

**UTILIZAÇÃO DE FIBRAS DE PIAÇAVA
(*Attalea funifera*) NA PREPARAÇÃO DE
CARVÕES ATIVADOS**

FABIANA FERREIRA AVELAR

2008

FABIANA FERREIRA AVELAR

**UTILIZAÇÃO DE FIBRAS DE PIAÇAVA (*Attalea funifera*) NA
PREPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Lavras como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica,
para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora

Profa. Dra. Maria Lúcia Bianchi

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2008

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Avelar, Fabiana Ferreira.

Utilização de fibras de piaçava (*Attalea funifera*) na preparação
de carvões ativados / Fabiana Ferreira Avelar. – Lavras : UFLA, 2008.
72 p. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2008.

Orientadora: Maria Lúcia Bianchi

Bibliografia

1. Carvão ativado. 2. Fibras de piaçava. 3. Adsorção. 4. Contaminantes
orgânicos. 5. Metais. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 662.74

FABIANA FERREIRA AVELAR

**UTILIZAÇÃO DE FIBRAS DE PIAÇAVA (*Attalea funifera*) NA
PREPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Lavras como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica,
para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 1º de agosto de 2008

Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

UFLA

Profª. Dra. Patrícia Benedini Martelli

UFSJ

Profª. Dra. Maria Lúcia Bianchi
UFLA
(Orientadora)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

A minha família, em especial aos meus pais, João e Lúcia.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, sempre presente em minha vida, agradeço por ter me dado força para chegar até aqui.

Aos meus pais, João e Lúcia, agradeço por toda dedicação, paciência, carinho, amor em todos esses anos e, também, pela valorização que deram a minha formação e educação.

A meus irmãos, André e Luciana, e cunhados, Foca e Danúbia, agradeço pelo carinho, amizade, companheirismo e por sempre torcerem por mim.

A toda a minha família: Vó Margarida, tios, tias, primos e primas. Obrigada pelo carinho, confiança e por todos os momentos alegres que a presença de vocês me proporciona.

À Paulize e à Marcele, que foram mais que companheiras de república, foram amigas, irmãs, conselheiras.... Obrigada por tudo que me ensinaram e pela agradável convivência que tivemos.

Às amigas Paulinha, Rê, Déia e Rô agradeço o companheirismo e a alegria em todos esses anos de amizade.

A minha orientadora, Maria Lúcia Bianchi, agradeço a oportunidade, os ensinamentos e a amizade.

Aos professores Luiz Carlos e Patrícia agradeço as sugestões, que muito enriqueceram este trabalho.

Aos “Maluquetes”: Estelinha, Lilika e Rachide. Obrigada pela ajuda e pela amizade. Foi muito bom ter conhecido e convivido com vocês!

Aos amigos do laboratório: Iara, Fabiane, Cíntia, Kele, Eliane, Roberta, Elaine, Gui, Zé Galinha, Dedé. Obrigada pela agradável convivência.

À amiga Simone agradeço o carinho, a preocupação e o companheirismo.

À Maráisa e Diana, que muito me ajudaram neste trabalho, meu sincero obrigada!

Aos professores do Departamento de Química da UFLA, pelo profissionalismo e colaboração para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento, Joalis, D. Selma, Xulita, Miriam e Lílian, agradeço a ajuda, a atenção e a paciência.

Ao Laboratório de Análise Foliar, pelas análises de metais no espectrofotômetro de absorção atômica.

Ao Departamento de Química da UFMG, pelas análises de área superficial.

À CAPES, pela concessão de bolsa.

E a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização e conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 Piaçava.....	3
2.2 Carvão ativado.....	5
2.2.1 Material precursor.....	5
2.2.2 Precursores de origem vegetal.....	6
2.2.3 Produção de CA.....	9
2.2.4 Porosidade.....	11
2.3 Processo de adsorção.....	13
2.3.1 Modelo de Langmuir.....	16
2.3.2 Modelo de Freundlich.....	17
2.3.3 Equação BET.....	17
2.4 Contaminantes em meio aquoso.....	18
2.4.1 Corantes.....	18
2.4.2 Fenol.....	21
2.4.3 Metais.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 Obtenção das fibras de piaçava.....	24
3.2 Preparação dos carvões ativados (CAs).....	24
3.2.1 Ativação química.....	24

3.2.2 Ativação física	25
3.2.3 Rendimento	25
3.3 Caracterização dos CAs	25
3.3.1 Área superficial BET	25
3.3.2 Análise elementar (CHN)	26
3.3.3 Análise termogravimétrica (ATG).....	26
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
3.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	26
3.4 Cinética de adsorção	26
3.5 Testes de adsorção	27
4.1 Rendimento.....	29
4.2 Área BET	30
4.3 Análise elementar (CHN)	33
4.4 Análise termogravimétrica (ATG).....	34
4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
4.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	43
4.7 Cinética de adsorção	44
4.8 Isotermas de adsorção.....	49
4.8.1 Azul de metileno.....	49
4.8.2 Vermelho reativo	51
4.8.3 Fenol	53
4.8.4 Cromo	55
4.8.5 Cobre.....	57
4.8.6 Zinco	59
5 CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE ABREVIATURAS

ATG	Análise termogravimétrica
CA	Carvão ativado
CA comercial	Carvão ativado comercial
CA CO ₂	Carvão ativado com dióxido de carbono
CA FeCl ₃	Carvão ativado com cloreto férrico
CA H ₂ O	Carvão ativado com vapor d'água
CA H ₃ PO ₄	Carvão ativado com ácido fosfórico
CAs	Carvões ativados
CA ZnCl ₂	Carvão ativado com cloreto de zinco
C _{eq}	Concentração do adsorbato no equilíbrio
CHN	Análise elementar: carbono, hidrogênio e nitrogênio
DFT	Density Functional Theory
DTG	Derivada da termogravimetria
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
K _F	Constante de Freundlich
K _L	Constante de equilíbrio de Langmuir
m	Massa do adsorvente (g)
<i>m</i>	Massa final do carvão ativado (g)
<i>m</i> ₀	Massa do precursor (g)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

P/P_0	Pressão relativa
q_{eq}	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q_m	Capacidade máxima de adsorção obtida do modelo de Langmuir
S_{BET}	Área superficial obtida pelo método de Brunnauer, Emmett e Teller ($m^2 g^{-1}$)
TD	Temperatura de degradação ($^{\circ}C$)
TG	Termogravimetria
V	Volume de adsorbato (L)
V_{meso}	Volume de mesoporos ($cm^3 g^{-1}$)
V_{micro}	Volume de microporos ($cm^3 g^{-1}$)
V_{total}	Volume total de poros ($cm^3 g^{-1}$)
X	Rendimento dos carvões ativados (%)
$1/n$	Intensidade de sorção obtida do modelo de Freundlich
λ	Comprimento de onda (nm)

LISTA DE FIGURAS

		Página
FIGURA 1	Estrutura da celulose.....	7
FIGURA 2	Álcoois precursores da lignina: a) p-cumarílico, b) coniferílico e c) sinapilítico.....	8
FIGURA 3	Diferentes tipos de poros em um sólido. A- poro aberto, F- poro fechado, T- poro de transporte e G- poro tipo gaiola.....	12
FIGURA 4	Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões ativados.....	15
FIGURA 5	Estrutura do corante vermelho reativo.....	20
FIGURA 6	Estrutura do corante azul de metileno.....	20
FIGURA 7	Estrutura do composto orgânico fenol.....	21
FIGURA 8	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K da piaçava, do CA ZnCl ₂ , CA H ₃ PO ₄ , CA FeCl ₃ , do CA CO ₂ e do CA H ₂ O.....	31
FIGURA 9	Distribuição de volume de poros do CA ZnCl ₂ , CA H ₃ PO ₄ e CA FeCl ₃	31
FIGURA 10	Análise termogravimétrica da piaçava.....	36
FIGURA 11	Análise termogravimétrica do CA ZnCl ₂	36
FIGURA 12	Análise termogravimétrica do CA H ₃ PO ₄	37
FIGURA 13	Análise termogravimétrica do CA FeCl ₃	37
FIGURA 14	Análise termogravimétrica do CA CO ₂	38
FIGURA 15	Análise termogravimétrica do CA H ₂ O.....	39
FIGURA 16	Micrografias da piaçava.....	40
FIGURA 17	Micrografias do CA ZnCl ₂	41
FIGURA 18	Micrografias do CA H ₃ PO ₄	41

FIGURA 19	Micrografias do CA FeCl ₃	41
FIGURA 20	Micrografias do CA CO ₂	42
FIGURA 21	Micrografias do CA H ₂ O.....	42
FIGURA 22	Espectros de infravermelho da piaçava, do CA ZnCl ₂ , do CA H ₃ PO ₄ , do CA FeCl ₃ , do CA CO ₂ e do CA H ₂ O.....	43
FIGURA 23	Cinética de adsorção do azul de metileno 50 mg L ⁻¹	44
FIGURA 24	Cinética de adsorção do vermelho reativo 50 mg L ⁻¹	46
FIGURA 25	Cinética de adsorção de fenol 50 mg L ⁻¹	47
FIGURA 26	Cinética de adsorção de Cr ⁺⁶ 50 mg L ⁻¹	47
FIGURA 27	Cinética de adsorção de Cu ⁺² 50 mg L ⁻¹	48
FIGURA 28	Cinética de adsorção de Zn ⁺² 50 mg L ⁻¹	49
FIGURA 29	Isotermas de adsorção de azul de metileno.....	50
FIGURA 30	Isotermas de adsorção de vermelho reativo.....	52
FIGURA 31	Isotermas de adsorção de fenol.....	54
FIGURA 32	Isotermas de adsorção de Cr ⁺⁶	56
FIGURA 33	Isotermas de adsorção do íon Cu ⁺²	58
FIGURA 34	Isotermas de adsorção do íon Zn ⁺²	60

LISTA DE TABELAS

		Página
TABELA 1	Análise química das fibras de piaçava.....	09
TABELA 2	Rendimento percentual dos carvões ativados da piaçava....	29
TABELA 3	Parâmetros da caracterização textural dos carvões ativados da piaçava.....	33
TABELA 4	Composição elementar dos materiais.....	34
TABELA 5	Resultados da análise termogravimétrica.....	40
TABELA 6	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de azul de metileno.....	50
TABELA 7	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de vermelho reativo.....	53
TABELA 8	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de fenol.....	55
TABELA 9	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr^{+6}	56
TABELA 10	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cu^{+2}	58
TABELA 11	Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Zn^{+2}	61

RESUMO

AVELAR, Fabiana Ferreira. **Utilização de fibras de piaçava (*Attalea funifera*) na preparação de carvões ativados**. 2008. 72 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras¹.

As fibras de piaçava, resíduo da indústria de vassouras, foram utilizadas como material precursor na preparação de carvões ativados. Foram preparados carvões ativados quimicamente com cloreto de zinco, ácido fosfórico e cloreto férrico e carvões ativados fisicamente com dióxido de carbono e vapor d'água. Os carvões obtidos foram caracterizados por adsorção/dessorção de N₂ para cálculo da área BET, análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (ATG), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os materiais foram testados quanto à capacidade de adsorção de contaminantes em meio aquoso: azul de metileno, vermelho reativo, fenol, íon Cr⁺⁶, íon Cu⁺² e íon Zn⁺². Os carvões da piaçava apresentaram alto rendimento e os materiais obtidos por ativação química tiveram maior rendimento que os ativados fisicamente. O CA ZnCl₂ foi o que apresentou maior área superficial (1190 m² g⁻¹) e o CA H₃PO₄, o maior volume de poros (0,543 cm³ g⁻¹). Pela análise de CHN, verificaram-se, após a pirólise e a ativação da piaçava, o aumento dos teores de carbono e a diminuição dos teores de oxigênio e hidrogênio. A ATG, sob fluxo de N₂, mostrou que os CAs da piaçava são estáveis até, aproximadamente, 500°C, com exceção do CA FeCl₃, o qual começa a se degradar a 300°C. As micrografias mostraram que as morfologias dos carvões preparados são semelhantes entre si e diferentes do material precursor (piaçava). Os espectros de infravermelho confirmaram a pirólise dos materiais. Os carvões preparados demonstraram ser bons adsorventes dos contaminantes testados. O CA ZnCl₂ foi mais eficiente na adsorção do azul de metileno e do Cu⁺². O CA H₂O foi melhor adsorvente para o vermelho reativo e fenol, enquanto o CA CO₂ foi para os íons Cr⁺⁶ e Zn⁺².

¹ Orientadora: Maria Lúcia Bianchi - UFLA (Orientadora)

ABSTRACT

AVELAR, Fabiana Ferreira. **Utilization of piassava fibers (*Attalea funifera*) for activated carbons preparation.** 2008. 72 p. Dissertation (Master's degree in Agroquímica) – Federal University of Lavras, Lavras².

The piassava fibers, piassava broom production waste, were used as a precursor to prepare activated carbons. The activated carbons were prepared by chemical activation with zinc chloride, phosphoric acid and iron chloride and by physical activation with carbon dioxide and water steam. The resulting activated carbons were characterized by N₂ adsorption/desorption for calculate the BET surface area, elementary analysis (CHN), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electronic microscopy (SEM). The adsorption capacity of the materials were tested for water contaminants models: methylene blue, reactive red, phenol, Cr⁺⁶, Cu⁺² and Zn⁺² ions. The activated carbons showed high yield, the materials obtained by chemical activation exhibited higher yield than those obtained by physical activation. The CA ZnCl₂ showed the largest surface area (1190 m² g⁻¹) whereas the CA H₃PO₄ showed the highest pore volume (0,543 cm³ g⁻¹). The CHN analysis revealed that the contents of carbon were increased whereas the contents of hydrogen and oxygen were decreased after pyrolysis and activation process. The TGA in N₂ showed that the activated carbons are stables up to 500°C, except CA FeCl₃, which is stable up to 300°C. The SEM images showed that the carbons have similar morphologies, but they are different of the precursor. The infrared spectra showed that the materials were pirolysed. The materials are good adsorbents for the tested contaminants models. The CA ZnCl₂ was more efficient in the adsorption of methylene blue and Cu⁺² ion. The CA H₂O was better adsorbent for reactive red and phenol, while the CA CO₂ was better for Cr⁺⁶ and Zn⁺² ions.

²Guidancee Committee: Maria Lúcia Bianchi –UFLA (Adviser).

