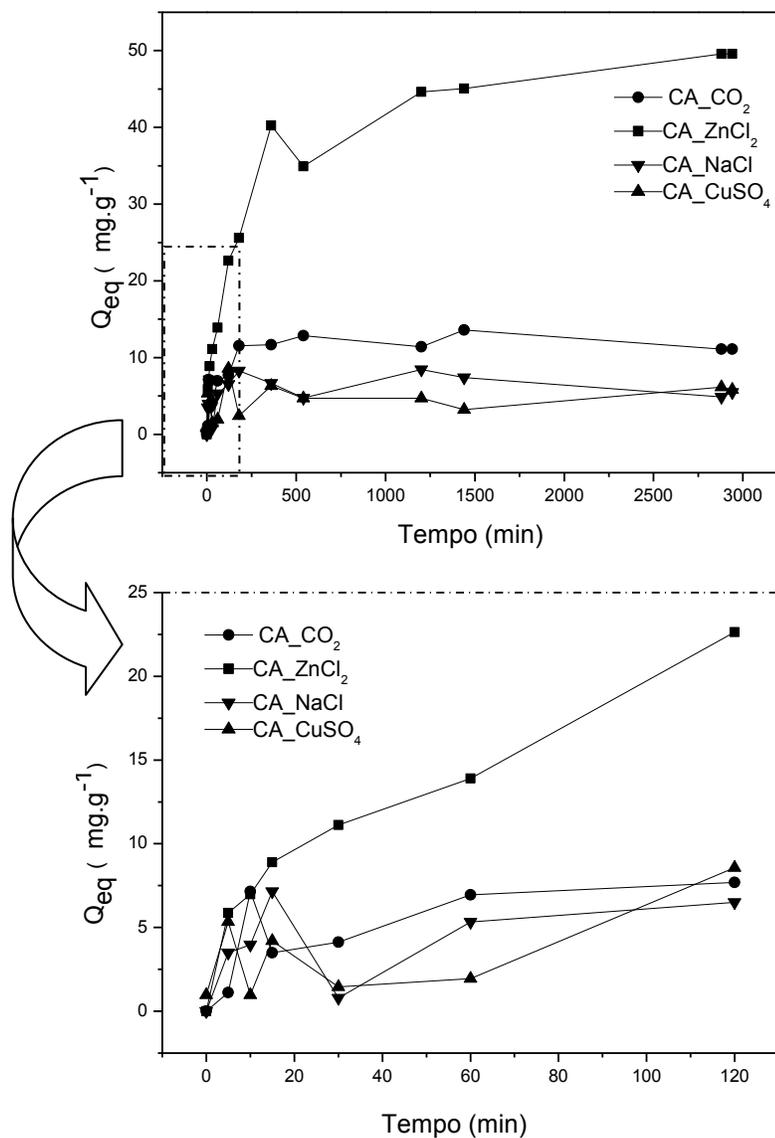


Figura 15 Cinética de adsorção do azul de metileno 50 mg L^{-1} (10 mg de CA; 10 mL de solução)

Nota-se uma adsorção mais rápida do corante para o carvão ativado quimicamente, CA_ZnCl₂, devido ao preenchimento dos sítios ativos do

adsorvente. A ativação química por ZnCl_2 melhora o desenvolvimento dos poros na estrutura de carbono e, no final da análise, o CA_ZnCl_2 adsorveu 99,19% do adsorvente azul de metileno.

A remoção pelo carvão ativado fisicamente com CO_2 (CA_CO_2), quimicamente com NaCl (CA_NaCl) e CuSO_4 (CA_CuSO_4) é pequena. Não houve um grande aumento na quantidade removida com o aumento do tempo de contato adsorvato/adsorvente por esses carvões. Pode-se observar na Figura 15 que, em tempo de, aproximadamente, 1000 min, esses carvões estudados já estão saturados, ou seja, já atingiram o equilíbrio.

4.1.10.2 Cinética de Fenol

A cinética de adsorção de fenol (50 mg L^{-1}) pelos adsorventes está mostrada na Figura 16.

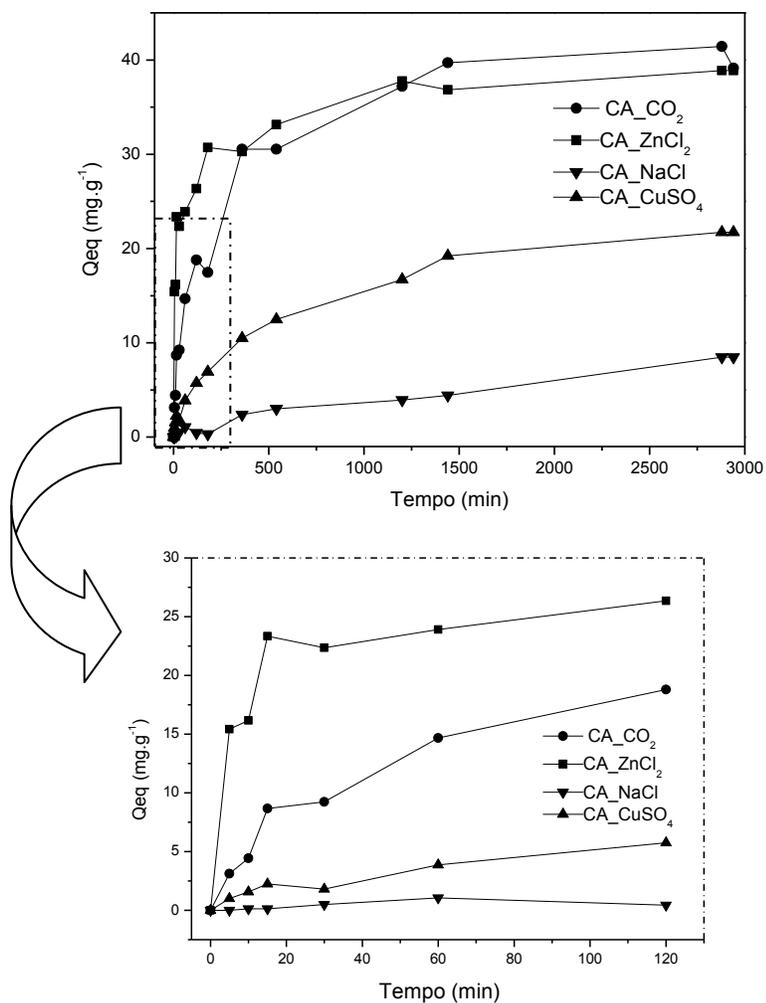


Figura 16 Cinética de adsorção do fenol 50 mg L⁻¹ (10 mg de CA; 10 mL de solução)

Verifica-se que, inicialmente, a remoção deste composto é rápida para CA_ZnCl₂ e CA_CO₂ tornando-se gradativamente menor até que o equilíbrio seja atingido, com remoção de, aproximadamente, 78% do adsorvato fenol. Já os CA_NaCl e CA_CuSO₄ tem uma adsorção inicial lenta, sendo o CA_CuSO₄ que atinge maiores valores de adsorção, 43,47% de adsorção de fenol. Todos os CAs

entram em equilíbrio de adsorção após 1500 minutos de contato com o adsorvato.

4.1.10.3 Cinética do Cromo

A cinética de adsorção de Cr^{+6} (50 mg L^{-1}) pelos adsorventes é mostrada na Figura 17.