1 INTRODUÇÃO

As fibras de piaçava são responsáveis por quase 97% das fibras provenientes do extrativismo vegetal. Sua produção foi, em 2006, de, aproximadamente, 81 mil toneladas, o que gerou uma receita de R\$ 88,9 milhões. Quase 90% dessas fibras foram produzidas na Bahia (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2006).

A principal utilização das fibras de piaçava é na fabricação de vassouras industriais e domésticas, de escovas e de coberturas de quiosques. No entanto, estima-se que 20% dessas fibras sejam descartadas no processamento industrial, as quais são, na maioria das vezes, queimadas. São poucos os estudos que relatam a utilização dessas fibras residuais.

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Como consequência desses fatores, observam-se grandes alterações na qualidade do solo, ar e água.

A poluição da água por diversos compostos tóxicos é motivo de grande preocupação. A procura por novas tecnologias para a remoção desses compostos do meio aquoso tem ganhado importância, uma vez que a quantidade de água residuária a ser tratada é bastante elevada e as legislações ambientais estão cada vez mais severas.

Está ocorrendo um grande desenvolvimento nos processos de adsorção, que envolvem a transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido, podendo ser bastante eficaz e econômico no tratamento de efluentes. É necessário, portanto, buscar materiais de custo relativamente baixo para serem utilizados industrialmente como adsorventes.

Carvões ativados são eficientemente empregados em muitos processos de remediação ambiental, devido à sua alta capacidade de adsorção, a qual possibilita sua utilização na remoção de grande variedade de contaminantes presentes em meio aquoso. Isso porque, além da elevada área superficial, os carvões ativados possuem diversos grupos funcionais superficiais com afinidades para vários adsorbatos, justificando a grande relevância desse adsorvente no tratamento de efluentes industriais.

Alguns tipos de resíduos são vistos, atualmente, com grande interesse, devido à variada aplicabilidade que podem apresentar em vários ramos industriais, à facilidade de obtenção e à importância econômica apreciável. A produção de carvão ativado a partir de rejeitos sólidos, pelo princípio da conversão térmica, pode ser vantajosa, especialmente quando o material precursor é abundante e a sua deposição se torna um problema ambiental (Martins et al., 2006).

Nesse contexto, este trabalho foi realizado com o objetivo geral de preparar carvões ativados, utilizando-se, como material precursor, resíduos de fibras de piaçava provenientes de uma indústria de vassouras. Os objetivos específicos foram: (a) produzir carvões ativados por meio de processos de ativação química e física; (b) caracterizar os materiais obtidos e (c) testar os carvões ativados preparados como adsorvente de compostos orgânicos (azul de metileno, vermelho reativo e fenol) e íons metálicos (Cr^{+6} , Cu^{+2} e Zn^{+2}).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Piaçava

A palmeira *Attalea funifera* Martius, conhecida por piaçava, é espécie nativa e endêmica do sul do estado da Bahia. O nome vulgar piaçava é de origem tupi, traduzido como planta fibrosa, com a qual se faz utensílios caseiros (Bueno, 1982). Segundo Lima (1984), esta palmeira foi citada na carta de Pero Vaz de Caminha, quando do descobrimento do Brasil, sem que tenha, entretanto, tratado do seu uso.

A faixa de incidência natural da piaçava é restrita à zona costeira (até 60 km para o interior) e é principalmente concentrada entre 13°S e 17°S de latitude, destacando-se os municípios de Cairú, Ilhéus, Nilo Peçanha, Ituberá, Taperoá, Canavieiras, Belmonte e Valença, como principais produtores. Esta palmeira tem seu crescimento favorecido em regiões de temperatura média quente (24°C) e alta umidade relativa (>80%) (Vinha & Silva, 1998).

Produtora de fibra longa, resistente, rígida, lisa, de textura impermeável e de alta flexibilidade, a piaçava se desenvolve bem em solos de baixa fertilidade e com características físicas inadequadas para a exploração econômica de muitos cultivos. Cada palmeira pode formar de 8-10 kg de fibras, sendo estas de até 4 m de comprimento, com largura média de 1,1 mm e colhidas uma vez por ano (D'Almeida et al., 2006).

A necessidade de pouco recurso financeiro para o plantio, a manutenção e a exploração torna a piaçaveira uma opção agrícola atraente, pelos reduzidos riscos e altos rendimentos que proporciona ao investidor. Quando plantadas de maneira criteriosa e racional, as palmeiras começam a produzir, economicamente, a partir do sétimo ano. As fibras devem ser colhidas apenas

uma vez ao ano, para possibilitar a formação de fibras mais longas e de melhor valor comercial (Vinha & Silva, 1998).

A importância econômica da piaçava está na extração das suas fibras industriais, destacando-se a fabricação de vassouras, o enchimento nos assentos de carros, cordoaria e escovões. O resíduo obtido de sua limpeza, o qual é conhecido como bagaço, fita ou borra, serve para a cobertura de casas, tanto no meio rural como no urbano. Atualmente, este produto é muito utilizado na cobertura de quiosques em áreas de lazer, como sítios, clubes e praças. Outro emprego é como isolante térmico. O bulbo da piaçaveira nova é um palmito de agradável sabor. A amêndoa do fruto (coco) é usada para fazer mingau, farinha e canjica. O maior emprego do coco, atualmente, é como semente para a formação de mudas, mas também constitui uma fonte alternativa de energia, quando empregado como carvão ou, mesmo, na queima direta em forno industrial. Além disso, o coco presta-se para o fabrico de botões, boquilhas de cachimbo, piteiras, punhos de bengala e objetos de adorno (Melo, 2008).

Os resíduos do beneficiamento, limpeza e separação da fibra de piaçava podem ser empregados no preparo de substrato para a floricultura tropical, na composição de aglomerados para isolamento térmico, compostos com látex de seringueira ou espuma na indústria automotiva e na extração de substâncias químicas da fibra para a área biomédica, como membranas de permeabilidade seletiva (Melo et al., 2000).

Estudos têm sido realizados utilizando-se fibras de piaçava, descartadas de uma indústria de vassouras, como reforço na preparação de compósitos de poliéster reforçados com essas fibras. As propriedades mecânicas de flexão do compósito obtido foram relatadas por Aquino et al. (2001), enquanto os efeitos da secagem da fibra e da pressão de moldagem do compósito foram estudados por Deus et al. (2005).

2.2 Carvão ativado

Carvão ativado (CA) é um material carbonáceo poroso, com grande área superficial, o qual possui alta capacidade de adsorção (Smísek & Cerný, 1970). Além da sua excelente capacidade de adsorção, o carvão ativado também exibe atividade catalítica, devido à sua elevada área superficial e às propriedades químicas superficiais (Faria et al., 2005).

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

2.2.1 Material precursor

As características físico-químicas do carvão ativado dependem do tipo de material precursor utilizado e das condições de ativação. Na manufatura de CA podem-se utilizar diferentes precursores de origem vegetal, animal e mineral. As matérias-primas usadas comumente para a fabricação de CA são casca de coco, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras (duras e moles), turfa, resíduos de petróleo, ossos de animais, etc. Atualmente, podem ser utilizados vários materiais abundantes, renováveis e de baixo custo, os quais possuem alto conteúdo de carbono e baixo conteúdo de compostos inorgânicos (Bansal et al., 1988). Entre esses, encontram-se os resíduos agroindustriais, sendo a produção de CA uma alternativa viável para o aproveitamento desses materiais, que são gerados na colheita e no processamento de produtos agrícolas.

Muitos trabalhos têm relatado a produção de carvão ativado a partir desses resíduos, como o uso de caroço de azeitona (Carrasco-Marin et al., 1992; Alaya et al., 2000), caroço de cereja (Lussier et al., 1994), caroço de pêssego (Molina-Sabio et al., 1995; Arriagada et al., 1997), espiga de milho (Tsai et al., 1997), casca de noz (Ahmadpour & Do, 1997), casca de arroz (Schettino et al., 2007), resíduo de erva-mate (Gonçalves et al., 2007), grãos de café (Oliveira et al., 2005) e vários outros.

2.2.2 Precusores de origem vegetal

Os materiais vegetais, alguns dos quais têm sido muito empregados na produção de carvão ativado, são constituídos, basicamente, pelos compostos estruturais ou celulares (celulose, hemicelulose e lignina) e constituintes menores. Estes últimos incluem compostos orgânicos, também chamados de extraíveis (ésteres, álcoois, esteróides e outros) e inorgânicos, ou compostos minerais (sulfatos, oxalatos, carbonatos ou silicatos de cálcio, potássio e magnésio, principalmente). A proporção desses constituintes varia para cada material (Sjöström, 1981).

A celulose é um polissacarídeo, parcialmente cristalino, constituído por unidades monoméricas de β -D-glucose unidas por ligações glicosídicas do tipo 1-4 (Sjöström, 1981) e um dos principais componentes da parede celular das plantas. Sua estrutura é mostrada na Figura 1.

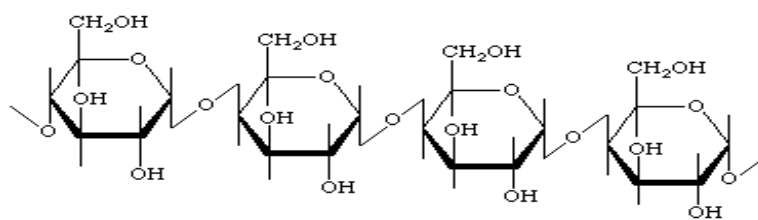


FIGURA 1. Estrutura da celulose.

A celulose tem uma estrutura linear ou fibrosa, na qual se estabelecem múltiplas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das distintas cadeias de glicose, tornando-as impenetráveis à água e, portanto, insolúveis (Fengel & Wegener, 1991).

O termo hemicelulose se refere a polissacarídeos de massas moleculares relativamente baixas, os quais estão intimamente associados à celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a celulose contém como unidade fundamental exclusivamente a β -D-glicose, as hemiceluloses são polímeros em cuja composição podem aparecer, condensadas em proporções variadas, diferentes unidades de açúcares, pertencentes aos grupos das pentoses, hexoses, ácidos hexourônicos e deoxiexoses (Fengel & Wegener, 1989).

A lignina é uma macromolécula de estrutura complexa, encontrada principalmente na lamela média dos materiais vegetais, atuando como composto de ligação da celulose e polioses, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra (Morais et al., 2005b).

A lignina é um polímero natural proveniente da condensação de três álcoois precursores: p-cumarílico, coniferílico e sinapilítico (Figura 2). A proporção destes três compostos resulta em diferentes tipos de lignina (Fengel & Wegener, 1989).

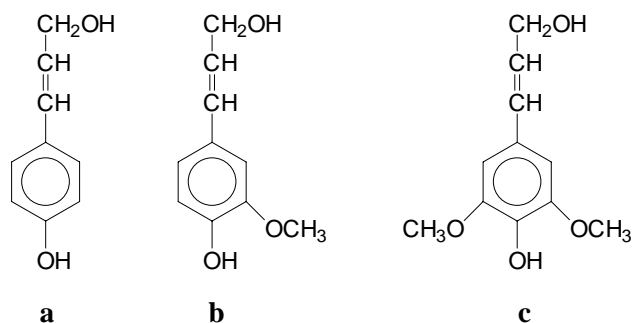


FIGURA 2. Álcoois precursores da lignina: a) p-cumarílico, b) coniferílico e c) sinapilítico.

Em relação ao preparo de carvões ativados, a utilização de lignina como material precursor é vantajosa, uma vez que seu alto conteúdo fenólico proporciona maiores rendimentos em carvão do que aqueles obtidos dos dois outros componentes macromoleculares, celulose e hemicelulose (Khezami et al., 2005).

Os extrativos, considerados constituintes secundários, são compostos químicos de baixa massa molecular que não fazem parte da estrutura celular. São solúveis em água ou em solventes orgânicos neutros e estão presentes, principalmente, na casca dos vegetais. Nesta classe de compostos estão os óleos essenciais, resinas, taninos, graxas e pigmentos (Morais et al., 2005a).

Os constituintes menores (cinzas), mesmo estando presentes em pequenas quantidades, exercem funções importantes no metabolismo da planta e são essenciais para seu crescimento e desenvolvimento. Os cátions mais encontrados são potássio, cálcio, magnésio, manganês, sódio e os ânions são carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfonatos (Fengel & Wegener, 1989).

Os dados da Tabela 1 (Schucardt et al., 1995) mostram a constituição das fibras de piaçava. A quantidade de lignina (Klason) encontrada é grande, se comparada à maioria dos materiais lignocelulósicos e o teor de cinzas é baixo.

Se o método de determinação de lignina for por impregnação com ácido sulfúrico e depois extração, a quantidade de lignina encontrada é ainda maior (47,5%). Outra característica da lignina da piaçava é seu baixo teor de grupos metoxilas (4,8%), o que indica percentual alto de unidade p-hidroxifenila (Figura 2a). Como já dito anteriormente, a grande quantidade de lignina é uma característica bastante favorável à utilização dessas fibras na preparação de carvão ativado.

TABELA 1. Análise química das fibras de piaçava.

Constituinte	Teor (%)
Cinzas	0,8
Extrativos	0,7
Lignina (Klason)	45,0
Celulose	28,6
Hemicelulose	25,8

2.2.3 Produção de CA

Carvões ativados são obtidos por meio de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita. A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte à temperatura superior a 473K. É uma etapa de preparação do material, na qual se removem componentes voláteis e gases leves (CO , H_2 , CO_2 e CH_4), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são: a taxa de

aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima. A ativação, processo subsequente à pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando ao aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se, no processo de ativação, o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc.) de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica (Claudino, 2003).

A maior parte dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m² g⁻¹. No decorrer da ativação, a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após esse processo, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 m² g⁻¹ (Claudino & Minozzo, 2000).

O desenvolvimento da área superficial interna e da porosidade, especialmente micro e mesoporos, é de grande importância, uma vez que permite ao carvão adsorver altas quantidades de vários tipos de substâncias gasosas e líquidas. Devido a tais características, carvões ativados têm sido usados há milhares de anos e tem se tornado, atualmente, um adsorvente extremamente versátil e de grande significância industrial. A alta área superficial e a porosidade do carvão ativado são resultantes do processo de ativação física ou química (Kyotani, 2000). 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. Essas técnicas levam à formação de sítios eletricamente insaturados, os quais intensificam sua capacidade adsortiva (Claudino, 2003).