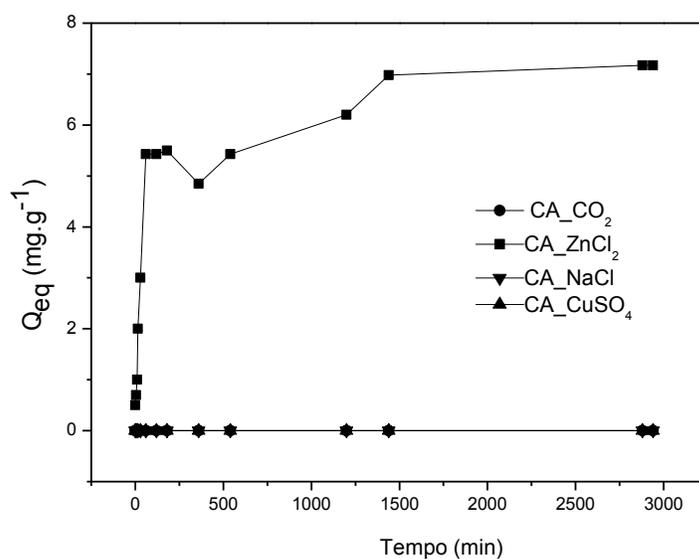


Figura 17 Cinética de adsorção do cromo 50 mg L^{-1} (10 mg de CA; 10 mL de solução)

A adsorção de Cr^{+6} pelo CA_ZnCl_2 ocorre inicialmente de forma rápida, atingindo o equilíbrio após 1500 minutos, diferente dos demais, onde se observa adsorção nula.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, os métodos de ativação química e física foram utilizados para produzir carvão ativado a partir do resíduo de colheita florestal de teca.

O material precursor apresentou alto teor de lignina e extrativos, e baixo teor de cinzas. E com teor de C maior que 40%, indicando que o resíduo é um bom material para a produção de carvão ativado.

Após ativação, o carvão ativado fisicamente com CO_2 apresentou maior teor de carbono e alto grau de aromaticidade.

O $\text{CA}_{\text{CuSO}_4}$ apresentou alto teor de enxofre e cinzas, devido, possivelmente, à não eliminação do agente ativante após o processo de lavagem dos carvões. Assim, o $\text{CA}_{\text{CuSO}_4}$ apresentou características diferentes dos outros carvões produzidos, além dos piores valores de adsorção da molécula de azul de metileno e cromo.

A análise térmica sob fluxo de N_2 revelou que os carvões produzidos são estáveis até, aproximadamente, 616 °C, com exceção do $\text{CA}_{\text{CuSO}_4}$ que, além de apresentar duas faixas de perda de massa é estável apenas até 391 °C.

O carvão ativado quimicamente com ZnCl_2 , foi mais estável termicamente, iniciou a degradação térmica a 708 °C e apresentou maior massa residual. Ele também apresentou maiores áreas de superfície e foi o carvão com maior capacidade de adsorção para todos os adsorvatos utilizados (azul de metileno, fenol e Cr^{+6}).

O CA_{CO_2} apresentou um bom rendimento, maior basicidade e foi o segundo carvão com melhor capacidade adsortiva. Já o CA_{NaCl} apresentou boa adsorção com o Cr^{+6} e obteve a menor área BET medida.

O carvão ativado quimicamente com ZnCl_2 foi o que apresentou melhores resultados de adsorção, mas o carvão ativado com CuSO_4 apresentou

características bem peculiares e talvez esse possa se apresentar como um bom adsorvente na adsorção de outras moléculas ainda não estudadas.

A utilização do resíduo florestal de teca na produção de carvão ativado é vantajosa, pois, além da disponibilidade e baixo custo, o mesmo possui características químicas e físicas favoráveis para sua produção.

REFERÊNCIAS

AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. **Carbon**, Elmsford, v. 35, n. 12, p. 1723-1732, June 1997.

AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Bioresource Technology**, Essex, v. 71, n. 2, p. 113-123, Jan. 2000.

ÂNGELO, H. et al. Aspectos financeiros da produção de teca no Estado de Mato Grosso. **Floresta**, v. 39, n. 1, p. 23-32, jan./mar. 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4607-94**: standard test method for determination of iodine number of activated carbon. Philadelphia, 2011. 5 p.