Agentes desidratantes e ou oxidantes, tais como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, cloreto de cálcio, hidróxido de potássio, hidróxido de

sódio, persulfato de amônio e cloreto de zinco, produzem a ativação química do carvão. Esses tratamentos modificam significativamente a área superficial e a estrutura de poros do material original adsorvente. Ativação química envolve impregnação do material precursor com esses reagentes químicos, antes ou após a etapa de pirólise. A característica comum desses agentes impregnados é sua habilidade para carbonização e, conseqüentemente, o desenvolvimento de uma estrutura porosa desejável. Dentre os agentes de ativação química, o cloreto de zinco é o mais comumente usado no processo de preparação de carvão ativado (Rodriguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1992).

A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente, vapor d' água ou gás carbônico ou ambos). Nesse modo de ativação, a matéria-prima é inicialmente transformada em carvão por processo de pirólise e o produto é a seguir submetido à ação dos gases oxidantes a elevadas temperaturas (Leão, 1986).

A ativação química apresenta muitas vantagens, quando comparada à ativação física. Entre elas estão: menor temperatura na pirólise, o processamento ocorre geralmente em apenas uma etapa, alto rendimento, área superficial maior, a microporosidade pode ser melhor desenvolvida e controlada, se desejável (Lillo-Ródenas et al., 2003). Dentre as desvantagens, estão a corrosividade do processo, o estágio de lavagem e o custo mais elevado (Teng & Lin, 1998).

2.2.4 Porosidade

O controle da distribuição do tamanho de poros é um aspecto importante na preparação de carvões ativados. As diferenças nas características de adsorção podem estar relacionadas com a porosidade do material. Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os poros podem ser classificados quanto à sua forma e dimensão.

Na classificação quanto à forma, os poros podem ser: poro aberto, poro fechado, poro de transporte e poro tipo gaiola. Um esquema apresentando esses tipos de poros pode ser visto na Figura 3. O poro aberto é aquele que se comunica com a superfície externa, enquanto o poro fechado é uma cavidade isolada, à qual não está associada à adsorção de substâncias. O poro aberto, que permite fluxo de um fluido, é denominado poro de transporte, e pode apresentar cavidades (poro tipo gaiola) que não contribuem com o fenômeno de transporte.

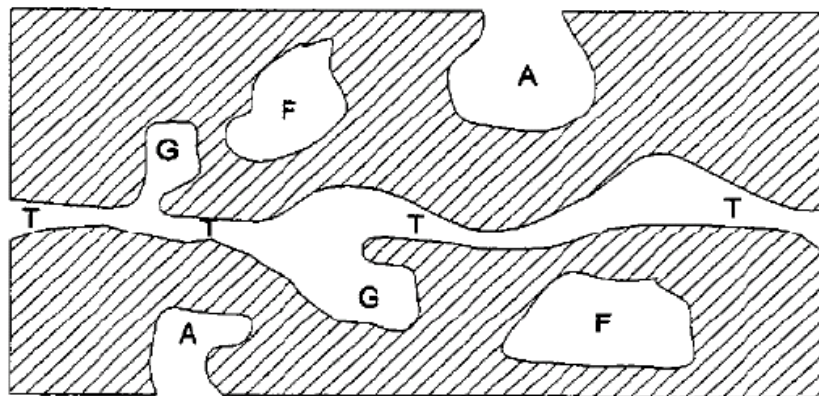


FIGURA 3. Diferentes tipos de poros em um sólido: A - poro aberto, F -poro fechado, T - poro de transporte e G - poro tipo gaiola (Gregg & Sing, 1982).

Os poros podem ser classificados, quanto à sua dimensão, em microporos, mesoporos e macroporos. Os microporos são aqueles com diâmetro inferior a 2 nm; os mesoporos apresentam dimensão entre 2 e 50 nm e os macroporos são aqueles maiores que 50 nm.

Tem sido proposto (Krupa & Cannon, 1996) que os microporos no carvão ativado são formados por fissuras devido à remoção completa ou parcial

das lamelas gráficas durante a ativação da estrutura microcristalina do carbono ou devido ao alinhamento não paralelo dessas camadas. Os mesoporos têm formas menos regulares e compreendem os vazios entre os cristalitos onde se localizavam os compostos voláteis e o carbono não-grafitizado (Miura & Hashimoto, 1984). Os macroporos também têm formas irregulares.

Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente, de acordo com o precursor e o processo de fabricação utilizado. Em geral, carvões ativados são, principalmente, microporosos, mas, em aplicações em fase líquida, meso e macroporos são muito importantes para facilitar o acesso das moléculas do adsorbato para o interior da partícula (Soares, 1998).

2.3 Processo de adsorção

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

Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A adsorção física é um fenômeno reversível, no qual se observa, normalmente, a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atinge rapidamente o equilíbrio. Na adsorção química, ou quimissorção, ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando a formação de uma única camada sobre a superfície sólida de forma irreversível e a liberação de uma quantidade de energia considerável, da ordem de uma reação química (Ruthven, 1984).

O mecanismo de adsorção de substâncias em um sólido poroso pode envolver as seguintes etapas:

- difusão das moléculas do adsorbato da solução para a superfície externa do adsorvente;
- adsorção das moléculas na superfície externa do sólido por meio de interações moleculares;
- difusão das moléculas do adsorbato da superfície externa para o interior do sólido poroso;
- adsorção no interior do adsorvente.

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação (Sun & Xiangjing, 1997). Portanto, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do adsorbato e a terceira etapa é, geralmente, considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (Soares, 1998).

As características da adsorção em carvão ativado são determinadas pela sua estrutura de poros (magnitude e distribuição de volume de poros) e química de superfície (tipos de grupos funcionais presentes). Os tamanhos de poros, que fornecem a maior capacidade de adsorção, geralmente se correlacionam com as dimensões das moléculas do adsorbato: a adsorção de pequenas moléculas se relaciona com o volume microporoso e a adsorção de grandes moléculas (como as moléculas de corantes) se correlaciona mais diretamente com o volume de meso e macroporos (Krupa & Cannon, 1996).

Nos carvões ativados podem existir grupos funcionais, tais como carboxilas, fenóis, lactonas e éteres, entre outros (Figura 4), os quais determinam o caráter ácido-base desses materiais. A mudança elétrica dos grupos da superfície pode também aumentar ou diminuir a adsorção de determinadas

moléculas. Se o adsorbato tem a mesma carga eletrostática da superfície do carvão, ocorre repulsão, o que leva à diminuição da adsorção. Entretanto, se o adsorbato e a superfície do carvão possuem cargas opostas, a adsorção aumenta (Aygün et al., 2003).

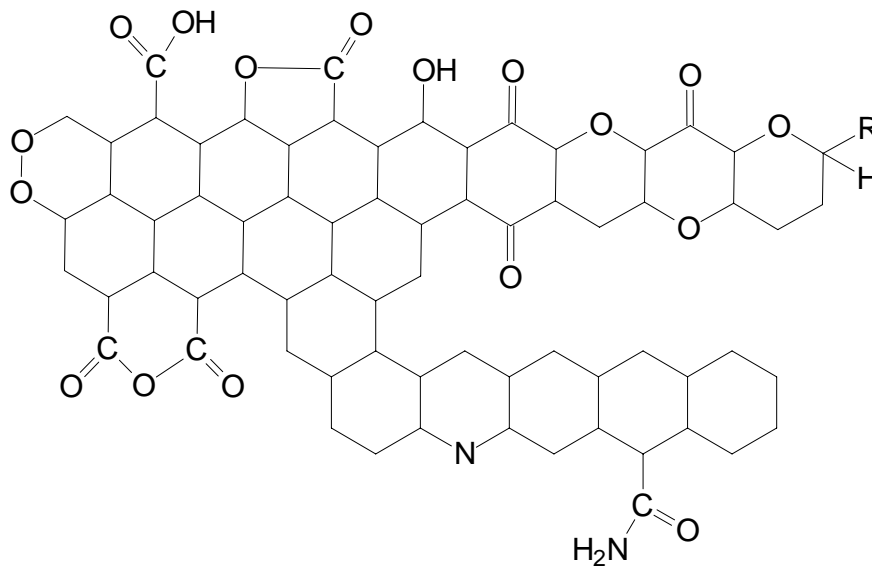


FIGURA 4. Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões ativados (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998; Menéndez, 2008).

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração inicial do adsorbato, agitação do sistema, tamanho das partículas do adsorvente e sua distribuição de tamanho dos poros (Sun & Xiangjing, 1997).

A quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente decresce com o aumento da temperatura, já que todos os processos de adsorção são exotérmicos. A uma temperatura constante, a quantidade adsorvida aumenta com a

concentração do adsorbato, e a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração é conhecida como isoterma de adsorção (Claudino, 2003).

O estudo das isotermas de adsorção indica a capacidade máxima de adsorção dos adsorventes em condições experimentais (Ayyappan et al., 2005). As isotermas podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorbato. Essas equações provêm de modelos teóricos, sendo mais utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer-Emmet-Teller).

2.3.1 Modelo de Langmuir

Irving Langmuir, um químico americano, desenvolveu uma isoterma de equilíbrio teórica relacionando a quantidade de soluto adsorvida na superfície com a concentração do soluto. O modelo de Langmuir é baseado na formação de uma monocamada de adsorbato na superfície do adsorvente, na qual todos os sítios são idênticos e energeticamente equivalentes (Senthilkumar et al., 2006). A forma linear da isoterma de Langmuir é dada na Equação 1:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (\text{Equação 1})$$

em que: C_e é a concentração da solução no equilíbrio (mg L^{-1}), Q_e é a quantidade adsorvida por unidade de peso do solvente (mg g^{-1}), q_m e K_L caracterizam, respectivamente, a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e a constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}). Os valores de q_m e K_L são calculados por meio da inclinação e do intercepto da forma linear C_e/Q_e versus C_e (Kumar & Sivanesan, 2006).

2.3.2 Modelo de Freundlich

Herbert Max Finley Freundlich, um físico-químico alemão, apresentou uma isoterma de adsorção empírica para adsorções não ideais em superfícies heterogêneas e em várias camadas (Kumar & Sivanesan, 2006). A expressão matemática da isoterma de Freundlich é apresentada na Equação 2:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 2})$$

em que C_e e Q_e são a concentração do adsorbato na fase líquida e sólida, respectivamente, e K_F e $1/n$ os coeficientes de Freundlich. A equação é convenientemente usada, em sua forma linear (Equação 3), pela aplicação de logaritmo nos dois termos da Equação 2:

$$\log Q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (\text{Equação 3})$$

A constante K_F pode ser definida como um coeficiente de sorção, o qual representa a quantidade de adsorbato por unidade de concentração de equilíbrio. A inclinação $1/n$ é a medida da intensidade de sorção (Khezami et al., 2005).

2.3.3 Equação BET

A equação BET (Brunauer-Emmet-Teller) foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. É um modelo simples de isoterma que leva em consideração a adsorção em multicamadas, permitindo calcular a capacidade da monocamada e a área superficial do carvão. Nesta equação, considera-se que a adsorção ocorre em multicamadas independentes e imóveis, sendo o equilíbrio

alcançado para cada camada e, além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação (Mezzari, 2002).

A isoterma de BET é descrita na equação 4:

$$Q_e = \frac{q_m b C_e}{(C_s - C_e) [1 + (b-1) C_e/C_s]} \quad (\text{Equação 4})$$

em que Q_e e q_m têm o mesmo significado que aquele apresentado no modelo de Langmuir, isto é, quantidade adsorvida por unidade de peso do solvente (mg g^{-1}) e capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), respectivamente; b está relacionado com a saturação em todas as camadas; C_e é a concentração de equilíbrio no fluido e C_s é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas (Gregg & Sing, 1982).

2.4 Contaminantes em meio aquoso

O tratamento de águas residuárias utilizando-se a técnica de adsorção está recebendo crescente atenção, visto que os padrões de qualidade para disposição de efluentes estão cada vez mais rígidos. Carvão ativado é o adsorvente mais comumente usado e é eficiente na remoção de vários poluentes, tais como fenol, corantes ácidos e básicos e metais pesados de soluções aquosas (Kumar & Sivanesan, 2006).

2.4.1 Corantes

As indústrias têxteis utilizam diversos corantes no processo de tingimento de tecidos. Corantes são uma classe de compostos cujas moléculas apresentam dois componentes-chave: o grupo cromóforo, responsável pela cor e o grupo funcional, que se liga às fibras. Existem centenas de corantes

conhecidos na literatura, que são classificados, por sua natureza química ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibra (Soares, 1998).

Os corantes são aplicados em vários substratos (materiais têxteis, papel, couro, etc.), sendo provenientes de um líquido, onde são completamente ou parcialmente solúveis (Zollinger, 1991).

Mesmo estando presentes em pequena quantidade nos efluentes, os corantes são muito maléficis por diversas razões. A poluição de corpos d'água com estes compostos provoca, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos, afetando, principalmente, processos de fotossíntese (Kunz et al., 2002). Além desse fato, eles não são facilmente removíveis por meio dos processos tradicionais de tratamento de efluentes e estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azocorantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e ou mutagênicos (Dallago et al., 2005).

Alguns processos visando à eliminação desses contaminantes, como a adsorção, encontram grande aplicação industrial, pois associam baixo custo e elevadas taxas de remoção. Além disso, em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química (Al-Degs et al., 2000).

A retenção dos corantes por materiais adsorventes envolve várias forças atrativas, como interação iônica, forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações covalentes. Dependendo do tipo de corante, uma ou mais forças vão atuar sobre o processo de fixação. Nos corantes reativos, devido ao grupo eletrofílico, a principal forma de interação com a fibra se dá por ligações covalentes. No entanto, devido à presença de grupos sulfonatos, esta classe de corantes apresenta também caráter aniônico, responsável por interações de caráter eletrostático (Dallago et al., 2005). O corante vermelho reativo (Figura 5), muito utilizado na indústria têxtil, é um exemplo dessa classe de compostos.

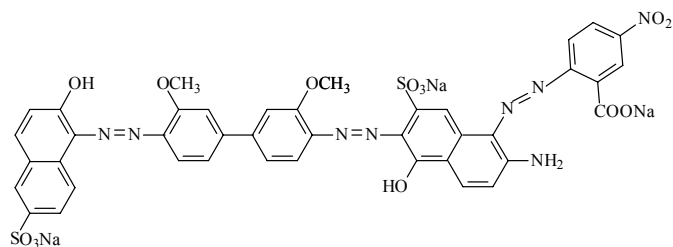


FIGURA 5. Estrutura do corante vermelho reativo

Os processos de adsorção em carvão ativado apresentam grande eficiência no tratamento de efluentes têxteis, contudo, devido ao fato de a superfície química do carvão ser positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação bastante importante (Al-Degs et al., 2000). O azul de metileno, cuja estrutura é apresentada na Figura 6, é um corante de caráter catiônico. Ele é muito utilizado como composto modelo para adsorções de compostos orgânicos de tamanho médio em soluções aquosas (Stavropoulos & Zabaniotou, 2005).