THE ANGIOSPERM PHYLOGENY GROUP. Classification for the orders and families of flowering plants: APG II. **Botanical Journal of the Linnean Society**, London, v. 141, n. 4, p. 399-436, Mar. 2003.

ANTAL, M. J.; VARHEGY, G. Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 34, n. 3, p. 703-717, Mar. 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941-02**: determinação da densidade básica em madeira. Rio de Janeiro, 2003a. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13999**: determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525 °C. Rio de Janeiro, 2003b. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14853:** determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário estatístico da ABRAF 2012, ano base 2011.** Brasília, 2012.150 p.

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

AVELAR, F. F. **Utilização de fibras de piaçava (*Attalea funifera*) na preparação de carvões ativados.** 2008. 88 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

AVELAR, F. F. et al. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, Essex, v.101, p. 4639-4645, Jan. 2010.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 66, p.189-195, Dec. 2003.

BAÇAOUI, A. et al. Activated carbon production from Moroccan olive wastes: influence of some factors. **Environmental Technology**, London, v. 19, n.12, p. 1203-1212, 1998.

BAÇAOUI, A. et al. Optimization of conditions for the preparation of activated carbon from olive-waste cakes. **Carbon**, Elmsford, v. 39, p. 425-432, May 2001.

BAGBY, M. O. et al. Determination of lignin in non-wood plant fibre sources. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 54, n. 11, p.1876-1878, Nov. 1971.

BANDEIRA, J. F. M. **Propriedades de carvões ativados produzidos a partir de diferentes materiais precursores**. 2007. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.

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

BANSAL, R. C.; DONNET, J.B.; STOECKLI, F. **Active carbon**. New York: M. Dekker, 1988.520 p.

BARROS, S. V. S. **Avaliação da biomassa de espécies exóticas e nativas como fonte alternativa para geração de energia**. 2006. 76 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais e Ambientais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2006.

BECK, N.V. et al. Characterization of surface oxides on carbon and their influence on dynamic adsorption. **Carbon**, Elmsford, v. 40, p. 531-540, May 2002.

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.

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

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

BORGES, W. M. D. S. **Avaliação do potencial de carvões ativados (pó e briquetados) produzidos a partir de resíduos de madeira na adsorção de poluentes**. 2014. 81 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

BRITO, O. J.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: I., densidade e teor de lignina da madeira de Eucalipto. **IPEF**, Piracicaba, n. 14, p. 9-20, jun. 1977.

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

BRUM, S.S. et al. 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, nov. 2008.

BUENO, C. I. 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, out. 2007.

CAMBUIM, K. B. **Carvão de endocarpo de Coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações**. 2009. 139 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CASTRO, G. R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com ligante p-Aminobenzoico em pré-concentração de íons metálicos**. 2003. 57 p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

CHATTOPADHYAYA, G. et al. Preparation and characterization of chars and activated carbon from Saskatchewan lignite. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 87, n. 11, p. 997-1006, Nov./Dec. 2006.

CHEN, X.; JEYASEELAN, S.; GRAHAM, N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. **Waste Management**, Oxford, v. 22, n. 7, p. 755-760, Mar. 2002.

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.

COELHO, T. L. **Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana com epícloridina e impregnadas com heparina**. 2006. 76 p. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

COLLET, F. Estudo comparativo, em escala de laboratório, de diversas madeiras utilizadas na fabricação de carvão vegetal. **Boletim da Associação Brasileira de Metais**, São Paulo, v. 42, n. 12, p. 5-14, 1955.

CONTRERAS, M. S. et al. A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides. **Carbon**, Elmsford, v. 48, n. 11, p. 3157-3168, May 2010.

COUTINHO, A. R.; BARBIERI, F. C.; PAVANI, P.A. Preparação de carvões ativados a partir de fibras de celulose. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO, 2., 1998, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: UFSC, 2000. p.139-144.