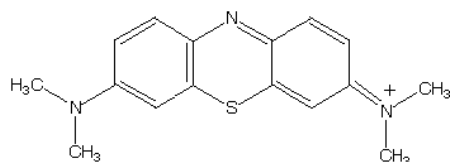


FIGURA 6. Estrutura do corante azul de metileno.

2.4.2 Fenol

Os compostos fenólicos são introduzidos em corpos aquáticos por meio das emissões de efluentes industriais, tais como os de papel e celulose, refino de petróleo, petroquímica, siderúrgica e plásticos. O fenol, em particular, devido à sua alta volatilidade e solubilidade em água, confere problemas de gosto e odor em águas potáveis, mesmo em níveis de uma parte por bilhão ($\mu\text{g L}^{-1}$) (Calace et al., 2002). O limite máximo permitido de fenóis totais em efluentes é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (Brasil, 2005).

Fenol é usado também como um soluto de referência primária em estudos de adsorção em fase líquida e também é usado para determinar a área superficial específica dos adsorventes (Nevskaia et al., 1999). A adsorção de fenol ocorre em ultramicroporos (diâmetro menor que $0,7 \text{ nm}$) e microporos (diâmetro menor que 2 nm), os quais são menores que o diâmetro molecular do fenol, que é de $0,62 \text{ nm}$ (Daifullah & Girgis, 1998).

A porosidade é um parâmetro muito importante para o mecanismo de adsorção de fenol, mas não é o único 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, sua estrutura pode ser vista na Figura 7; sendo assim, a adsorção de fenol deve ser maior em carvões ativados com grupos funcionais superficiais básicos.

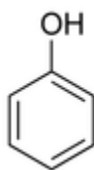


FIGURA 7. Estrutura do composto orgânico fenol.

2.4.3 Metais

Metais pesados são freqüentemente lançados nos ambientes aquáticos por meio de várias fontes, como as indústrias de fundição, têxteis, curtumes, microeletrônica, fertilizantes, pesticidas e mineração, embora as águas naturais também possam conter metais tóxicos (Francischetti, 2004). Efluentes contendo metais, como cádmio, chumbo, cromo, cobre e zinco, exibem elevada biotoxicidade, em geral com efeitos acumulativos no bioma (Rocha et al., 2006).

Várias tecnologias têm sido desenvolvidas para tratamento de águas contaminadas por metais. Os métodos mais comumente usados para a remoção de íons metálicos de efluentes industriais são: precipitação química, extração com solvente, oxidação, redução, diálise/eletrodialise, extração eletrolítica, osmose reversa, troca iônica, evaporação, diluição, adsorção, filtração, flotação, floculação, sedimentação, etc. (Mohan & Singh, 2002).

Enquanto muitos carvões ativados são usados para a adsorção de compostos orgânicos, alguns estudos têm mostrado que alguns carvões podem seqüestrar íons metálicos da solução. A remoção de metais supõe ser função de grupos superficiais ácidos ou polares do carvão (Toles et al., 1997).

Íons cromo podem estar presentes em águas e efluentes líquidos na forma trivalente (Cr^{+3}) e ou nas formas hexavalentes ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ e CrO_4^{-2}). As duas formas de cromo hexavalente são dependentes do pH do meio e, em pH acima de 6,0, predomina o íon cromato (CrO_4^{-2}). Os íons dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) apresentam maior toxicidade do que os íons cromato (Francischetti, 2004).

As principais fontes de contaminação com íons cromo são efluentes de indústrias de galvanização e curtumes. A alta toxicidade de Cr^{+6} exige que métodos de tratamento eficientes sejam aplicados, especialmente no tratamento de água potável (Verma et al., 2006).

O cobre é um metal essencial à saúde humana, estando presente em todos os fluidos e muitos tecidos humanos. O excesso de cobre pode ser tóxico,

por causa da afinidade do metal com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas, estando associado a doenças, como epilepsia, melanoma e artrite reumatóide, bem como à perda de paladar (Sargentelli et al., 1996).

O cobre chega às águas de superfície, principalmente, por meio de descartes de efluentes industriais. A principal aplicação do cobre é na indústria eletrolítica e na produção de ligas que contenham este metal. É altamente tóxico para os peixes, sendo sua toxicidade aumentada na presença de cádmio, zinco ou mercúrio (Barros, 2001).

Quantidades-traço de zinco são essenciais à vida. Entretanto, em grandes quantidades, este metal é um elemento tóxico. Os principais sintomas de toxicidade por zinco são irritabilidade, rigidez muscular, perda de apetite e náusea. Porém, sua toxicidade para o sistema aquático é muito maior do para os organismos de sangue quente (Gómez-Tamayo et al, 2008).

O zinco é usado, principalmente, como protetor de corrosão para produtos de ferro e aço, em ligas, entre outras aplicações. Indústrias farmacêuticas, de galvanização, de pigmentos, de inseticidas e de cosméticos são alguns exemplos de indústrias que lançam grandes quantidades de metais durante a produção, entre eles o zinco (Kazemipour et al, 2008).

Devido à natureza aniônica, o íon $(Cr_2O_7)^{2-}$ pode se associar a superfícies sólidas carregadas positivamente por atração eletrostática. Já os íons Cu^{+2} e Zn^{+2} são atraídos por superfícies que apresentam cargas negativas. A remoção desses metais do meio aquoso, por meio da adsorção em carvão ativado, depende da concentração dos íons, da dosagem de carvão e do pH do meio (Mohan & Singh, 2002).

A resolução nº 357 do Brasil (2005) estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes nos corpos aquáticos. Os limites máximos permitidos para cobre, cromo e zinco são de 1 mg L^{-1} , $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e 5 mg L^{-1} , respectivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Obtenção das fibras de piaçava

As fibras de piaçava foram obtidas a partir de resíduos de uma indústria de vassouras, no município de Campo Belo, MG. Elas foram lavadas, secas em estufa, a $\pm 105^{\circ}\text{C}$ e, em seguida, moídas. O material foi peneirado, utilizando-se, no preparo dos carvões ativados, apenas a fração com granulometria menor que 40 mesh.

3.2 Preparação dos carvões ativados (CAs)

3.2.1 Ativação química

As fibras de piaçava foram impregnadas com cloreto de zinco (ZnCl_2), ácido fosfórico (H_3PO_4) ou cloreto férrico (FeCl_3), na proporção de 1:1, em massa. Em seguida, foram secos em estufa, a 110°C , por 24 horas. Esses materiais foram submetidos a aquecimento programado de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera inerte (N_2), em forno tubular, para a formação do material carbonáceo. Os materiais impregnados com ZnCl_2 e H_3PO_4 foram pirolisados e ativados, a 500°C , por 3 horas, enquanto para aquele impregnado com FeCl_3 , a temperatura final foi de 280°C , por 3 horas.

Os carvões obtidos da ativação com ZnCl_2 e FeCl_3 foram lavados com solução de ácido clorídrico 1:1, por uma hora, a quente. Em seguida, foram lavados com água destilada até pH neutro. O carvão ativado com H_3PO_4 foi lavado com água quente por uma hora, sendo, em seguida, lavado com água destilada até pH neutro. Os materiais, após a lavagem, foram secos em estufa, a 105°C , por 24 horas e foram denominados CA ZnCl_2 , CA H_3PO_4 e CA FeCl_3 .

3.2.2 Ativação física

As fibras de piaçava foram pirolisadas em forno tubular, a 500°C, por 3 horas, com rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, parte do material carbonizado foi ativada com dióxido de carbono e outra parte foi ativada com vapor d'água, sendo ambas as ativações a 850°C, por 1 hora. Os carvões ativados obtidos foram chamados de CA CO₂ e CA H₂O.

3.2.3 Rendimento

O rendimento dos carvões ativados preparados foi calculado pela Equação 5:

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

em que X é o rendimento (%), *m* é a massa final (g) dos CAs e *m*₀ é a massa (g) de amostra do precursor.

3.3 Caracterização dos CAs

3.3.1 Área superficial BET

A área superficial e a distribuição de tamanho dos poros dos materiais foram obtidas por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77K, em equipamento Autosorb-1, Quantachrome. As amostras foram inicialmente tratadas a 250°C, sob fluxo de nitrogênio, por doze horas. A área superficial específica foi calculada pelo método BET e a distribuição de tamanho de poros foi calculada pelo método DFT.

3.3.2 Análise elementar (CHN)

Os materiais (aproximadamente 3 mg de cada) foram analisados quanto aos teores dos elementos C, H e N, em um aparelho Flash EA série 1112. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

3.3.3 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica da piaçava e dos CAs preparados foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu DTG-60AH. Utilizaram-se, aproximadamente, 10 mg de cada amostra, sendo estas aquecidas a $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 25°C a 900°C , sob fluxo de N_2 ou aquecidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 25°C a 900°C , sob fluxo de ar.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia superficial dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando tensão de 25kV. As amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio, utilizando-se fita de carbono dupla face e, em seguida, cobertas com uma fina camada de ouro em evaporador (Balzers SCD 050).

3.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A análise dos materiais por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em equipamento Digilab Excalibur, série FTS 3000, na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilhas de KBr.

3.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi realizada utilizando-se 10 mg dos CAs e 10 mL de soluções de azul de metileno, vermelho reativo, fenol, Cr^{+6} , Cu^{+2} e Zn^{+2} ,

na concentração de 50 mg L⁻¹. Em intervalos predeterminados, alíquotas das soluções eram 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), Cr⁺⁶ ($\lambda=430$ nm), fenol ($\lambda=270$ nm) e vermelho reativo ($\lambda=540$ nm) e um espectrofotômetro de absorção atômica (SpectrAA 110 Varian) para os íons Cu⁺² e Zn⁺².

3.5 Testes de adsorção

Os carvões ativados obtidos foram testados na adsorção de compostos orgânicos (azul de metileno, fenol e vermelho reativo) e íons metálicos (Cr⁺⁶, Cu⁺² e Zn⁺²). As isotermas de adsorção foram obtidas empregando-se 10 mg de adsorvente e 10 mL das soluções de diferentes concentrações de adsorbato, os quais foram mantidos sob agitação de 100 rpm, durante 24 horas, à temperatura ambiente (25±2°C). A determinação da concentração de equilíbrio foi realizada no UV-visível (Biosystems, modelo SP-2000 UV) para o azul de metileno ($\lambda=665$ nm), Cr⁺⁶ ($\lambda=430$ nm), fenol ($\lambda=270$ nm) e vermelho reativo ($\lambda=540$ nm). As concentrações remanescentes de Cu⁺² e Zn⁺² foram determinadas por espectrometria de absorção atômica (SpectrAA 110 Varian).

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. Para o vermelho reativo e o Cu⁺², as concentrações foram de 0-500 mg L⁻¹ e, para o Zn⁺², foram de 0-200 mg L⁻¹. As soluções de Cr⁺⁶ foram preparadas a partir da dissolução do sal de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), as de Cu⁺² foram preparadas a partir do sulfato de cobre pentaidratado (CuSO₄.5H₂O) e as de Zn⁺², a partir do sulfato de zinco heptaidratado (ZnSO₄.7H₂O).

A quantidade de adsorbato que foi adsorvida, por unidade de massa de adsorvente, foi calculada pela Equação 6:

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

(Equação 6)

em que C_0 (mg L^{-1}) e C_{eq} (mg L^{-1}) representam as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente; V (L) é o volume de adsorbato e m (g) é a massa de adsorvente. Os dados obtidos foram analisados utilizando-se os modelos de Langmuir e Freundlich. Para efeito de comparação, os testes também foram realizados com o CA comercial da Merck.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Rendimento

Os rendimentos percentuais obtidos no preparo dos carvões ativados da piaçava são mostrados na Tabela 2.

TABELA 2. Rendimento percentual dos carvões ativados da piaçava.

CA ZnCl ₂	CA H ₃ PO ₄	CA FeCl ₃	CA CO ₂	CA H ₂ O
45,8%	55,8%	52,7%	29,8%	23,3%

Observa-se que os materiais obtidos por ativação química apresentam maior rendimento do que os obtidos por ativação física. Isto é decorrente da menor temperatura utilizada na ativação química, o que reduz a quantidade de compostos liberados por volatilização. Os rendimentos do CA H₃PO₄ (55,8%) e do CA CO₂ (29,8%) foram os maiores dentre os materiais obtidos por ativação química e física, respectivamente.

A preparação de carvão ativado a partir de fibra têxtil (viscose), realizando ativação química com diferentes agentes ativantes, foi descrita por Huidobro et al. (2001). O rendimento obtido com o H₃PO₄ como ativante foi superior ao obtido quando se utilizou ZnCl₂ ou FeCl₃. No entanto, nenhum dos três carvões ativados apresentou rendimento superior a 35%. Esse mesmo material precursor (viscose) foi utilizado na preparação de carvões ativados por ativação física com dióxido de carbono e vapor d'água (Rodriguez-Reinoso et al., 2000). Os carvões que foram submetidos a uma etapa de carbonização antes

do processo de ativação apresentaram rendimento entre 9%-16%, quando ativados com CO₂ e entre 7%-17%, quando ativados com vapor d'água.

A fibra da piaçava apresenta grande quantidade de lignina, quando comparada com outras fibras lignocelulósicas (d'Almeida et al., 2006). Portanto, esses elevados valores de rendimento já eram esperados, uma vez que a lignina apresenta alta estabilidade térmica.

4.2 Área BET

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77K da piaçava e dos carvões ativados obtidos são mostradas na Figura 8. O CA ZnCl₂ foi o material que apresentou o maior volume de N₂ adsorvido, seguido pelo CA H₃PO₄ e pelo CA H₂O, enquanto a piaçava foi o material com menor volume adsorvido. As isotermas dos carvões apresentam elevada adsorção a baixas pressões de N₂, não variando significativamente com o aumento da pressão relativa, comportamento este que é típico para materiais microporosos.

A distribuição de volume de poros do CA ZnCl₂, do CA H₃PO₄ e do CA FeCl₃ pode ser vista na Figura 9. Observa-se que a distribuição de poros dos materiais se concentra na região dos microporos (poros com diâmetro menor que 2 nm). Não foi possível obter o gráfico de distribuição de volume de poros dos carvões produzidos por ativação física (CA CO₂ e CA H₂O).

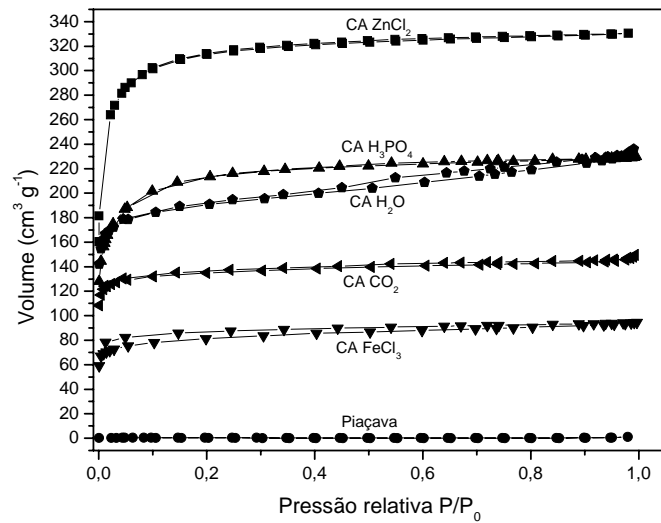


FIGURA 8. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K da piaçava, do CA $ZnCl_2$, CA H_3PO_4 , CA $FeCl_3$, do CA CO_2 e do CA H_2O .

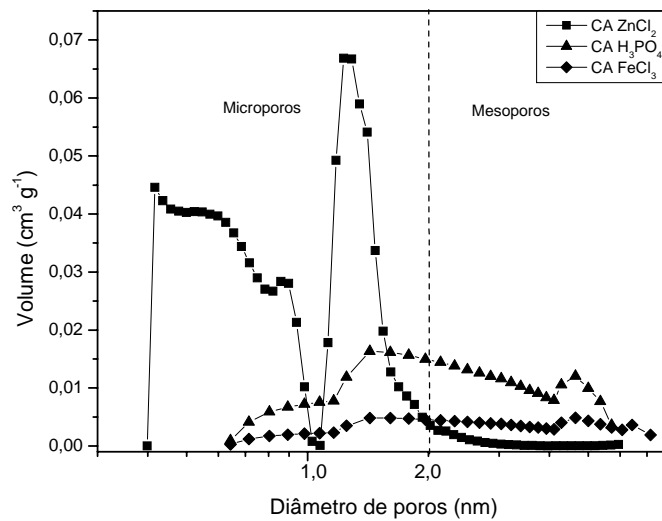


FIGURA 9. Distribuição de volume de poros do CA $ZnCl_2$, CA H_3PO_4 e CA $FeCl_3$.

Os parâmetros da caracterização textural dos materiais podem ser vistos na Tabela 3. A mais importante propriedade do carvão ativado é a sua capacidade de adsorção, a qual é, geralmente, proporcional à sua área superficial. Embora a equação BET seja a mais usada para calcular a área superficial, há um grau de incerteza na determinação da faixa de pressão relativa, além da qual pode ser aplicada. O problema é ainda mais complicado quando a microporosidade está presente. Nestes casos, a faixa de aplicabilidade é mais estreita e é recomendado que esteja entre $P/P_0 = 0,01$ e $0,2$ (Stavropoulos & Zabaniotou, 2005). Portanto, a área superficial dos materiais foi calculada nesta região de baixa pressão. O CA $ZnCl_2$ foi o que apresentou maior área superficial ($1190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a qual é superior até ao CA comercial. Já o CA $FeCl_3$ foi o que apresentou a menor área.

Os CAs preparados são constituídos, basicamente, por microporos. No entanto, o CA H_3PO_4 apresenta também volume considerável de mesoporos. A presença de microporos influencia substancialmente suas propriedades adsorptivas porque a quantidade de material adsorvido nos macroporos é desprezível, em comparação àquela nos microporos (Dubinin, 1983). O CA H_3PO_4 foi o que apresentou maior volume de poros, porém, o maior volume de microporos está presente no CA $ZnCl_2$.

O CA O-Zn e o AS25 são carvões ativados produzidos a partir de rejeitos lignocelulósicos. O CA O-Zn foi preparado utilizando-se como precursor talos de orégano e, como agente ativante, o cloreto de zinco na proporção de 1:1, em massa. O AS25 foi produzido com caroço de damasco e ativado com vapor d'água. Observa-se que CA $ZnCl_2$ apresenta maior área superficial e maior volume de microporos quando comparado ao CA O-Zn. Já o CA H_2O e o AS25 apresentam áreas superficiais semelhantes, porém, o volume total de poros do AS25 é superior ao obtido pelo CA H_2O .

TABELA 3. Parâmetros da caracterização textural dos carvões ativados da piaçava.

Materiais	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Piaçava	1	-	-	-
CA ZnCl_2	1190	0,470	0,460	0,010
CA H_3PO_4	747	0,543	0,324	0,219
CA FeCl_3	283	0,127	0,120	0,007
CA CO_2	475	0,207	0,177	0,030
CA H_2O	658	0,309	0,221	0,088
CA comercial	933	-	-	-
CA O -Zn*	944	0,502	0,220	0,282
AS25**	650	0,467	0,130	0,337

S_{BET} = área superficial BET; V_{total} = volume total de poros; V_{micro} = volume de microporos; V_{meso} = volume de mesoporos. *Timur et al. (2006); **Youssef et al. (2005).

4.3 Análise elementar (CHN)

Os resultados da composição elementar da piaçava, dos carvões ativados da piaçava e do CA comercial são apresentados na Tabela 4.

Quando se compara a composição dos carvões ativados obtidos com a do material precursor, verifica-se que, nos carvões, o teor de carbono aumenta e os teores de oxigênio e hidrogênio diminuem. Isto se deve à liberação de compostos voláteis durante o processo de pirólise e ativação. Os teores de carbono dos carvões ativados fisicamente são maiores e mais próximos do valor obtido para o CA comercial do que os materiais ativados quimicamente, uma vez que os primeiros são preparados em temperatura mais elevada (850°C), sendo maior a quantidade de compostos liberados por volatilização. Da mesma

forma, o CA FeCl₃, pirolisado e ativado a 280°C, apresentou menor porcentagem de carbono.

TABELA 4. Composição elementar dos materiais.

Materiais	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	C/H
Piaçava	47,95	5,11	0,65	46,29	9,38
CA ZnCl ₂	80,58	0,82	0,00	18,70	98,27
CA H ₃ PO ₄	75,59	2,69	0,53	21,18	28,10
CA FeCl ₃	68,64	2,94	0,44	27,99	23,35
CA CO ₂	89,28	0,84	0,68	9,20	106,29
CA H ₂ O	91,70	1,18	0,00	7,12	77,71
CA comercial	90,00	1,27	0,17	8,56	70,87

A relação C/H tem sido aceita como um indício de reações de condensação ou reações de policiclização, comuns no processo de carbonização e ativação (Chattopadhyaya et al., 2006). Observa-se um aumento nos valores da relação C/H, quando se comparam o material precursor (piaçava) e os carvões preparados, o que indica um aumento no grau de aromaticidade dos materiais preparados.

4.4 Análise termogravimétrica (ATG)

O resultado da análise termogravimétrica da piaçava é apresentado na Figura 10. Observa-se pequena perda de massa em temperatura abaixo de 100°C, a qual pode ser atribuída à perda de água. Em atmosfera de N₂, a degradação térmica da fibra se inicia a 270°C, ocorrendo estabilização de massa

próximo a 600°C. Antes da estabilização, houve perda de massa de, aproximadamente, 84%. A curva da primeira derivada da massa versus temperatura mostra um pico largo, com um “ombro” a, aproximadamente, 320°C e ponto máximo a 378°C, que pode ser associado à decomposição de hemicelulose, celulose e lignina.

Em estudo realizado por D’Almeida et al. (2008), dois picos foram obtidos na análise da piaçava, usando aquecimento de 10°C min⁻¹ e atmosfera de N₂. O primeiro pico é referente à decomposição de hemicelulose, que ocorre a 303,6°C e o segundo, referente à decomposição de celulose, que ocorre a 377,2°C, não sendo observado pico característico para a lignina. Valores de 375°C ou maiores são reportados para a temperatura de degradação da lignina (Raveendran, 1996). Segundo Várhegyi et al. (1997), durante a decomposição térmica de biomassa lignocelulósica, os picos de hemicelulose e celulose sobrepõem-se ao pico da lignina.

Sob fluxo de ar, as temperaturas de início e de fim da degradação térmica da piaçava são menores que em atmosfera de N₂ e a perda de massa é quase total, devido à degradação oxidativa.

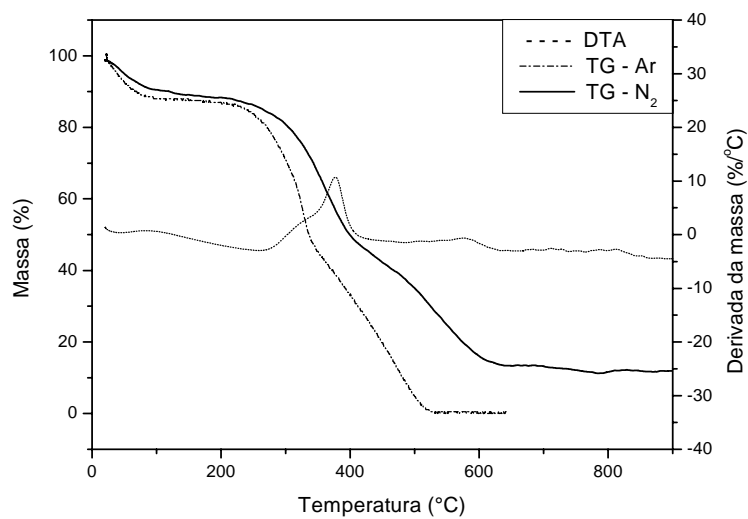


FIGURA 10. Análise termogravimétrica da piçava.

Nas Figuras 11, 12 e 13 são mostradas as análises termogravimétricas do CA $ZnCl_2$, do CA H_3PO_4 e do CA $FeCl_3$.

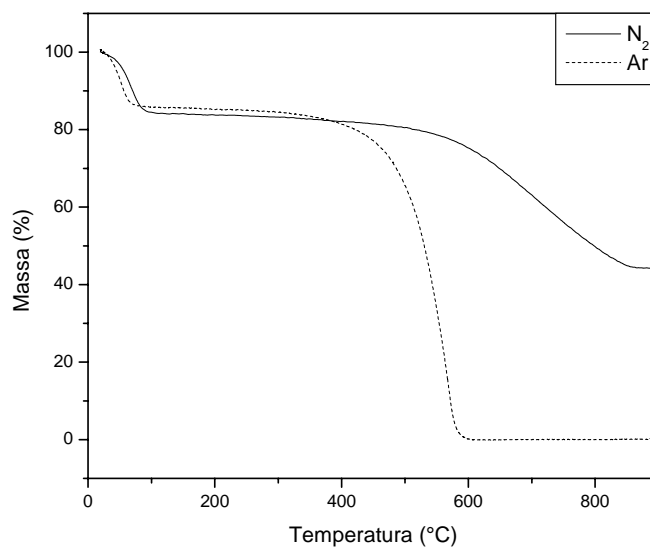


FIGURA 11. Análise termogravimétrica do CA $ZnCl_2$.

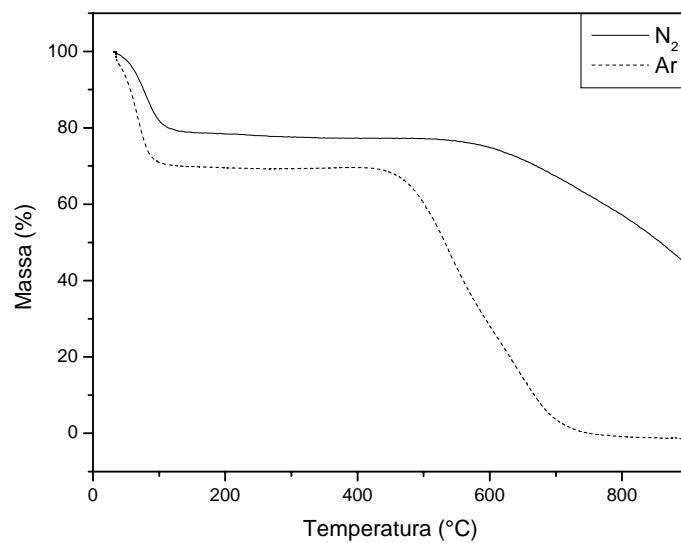


FIGURA 12. Análise termogravimétrica do CA H₃PO₄.

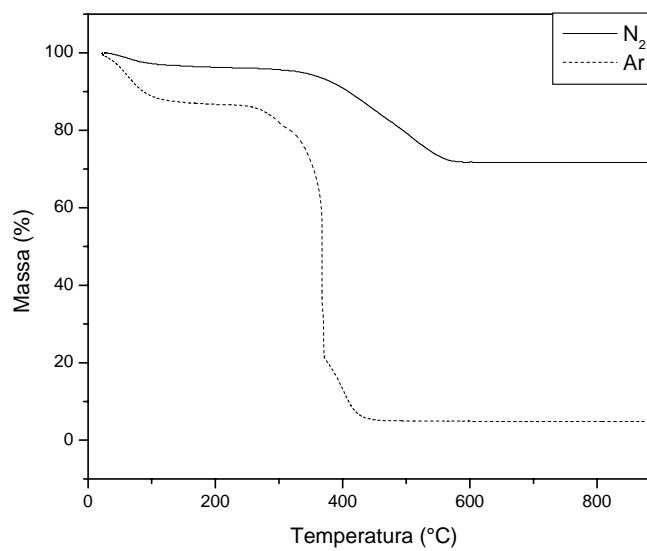


FIGURA 13. Análise termogravimétrica do CA FeCl₃.

O CA FeCl_3 foi o material que apresentou menor estabilidade térmica dentre os materiais preparados, uma vez que sua degradação térmica, em atmosfera de N_2 , começa a 300°C e se estabiliza a 575°C . Já sob fluxo de ar, o CA FeCl_3 é estável somente até 252°C . Isto ocorre porque o material não deve ter sido completamente pirolisado, uma vez que foi preparado a 280°C . Para o CA ZnCl_2 e o CA H_3PO_4 , verifica-se pequena perda de massa até a temperatura de 100°C , porém, a degradação térmica desses materiais começa em temperaturas superiores a 500°C , em atmosfera de N_2 . A massa residual apresentada pelo CA FeCl_3 , ao final da análise, em atmosfera de N_2 (73%), foi superior aos valores apresentados pela piaçava (16%), pelo CA ZnCl_2 (45%) e pelo CA H_3PO_4 (46%). Porém, sob fluxo de ar, a massa residual dos materiais, a qual é correspondente ao teor de cinzas, foi praticamente nula.