COUTO, G. M. **Utilização da serragem de *Eucalyptus* sp. na preparação de carvões ativados**. 2009. 108 p. Dissertação (Mestrado Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CRUZ, J. P. **Crescimento e produção de *Tectona grandis* na região de Tangará da Serra, Mato Grosso**. 2005. 45 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2005.

CRUZ JUNIOR, O. F. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica**. 2010. 73p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

DABROWSKI, A. et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, n. 8, p. 1049-1070, Sept. 2005.

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.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S.; GAD, H. M. H. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 57, n.11, p. 1723-1231, Mar. 2003.

DASTGHEIB, S. A.; KARANFIL, T. Adsorption of oxygen by heat-treated granular and fibrous activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 274, n. 1, p. 1-8, June 2004.

DEBRASSI, A.; TONELLI, M. C. L.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-Carboximetil quitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 764-770, mar. 2011.

EL-SAYED, Y.; BANDOSZ, T. J. Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 273, n. 1, p. 64-72, May 2004.

EL-SHEIKH, A. H. et al. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 71, n.1, p. 151-164, Mar. 2004.

FEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO ESTADO DE MATO GROSSO. **Diagnóstico de florestas plantadas do Estado de Mato Grosso**. Cuiabá, 2013. Disponível em: <http://imea.com.br/upload/Relatorio_final_floresta_plantada.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2014.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. 116 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

FIGUEIREDO, J. L. et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, Elmsford, v. 37, n. 9, p. 1379-1389, Dec. 1999.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Elección de especies arbóreas para plantación**. Roma, 1959. 375 p.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, Leipzig, v. 57, p. 385-470, 1906.

GERGOVA, K. et al. Evolution of the active surface of carbons produced from various raw materials by steam pyrolysis/activation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 58, n. 4, p. 321-330, Apr. 1993.

GIRALDO-GUTIÉRREZ, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 81, n. 2, p. 278-284, Jan. 2008.

GIRGIS, B. S.; EL-HENDAWY, A. A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 52, n. 2, p. 105-117, Apr. 2002.

GOLDSCHMIDT, O. Ultraviolet spectra lignin: occurrence, formation, structure and reactions. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). **Lignins, occurrence, formation, structure and reactions**. New York: Wiley Interscience, 1971. p.241-266.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, v. 47, n. 8, p.36-38, ago. 1986.

GONZÁLEZ, J. F. et al. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 85, n. 1/2, p. 134-141, May 2009.

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

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis: revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, jan./fev. 2000.

GUILARDUCI, V. V. S. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, fev. 2006.

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 100, n.1/3, p. 12-19, Mar. 2007.

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation. **Carbon**, Elmsford, v. 44, n. 8, p. 1464-1475, July 2006.

GÜRSES, 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. 2005.

HEIJMAN, S. G. J.; HOPMAN, R. Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new concepts. **Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, New York, v. 151, n. 1, p. 303-310, June 1999.

INSTITUTO DE PESQUISAS FLORESTAIS. *Tectona grandis* (Teca). Piracicaba, 2003. Disponível em: <<http://www.ipef.br/identificacao/tectona.grandis.asp>>. Acesso em: 16 jan. 2015.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of chemical terminology**: gold book. Zurich, 1994. Disponível em: <<http://www.iupac.org/home/publications.html>>. Acesso em: 20 dez. 2014.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active carbon**. Chichester: E. Horwood, 1991. 280 p.

JANKOWSKY, I. P.; GALVÃO, A. P. M. Influência do teor de extrativos na umidade de equilíbrio da madeira. **IPEF**, Piracicaba, v. 18, p. 1-33, jun.1979.

KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMASIVAYAM, C. Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. **Separation and Purification Technology**, London, v. 24, p. 497-505, Apr. 2001.

KAUSTUBHA, M.; DAS, D.; BISWAS, M. N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 115, n. 1/2 p. 121-131, Dec. 2005.