Os resultados da análise termogravimétrica do CA CO_2 e do CA H_2O podem ser vistos nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

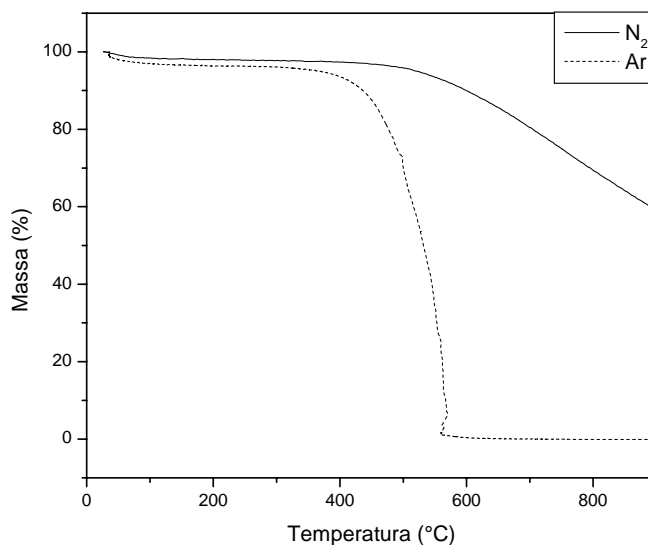


FIGURA 14. Análise termogravimétrica do CA CO_2 .

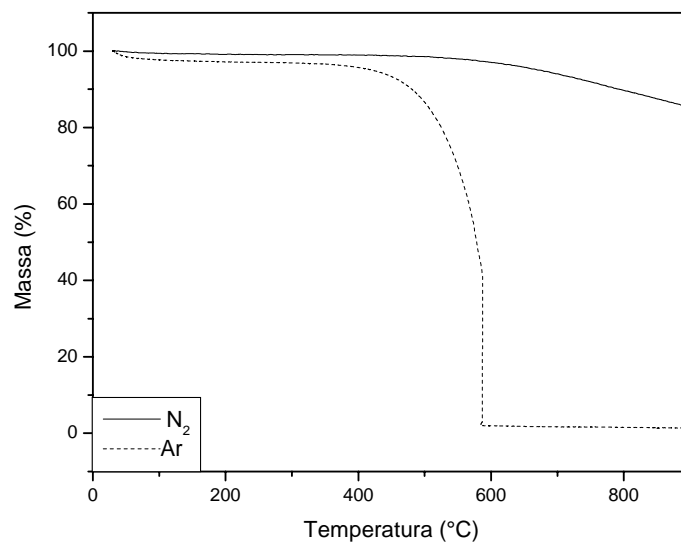


FIGURA 15. Análise termogravimétrica do CA H₂O.

Sob fluxo de N₂, o CA CO₂ tem sua degradação térmica iniciada em 500°C, enquanto o CA H₂O é estável até, aproximadamente, 600°C. Este último, além da maior estabilidade térmica, apresentou maior massa residual no final da análise (85%), quando comparado com o CA CO₂ (57%). Em atmosfera de ar, a degradação do CA CO₂ e do CA H₂O se inicia a 400°C e a 455°C, respectivamente. Também para esses dois carvões, a massa residual (cinzas) foi bastante baixa.

Os resultados da análise termogravimétrica dos materiais estão resumidos na Tabela 5.

TABELA 5. Resultados da análise termogravimétrica.

Materiais	TD em N ₂ (°C)		Massa	TD em Ar (°C)		Massa
	Inicial	Final	residual	Inicial	Final	residual
			a 900°C (%)			a 900°C (%)
Piaçava	270	632	16	240	524	0
CA ZnCl ₂	524	855	45	400	600	0
CA H ₃ PO ₄	541	-	46	460	750	0
CA FeCl ₃	300	575	73	252	440	5
CA CO ₂	500	-	57	400	560	0
CA H ₂ O	602	-	85	455	587	1

TD = Temperatura de degradação

4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias da piaçava e dos CAs preparados são mostradas nas Figuras 16 a 21.

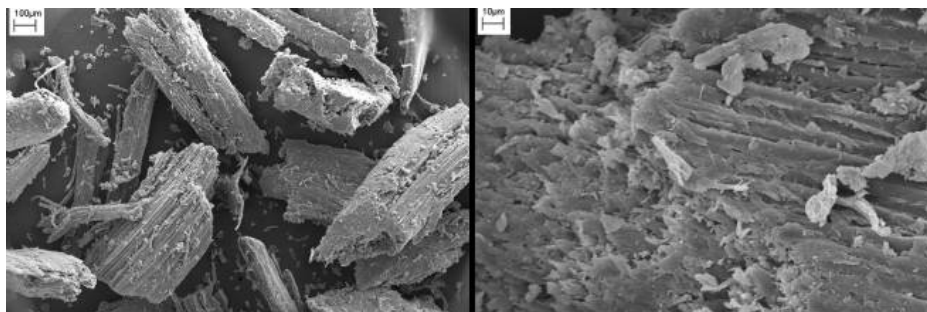


FIGURA 16. Micrografias da piaçava.

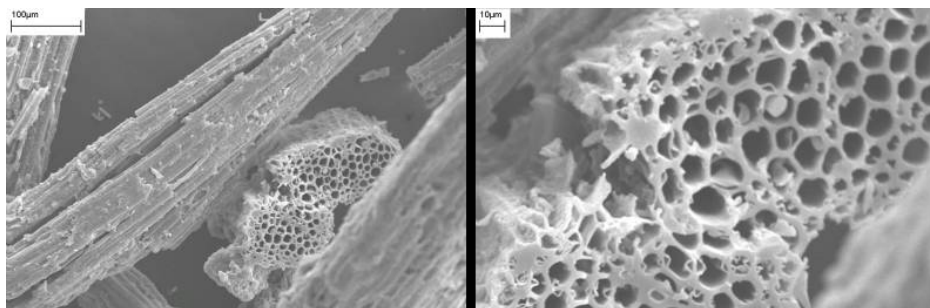


FIGURA 17. Micrografias do CA ZnCl₂.

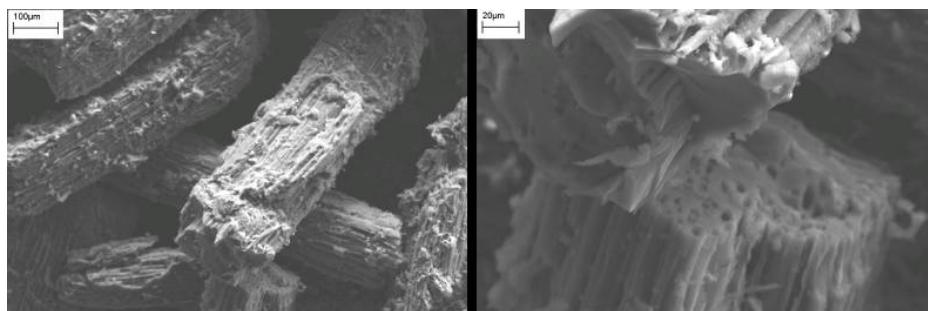


FIGURA 18. Micrografias do CA H₃PO₄.

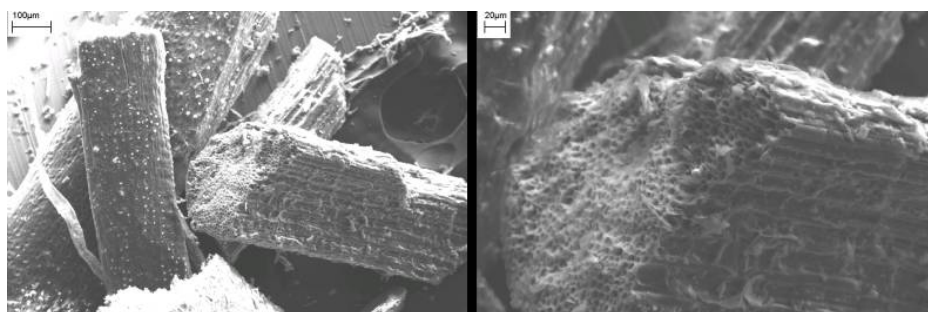


FIGURA 19. Micrografias do CA FeCl₃.

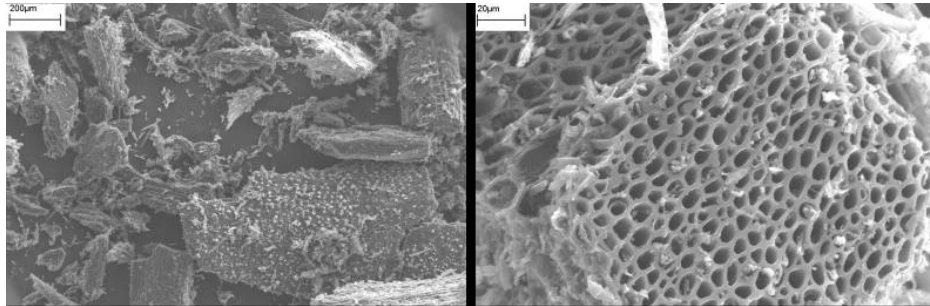


FIGURA 20. Micrografias do CA CO₂.

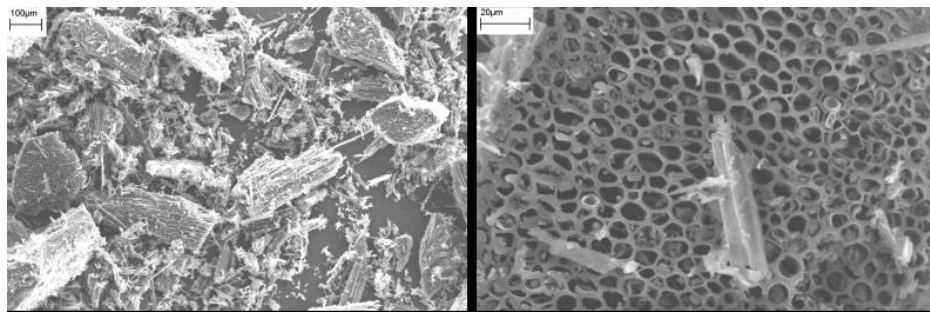


FIGURA 21. Micrografias do CA H₂O.

Observa-se que a morfologia do material precursor foi modificada após o processo de pirólise e ativação. Porém, o tipo de pirólise/ativação não modificou a estrutura macro do material precursor. Os CAs apresentam estrutura semelhante, com formações do tipo colméia, as quais consistem de um sistema de cavidades adjacentes similares a uma rede bem organizada de macroporos. Esta textura é benéfica para qualquer processo de adsorção, já que poros largos servem como canais para os poros de menores dimensões (Zabaniotou et al., 2008).

4.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho da piaçava e dos carvões ativados obtidos são apresentados na Figura 22. No espectro da piaçava, observa-se uma banda na região de 2.930 cm^{-1} , que é característica de vibrações simétricas e assimétricas de grupos $-\text{CH}_2-$. A absorção situada em 1.727 cm^{-1} está relacionada ao estiramento de $\text{C}=\text{O}$ de carbonila que, juntamente com a vibração de deformação axial da ligação $\text{C}-\text{O}$, que aparece como um ombro em 1.165 cm^{-1} , pode sugerir a presença tanto de ácidos carboxílicos como de ésteres ou δ -lactonas ligados a grupos aromáticos (Guilarduci et al., 2006). Estes grupos são característicos da lignina, como mostrado por Schuchardt et al. (1995). A banda entre 1.000 - 1.050 cm^{-1} deve-se ao estiramento do grupo $\text{C}-\text{O}$ da lignina, celulose ou hemicelulose ou $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de celulose e hemicelulose. A banda em 1.257 cm^{-1} é referente à vibração do anel aromático da lignina (anéis guaiacílicos) (Hergert, 1971; Brum, 2007).

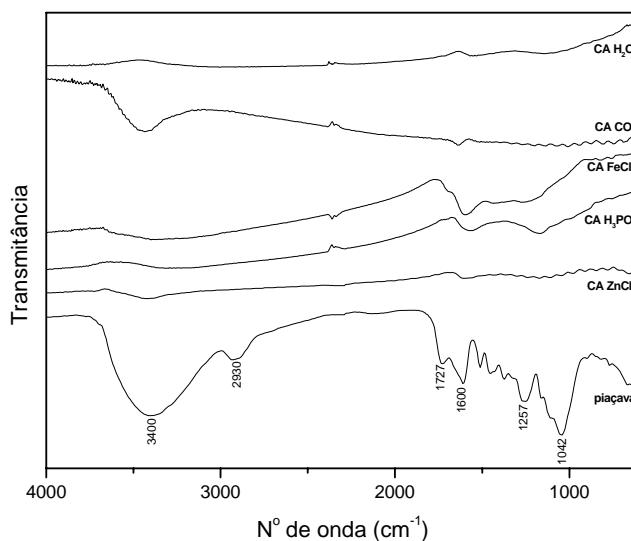


FIGURA 22. Espectros de infravermelho da piaçava, do CA ZnCl₂, do CA H₃PO₄, do CA FeCl₃, do CA CO₂ e do CA H₂O.

Verificam-se, nos espectros dos CAs, diminuição de intensidade e o desaparecimento de diversas bandas referentes a grupos funcionais que estavam presentes no material precursor. Isto comprova que o material foi pirolisado. Todos os espectros apresentaram a banda de O-H em 3.400 cm^{-1} e à banda próximo a 1.600 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos (Mezzari, 2002).

4.7 Cinética de adsorção

O estudo da adsorção do composto azul de metileno, em soluções de concentração 50 mg L^{-1} , pelos CAs, foi realizado em diferentes tempos de contato, como mostrado na Figura 23.

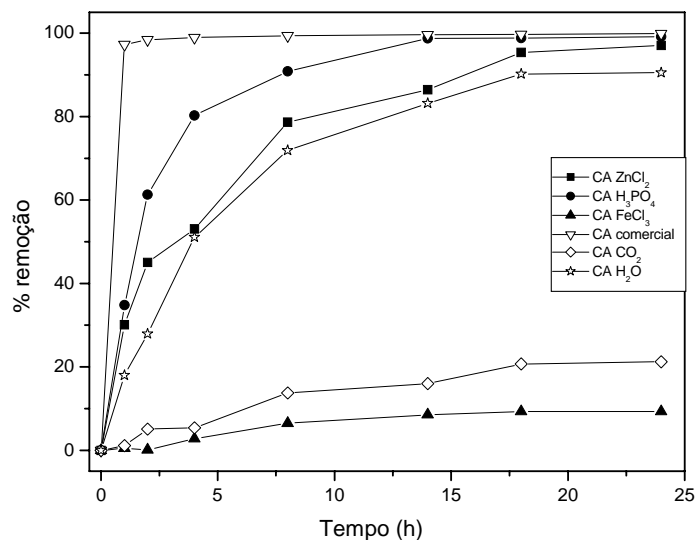


FIGURA 23. Cinética de adsorção do azul de metileno 50 mg L^{-1} (10 mg de CA; 10 mL de solução; pH= 5,5; agitação mecânica de 100 rpm; temperatura ambiente).

Observa-se rápida remoção inicial do composto pelo CA comercial, pelo CA H_3PO_4 , pelo CA ZnCl_2 e pelo CA H_2O , ocorrendo o preenchimento dos sítios ativos do adsorvente. A remoção pelo CA CO_2 e CA FeCl_3 é pequena, provavelmente devido à menor área superficial desses carvões, sendo a quantidade removida quase inalterada com o aumento do tempo de contato adsorbato/adsorvente. A taxa de adsorção torna-se gradativamente menor, até que o sistema entre em equilíbrio. Este equilíbrio é atingido em diferentes tempos para cada material, mas, com 24 horas de reação, verifica-se que todos os sistemas já estão saturados. Portanto, o tempo de 24 horas foi o escolhido para ser utilizado nos testes de adsorção do azul de metileno.

Na cinética de adsorção do corante vermelho reativo em solução de concentração 50 mg L^{-1} (Figura 24), verifica-se que a quantidade removida pelos carvões preparados é pequena, quando comparada ao CA comercial. A pequena quantidade adsorvida pode ser justificada pelo tamanho da molécula de vermelho reativo, que é muito grande, e os materiais produzidos são, na sua maioria, constituídos, basicamente, por microporos. Além do tamanho da molécula, outro fator que pode influenciar a adsorção deste corante são os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões, uma vez que o vermelho reativo é um composto aniônico e sua adsorção irá depender da carga eletrostática da superfície dos materiais. Assim como foi observado para o azul de metileno, os materiais atingem o equilíbrio em diferentes tempos de contato adsorbato/adsorvente, porém, com 24 horas, todos os sistemas já estão saturados, sendo este tempo o escolhido para os testes de adsorção.

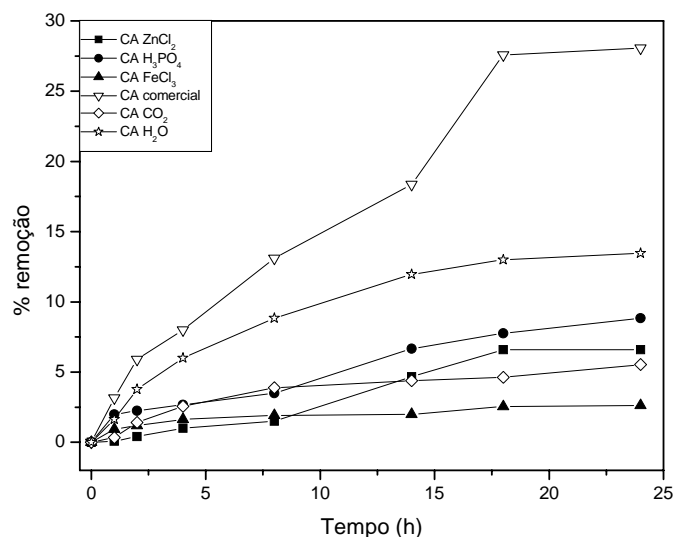


FIGURA 24. Cinética de adsorção do vermelho reativo 50 mg L^{-1} (10 mg de CA; 10 mL de solução; pH=6,0; agitação mecânica de 100 rpm; temperatura ambiente).

A cinética de adsorção do fenol em solução de concentração 50 mg L^{-1} pode ser vista na Figura 25. Verifica-se que, inicialmente, a remoção deste composto é rápida, tornando-se gradativamente menor até que o equilíbrio seja atingido. O CA ZnCl₂ e o CA H₂O apresentaram capacidades de adsorção bem próximas ao CA comercial. De forma semelhante ao azul de metileno e ao vermelho reativo, o tempo de reação de 24 horas também foi o ideal para ser empregado nos testes de adsorção do fenol.

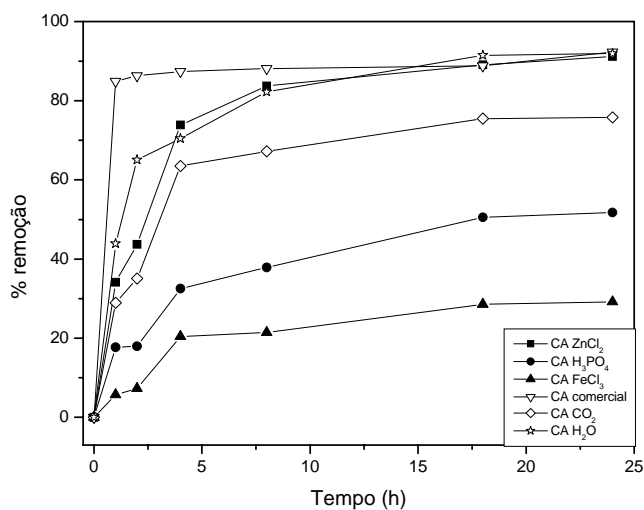


FIGURA 25. Cinética de adsorção de fenol 50 mg L^{-1} (10 mg de CA; 10 mL de solução; $\text{pH}=6,4$; agitação mecânica de 100 rpm; temperatura ambiente).

As cinéticas de adsorção dos íons Cr^{+6} , Cu^{+2} e Zn^{+2} são apresentadas nas Figuras 26, 27 e 28, respectivamente.

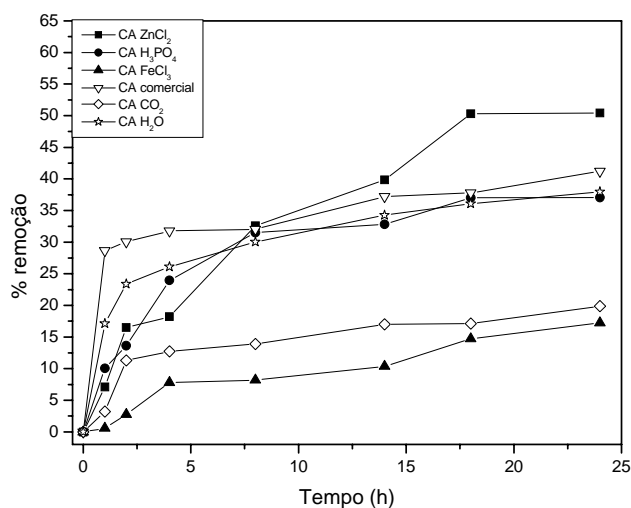


FIGURA 26. Cinética de adsorção de Cr^{+6} 50 mg L^{-1} (10 mg de CA; 10 mL de solução; $\text{pH}=4,8$; agitação mecânica de 100 rpm; temperatura ambiente).

A adsorção de Cr^{+6} pelo CA ZnCl_2 ocorre de forma gradativa, diferente dos demais, onde se observa grande remoção com pouco tempo de contato adsorbato/adsorvente. Na adsorção de Cu^{+2} , verifica-se que os carvões ativados apresentaram comportamento semelhante, sendo grande porcentagem deste íon removida em pouco tempo de contato. Para o Zn^{+2} , observa-se que o CA ZnCl_2 , o CA CO_2 e o CA FeCl_3 removeram este íon de forma gradativa, enquanto CA H_3PO_4 , o CA H_2O e o CA comercial apresentaram pronunciada porcentagem de remoção, com pouco tempo de contato.

O tempo de 24 horas também se mostrou o mais adequado para a realização dos testes de adsorção dos íons Cr^{+6} , Cu^{+2} e Zn^{+2} .

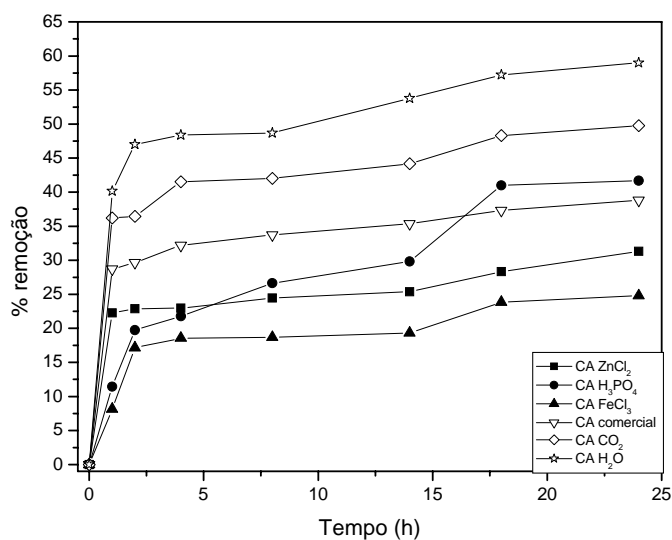


FIGURA 27. Cinética de adsorção de Cu^{+2} 50 mg L^{-1} (10 mg de CA; 10 mL de solução; pH=5,4; agitação mecânica de 100 rpm; temperatura ambiente).

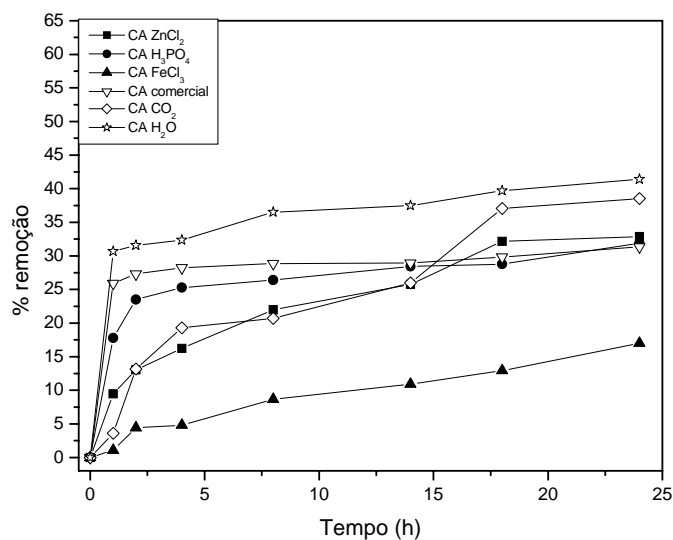


FIGURA 28. Cinética de adsorção de Zn^{+2} 50 mg L^{-1} (10 mg de CA; 10 mL de solução; pH=4,6; agitação mecânica de 100 rpm; temperatura ambiente).

4.8 Isotermas de adsorção

4.8.1 Azul de metileno

As isotermas de adsorção do azul de metileno nos CAs preparados e no CA comercial são mostradas na Figura 29 e os parâmetros de Langmuir e Freundlich estão descritos na Tabela 6.

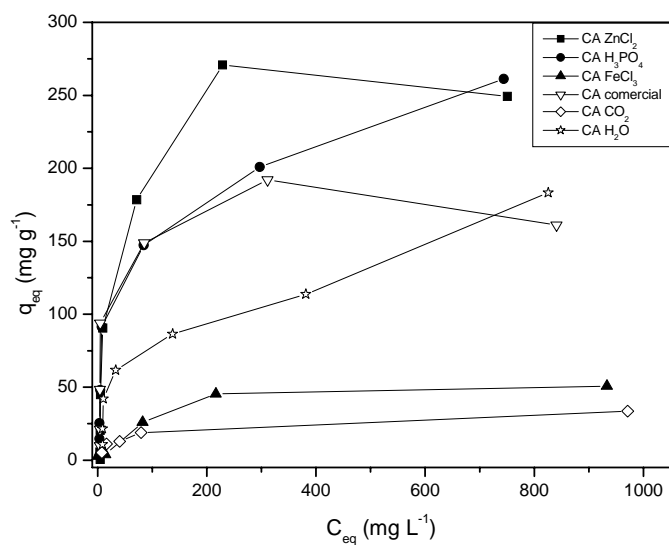


FIGURA 29. Isotermas de adsorção de azul de metileno (10 mg de CA; 10 mL de solução; pH=4,2-6,1; agitação mecânica de 100 rpm; temperatura ambiente).

TABELA 6. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de azul de metileno.

Adsorvente	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
CA ZnCl ₂	291,55	0,011	0,940	7,87	0,61	0,825
CA H ₃ PO ₄	288,18	0,011	0,944	9,80	0,55	0,813
CA FeCl ₃	55,71	0,011	0,985	3,10	0,42	0,924
CA CO ₂	35,42	0,018	0,999	3,45	0,35	0,957
CA H ₂ O	191,94	0,009	0,965	8,07	0,47	0,907
CA comercial	168,63	0,055	0,994	18,78	0,38	0,768

q_m = quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L = constante de Langmuir (L mg^{-1}); R^2 = coeficiente de correlação; K_F = constante de Freundlich (mg g^{-1}) (L g^{-1})^{1/n}; $1/n$ = parâmetro de Freundlich.

O CA ZnCl_2 , o CA H_3PO_4 e o CA H_2O apresentam elevada capacidade de adsorção para o azul de metileno ($291,55 \text{ mg g}^{-1}$, $288,18 \text{ mg g}^{-1}$ e $191,94 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente), sendo superiores ao CA comercial ($168,63 \text{ mg g}^{-1}$). Comparando-se os valores de R^2 para os modelos de Langmuir e Freundlich, constata-se que as isotermas são melhor ajustadas pelo modelo de Langmuir. A maior capacidade de adsorção do CA ZnCl_2 em relação aos demais pode ser devido à sua maior área superficial.

Dois resíduos agroindustriais, caroços de azeitona e de tâmara, foram usados na preparação de carvões ativados com cloreto de zinco e testados como adsorvente do corante azul de metileno (El-Sharkawy et al., 2007). O CA produzido do caroço de tâmara apresentou quantidade máxima de adsorção de $68,97 \text{ mg g}^{-1}$ e no material produzido do caroço de azeitona a adsorção máxima foi de $34,13 \text{ mg g}^{-1}$, sendo ambos os valores referentes aos materiais obtidos na proporção de 1:1 em massa do precursor e do agente ativante. Esses valores foram bastante inferiores aos observados para os CAs obtidos neste trabalho.