KIM, D. J. et al. Ordered mesoporous carbons: implication of surface chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan. **Carbon**, Elmsford, v. 43, n. 9, p.1868-1973, Aug. 2005.

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

KRISHNAPILLAY, B. Silviculture and management of teak plantations. **Unasylya**, Rome, v. 51, n. 201, p. 14-21, June2000.

LAMPRECHT, H. **Silvicultura nos trópicos**: ecossistemas florestais e respectivas espécies arbóreas: possibilidades e métodos de aproveitamento sustentado. Rossdorf: Verlgas, 1990. 343 p.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 40, p. 1361-1403, Sept. 1918.

LÁSZLÓ, K. Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 265, n. 1/3, p. 32-39, Sept. 2005.

LASZLO, K.; SZÚCS, A. Surface characterization of polyethylene terephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2, 3, 4-trichlorophenol solutions. **Carbon**, Elmsford, v. 39, n. 13, p. 1945-1953, Nov. 2001.

LE PAGE, J.; COSYNS, J.; COURTY, P. **Applied heterogeneous catalysis design, manufacture, use of solid catalysis**. Paris: Technip, 1987.84 p.

LIU, S.X. et al. Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification. **Journal of Hazardous Material**, Amsterdam, v. 141, n. 1, p. 315-319, Mar. 2007.

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, Feb. 2004.

MACIAS-GARCÍA, A. et al. Preparation of active carbons from a commercial holm-oak charcoal: study of micro- and meso-porosity. **Wood Science Technology**, Zurich, v. 37, p. 385-394, May 2004.

MAHMOODI, N. M. et al. The effect of pH on the removal of anionic dyes from colored textile wastewater using a biosorbent. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 120, n. 5, p. 2996-3003, Jan. 2011.

MATRICARDI, W. A. T. **Efeito dos fatores do solo sobre o desenvolvimento da teca (*Tectona grandis* L.f.) cultivada na grande Cáceres, Mato Grosso**. 1989. 135 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 1989.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of solids**. Oxford: Oxford University, 1994. 406 p.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MORENO, R. M.; ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C.; FRANCO, T. T. Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões Ativados utilizando iodo e azul de metileno. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, Campinas. **Anais...** Campinas: UNICAMP, 2005.p. 6.

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

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.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: L editora, 2002. 300 p.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. **Revista e Portal Meio Filtrante**, Santo André, ano 5, n. 3, set./out. 2006. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=254>>. Acesso em: 10 set. 2014.

NAMASAVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water. **Desalination**, Amsterdam, v. 219, n.1/3, p. 1-13, Jan. 2008.

NOROOZI, B. et al. Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent-Silkworm pupa. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 139, n. 1, p. 167-174, Jan. 2007.

NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 472-476, jan. 2011.

OPARINA, L. V. et al. Sb. Tr. VNII GIDROLIZA. **RAST Mater**, London, v. 19, p. 176-86, 1971.

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials three independent reactions model. **Fuel**, London, v. 78, n. 3, p. 349-358, Feb. 1999.

PANDEY, D.; BROWN, C. Teak: a global overview. **Unasyuva**, Rome, v. 51, n. 201, p. 3-13, 2000.

PELISSARI, A. L.; CALDEIRA, S. F.; DRESCHER, R. Desenvolvimento quantitativo e qualitativo de *Tectona grandis* L.f. em Mato Grosso. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 20, n. 3, p. 371-383, set. 2013.

PENA, R. S.; RIBEIRO, C. C.; GRANDI, J. G. Influência da temperatura nos parâmetros de modelos bi-paramétricos que predizem isotermas de adsorção de umidade do guaraná (*Paullinia cupana*) em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 229-232, set./dez. 1997.

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

PIERANGELI, M. A. P. et al. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 8, p. 1077-1084, ago. 2001.

PINTAR, A. Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 77, n. 4, p. 451-465, Jan. 2003.

PINTO, M. L. **Propriedades e características da madeira de teca (*Tectona grandis*) em função da idade**. 2007. 131 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L. S.; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). **Acta Amazonica**, Manaus, v. 42, n. 4, p. 541-548, jan. 2012.

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.

RAMÓN, M. V. L. et al. On the characterization of acid and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, Elmsford, v. 37, n. 8, p.1215-1221, Jan. 1999.

RASHIDI, N. A. et al. Activated carbon from renewable agricultural residues using single step physical activation: a preliminary analysis. **APCBEE Procedia**, New York, v. 3, p.84-92, May 2012.

REINOSO, F. R. **Adsorbentes em la solución de algunos problemas ambientales**. Madrid: CYTED, 2004. 208 p.

RIEGEL, I. et al. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 32, n. 3, p. 533-543, maio/jun. 2008.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, New York, v. 76/77, n. 1, p. 271-294, July 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, Dec. 2005.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, Amsterdam, v. 280, n. 1/3, p. 1-13, Oct. 2011.

SAMPAIO, A. J. A teca da Índia e a do Brasil. **Revista Florestal**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 9, p. 7-10, 1930.

SCHETTINO JUNIOR, M. A. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH**. 2004. 79 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em Carvão ativado comercial**. 2008. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCHNEIDER, R. M. et al. Otimização das condições operacionais na remoção de cromo em coluna de carvão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005, Campo Grande. **Anais...** Campo Grande: ABES, 2005. p. 241.

SHAFEEYAN, M. S. et al. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 89, n. 2, p. 143-151, Nov. 2010.

SMÍSEK, M.; CERNEÝ, S. Active carbon: manufacture, properties and applications. **Analytical Chemistry**, New York, v. 42, n. 14, p. 81A-81A, Dec. 1970.

SNOEYINK, V. L.; WEBER, W. J. The Surface chemistry of active carbon: a discussion of structure and surface functional groups. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 1, n. 3, p. 228-234, Mar. 1967.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de Celulignina**. 2001. 154 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 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SOLEIMANI, M.; KAGHAZCHI, T. Adsorption of gold ions from industrial waste water using activated carbon derived from hard shell of apricot stones: an agricultural waste. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 13, p. 5374-5383, Sept. 2008.

SOUZA, R. S. et al. Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 39, n.3, p. 661-668, nov. 2009.

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

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

TAY, J. H. et al. Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. **Chemosphere**, Oxford, v. 44, n. 1, p. 45-51, July 2001.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science and Technology**, New York, v. 39, n. 16, p. 6245-6250, July 2005.

TOLEDO, T. V. et al. Adsorção de Arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita:óxido de ferro. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 561-567, Feb. 2011.

TONINI, H.; COSTA, M. C. G.; SCWENGBER, L. A. M. Crescimento da Teca (*Tectona grandis*) em reflorestamento na Amazônia Setentrional. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 59, p. 5-14, dez. 2009.

TONINI, H. et al. Avaliação de espécies florestais em área de mata no estado de Roraima. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 1, p. 8-18, mar. 2006.

TRUGILHO, P. F. et al. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, Lavras, v.7, n. 2, p. 104-114, fev. 2001.

VITOLLO, S.; SEGGIANI, M. Mercury removal from geothermal exhaust gas by sulfur-impregnated and virgin activated carbons. **Geothermics**, Elmsford, v. 31, n. 4, p. 431-442, Aug. 2002.

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

YANG, H. et al. Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, London, v. 86, n. 12/13, p. 1781-1788, Aug. 2007.

YANG, R. T. **Adsorbentes: fundamentals and applications**. New Jersey: J. Wiley, 2003.424 p.

YATES, M. et al. Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 37, n. 1/2, p. 201-208, May 2000.

ZDRAVKOV, B. D. et al. Pore classification in the characterization of porous materials: a perspective. **Central European Journal of Chemistry**, Warsaw, v. 5, n. 2, p. 385-395, June 2007.

ZHAO, N. et al. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI). **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 115, n. 1/2, p. 133-138, Dec. 2005.