4.8.2 Vermelho reativo

As isotermas de adsorção do corante vermelho reativo estão apresentadas na Figura 30. Observa-se que este corante é melhor adsorvido pelo CA comercial, sendo o CA H_2O , dos CAs obtidos da piaçava, o que apresentou maior adsorção. Como já foi discutido anteriormente na cinética de adsorção deste composto, a diferença na capacidade de adsorção dos materiais, quando comparada ao corante azul de metileno, pode ser atribuída à diferença de tamanho da molécula e aos grupos funcionais presentes na superfície de cada CA (Wong et al., 2003).

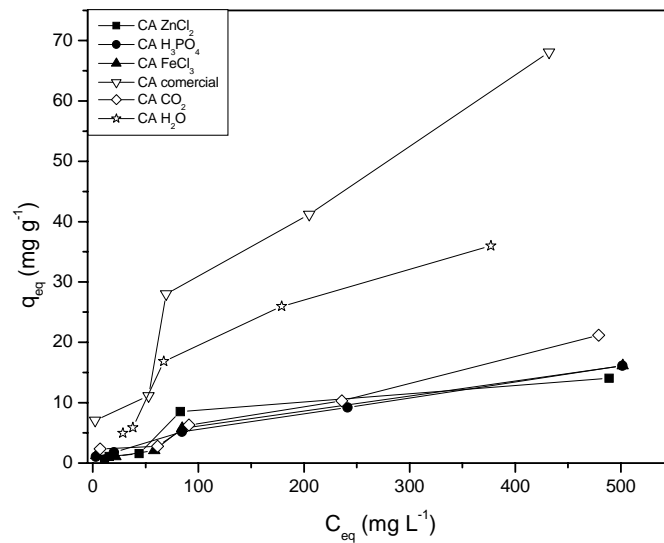


FIGURA 30. Isotermas de adsorção de vermelho reativo (10 mg de CA; 10 mL de solução; pH=4,0-7,0; agitação mecânica de 100 rpm; temperatura ambiente).

Ramos (2008) preparou carvões ativados utilizando como material precursor frações do defeito PVA (preto, verde, ardido) dos grãos de café e cloreto de zinco e ácido fosfórico como agentes ativantes. Os materiais apresentaram quantidade máxima de adsorção para o corante vermelho reativo de $42 mg g^{-1}$ para o carvão ativado com ZnCl₂ e $2 mg g^{-1}$ para o carvão ativado com H₃PO₄. Verifica-se que o CA H₂O apresentou maior capacidade de adsorção que os CAs obtidos por Ramos (2008).

Na Tabela 7, são mostrados os parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção do vermelho reativo. Como pode ser visto, os coeficientes de correlação (R^2) são baixos para o modelo de Langmuir, sendo as isotermas melhor ajustadas ao modelo de Freundlich.

Verifica-se, nessas isotermas, que, em baixas concentrações de corante, a adsorção é praticamente nula para os CAs preparados, sendo a quantidade

adsorvida aumentada a partir de concentrações superiores a 50 mg L⁻¹. Isto comprova que as isotermas realmente não seguem o modelo de Langmuir, tendo evidências de problemas difusionais.

TABELA 7. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de vermelho reativo.

Adsorvente	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
	q _m	K _L	R ²	K _F	1/n	R ²
CA ZnCl ₂	27,65	0,002	0,722	0,09	0,85	0,941
CA H ₃ PO ₄	20,04	0,006	0,913	0,48	0,54	0,985
CA FeCl ₃	28,78	0,002	0,638	0,38	0,55	0,882
CA CO ₂	35,31	0,002	0,629	0,63	0,51	0,905
CA H ₂ O	69,74	0,003	0,884	0,41	0,78	0,957
CA comercial	91,58	0,005	0,796	4,08	0,42	0,913

q_m = quantidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L = constante de Langmuir (L mg⁻¹); R² = coeficiente de correlação; K_F = constante de Freundlich (mg g⁻¹) (L g⁻¹)^{1/n}; 1/n = parâmetro de Freundlich.

4.8.3 Fenol

As isotermas de adsorção de fenol são mostradas na Figura 31. Observando-se os parâmetros de Langmuir e Freundlich apresentados na Tabela 8, verifica-se que as isotermas apresentam maior coeficiente de correlação com o modelo de Langmuir.

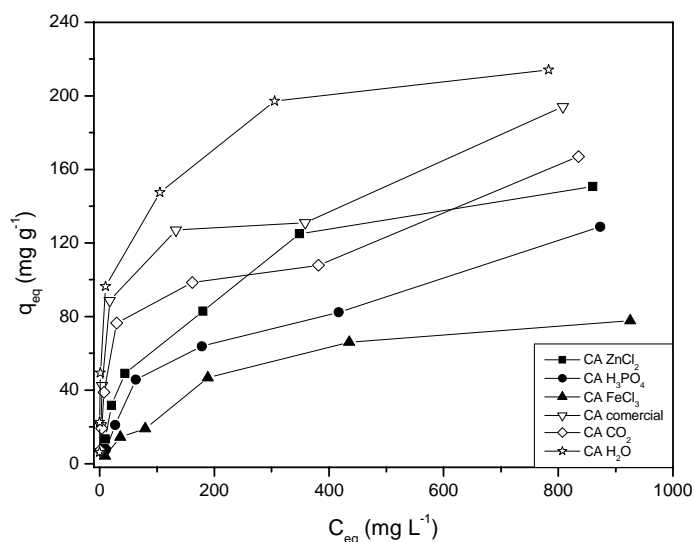


FIGURA 31. Isotermas de adsorção de fenol (10 mg de CA; 10 mL de solução; pH=6,1-7,7; agitação mecânica de 100 rpm; temperatura ambiente).

O CA H₂O foi o material que apresentou maior capacidade de adsorção (215,05 mg g⁻¹), sendo superior ao CA comercial (191,94 mg g⁻¹). Os demais CAs preparados também mostraram ser bons adsorventes para o fenol, tendo sido o CA FeCl₃ o que adsorveu menor quantidade (98,62 mg g⁻¹), provavelmente devido à sua menor área superficial.

Cascas de amêndoa, noz, avelã e caroço de damasco foram utilizados, por Aygun et al. (2003), como materiais precursores na preparação de carvões ativados com cloreto de zinco. Estes carvões foram testados na adsorção de fenol e obtiveram capacidade máxima de adsorção de 70,4 mg g⁻¹, 100 mg g⁻¹, 145 mg g⁻¹ e 126 mg g⁻¹ para o CA da casca de amêndoa, o CA da casca de noz, o CA da casca de avelã e o CA do caroço de damasco, respectivamente. Com exceção do CA FeCl₃, todos os CAs obtidos neste trabalho foram mais eficientes na adsorção do fenol do que os materiais obtidos por esses autores.

TABELA 8. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de fenol.

Adsorvente	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
CA ZnCl ₂	172,12	0,008	0,994	3,79	0,59	0,964
CA H ₃ PO ₄	147,71	0,005	0,977	2,13	0,63	0,975
CA FeCl ₃	98,62	0,004	0,990	1,18	0,65	0,982
CA CO ₂	163,93	0,018	0,974	11,24	0,42	0,954
CA H ₂ O	215,05	0,072	0,998	50,31	0,23	0,989
CA comercial	191,94	0,021	0,982	13,32	0,43	0,899

q_m = quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L = constante de Langmuir (L mg^{-1}); R^2 = coeficiente de correlação; K_F = constante de Freundlich (mg g^{-1}) (L g^{-1})^{1/n}; $1/n$ = parâmetro de Freundlich.

4.8.4 Cromo

Na Figura 32, 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, seguido pelo CA CO₂, enquanto o CA FeCl₃ foi o que apresentou menor capacidade de adsorção. Porém, quando se analisam os parâmetros de Langmuir, os quais são mostrados na Tabela 9, observa-se que a maior capacidade máxima de adsorção (q_m) foi obtida pelo CA CO₂ ($64,27 \text{ mg g}^{-1}$). Esta diferença se deve, provavelmente, ao fato de as isotermas não terem atingido a saturação dos sítios, portanto, as capacidades máximas de adsorção não podem ser corretamente visualizadas.

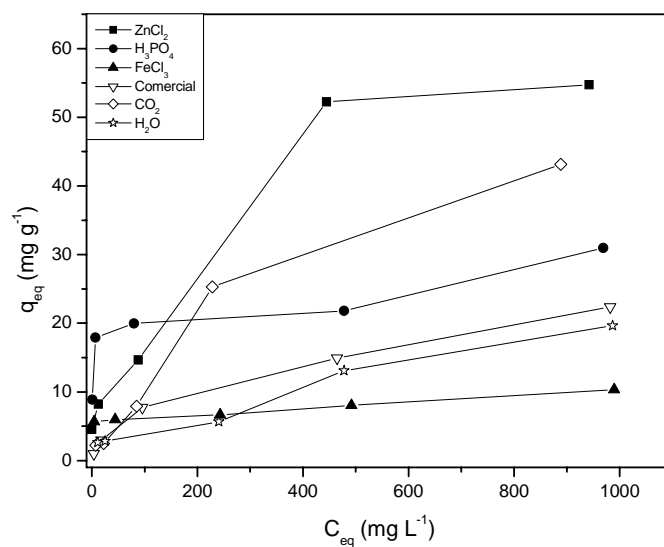


FIGURA 32. Isotermas de adsorção de Cr^{+6} (10 mg de CA; 10 mL de solução; pH=4,2-5,3; agitação mecânica de 100 rpm; temperatura ambiente).

TABELA 9. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cr^{+6} .

Adsorvente	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
CA ZnCl_2	62,93	0,007	0,964	1,87	0,50	0,969
CA H_3PO_4	30,04	0,025	0,981	10,35	0,15	0,919
CA FeCl_3	10,45	0,015	0,985	4,49	0,10	0,865
CA CO_2	64,27	0,002	0,921	0,41	0,70	0,976
CA H_2O	23,44	0,003	0,837	0,73	0,45	0,958
CA comercial	24,75	0,006	0,978	0,52	0,57	0,991

q_m = quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L = constante de Langmuir (L mg^{-1}); R^2 = coeficiente de correlação; K_F = constante de Freundlich (mg g^{-1}) (L g^{-1})^{1/n}; $1/n$ = parâmetro de Freundlich.

Verifica-se, também na Tabela 9, que as isotermas do CA H_3PO_4 e do CA FeCl_3 se ajustam melhor ao modelo de Langmuir, enquanto os demais apresentam maior coeficiente de correlação ao modelo de Freundlich.

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 $28,3 \text{ mg g}^{-1}$ e foi obtida pelo carvão de bagaço de cana-de-açúcar ativado com ácido fosfórico. Este valor é bem inferior aos obtidos neste trabalho para o CA CO_2 e CA ZnCl_2 , porém, é próximo ao CA H_3PO_4 .

4.8.5 Cobre

As isotermas de adsorção do íon Cu^{+2} são apresentadas na Figura 33 e os parâmetros de Langmuir e Freundlich, na Tabela 10. A quantidade máxima adsorvida do íon Cu^{+2} foi maior no CA ZnCl_2 ($68,63 \text{ mg g}^{-1}$), sendo próxima à quantidade máxima adsorvida pelo CA comercial ($62,31 \text{ mg g}^{-1}$). O CA FeCl_3 foi o que apresentou a menor capacidade de adsorção ($16,44 \text{ mg g}^{-1}$).

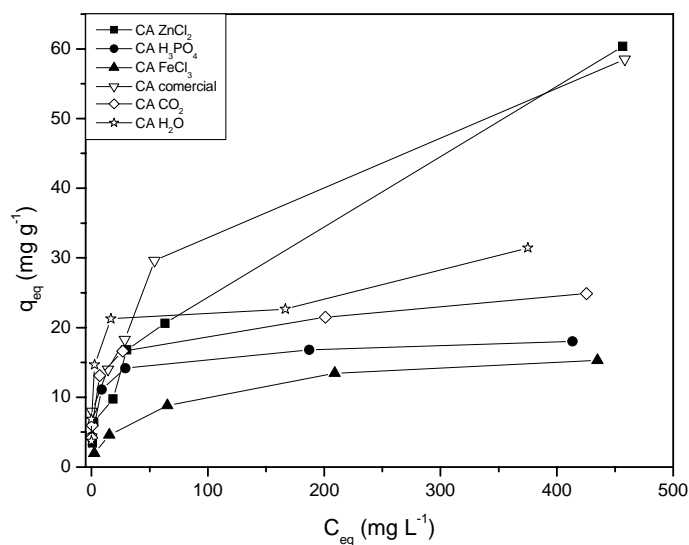


FIGURA 33. Isotermas de adsorção do íon Cu^{+2} (10 mg de CA; 10 mL de solução; pH=4,4-5,9; agitação mecânica de 100 rpm; temperatura ambiente).

TABELA 10. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cu^{+2} .

Adsorvente	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
CA ZnCl_2	68,63	0,013	0,960	3,79	0,43	0,981
CA H_3PO_4	18,13	0,164	0,999	7,12	0,17	0,987
CA FeCl_3	16,44	0,026	0,997	1,43	0,41	0,994
CA CO_2	24,75	0,117	0,998	6,64	0,25	0,978
CA H_2O	30,46	0,108	0,987	13,37	0,13	0,934
CA comercial	62,31	0,028	0,987	8,82	0,28	0,977

q_m = quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L = constante de Langmuir (L mg^{-1}); R^2 = coeficiente de correlação; K_F = constante de Freundlich (mg g^{-1}) (L g^{-1})^{1/n}; $1/n$ = parâmetro de Freundlich.

Os coeficientes de correlação (R^2) indicam que as isotermas de adsorção do íon Cu^{+2} se ajustam melhor ao modelo de Langmuir, com exceção da isoterma do CA ZnCl_2 , que apresenta maior coeficiente de correlação para o modelo de Freundlich.

A adsorção de Cu^{+2} em carvões ativados, preparados a partir de endocarpo de noz macadâmia e semente de goiaba e ativados com cloreto de zinco (proporção 1:1 em massa), foi estudada por Rocha et al. (2006). A capacidade máxima de adsorção de Cu^{+2} foi de $2,22 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,78 \text{ mg g}^{-1}$, para o carvão de endocarpo de macadâmia e semente de goiaba, respectivamente. Esses valores são bastante inferiores aos obtidos neste trabalho.

4.8.6 Zinco

As isotermas de adsorção do íon Zn^{+2} são mostradas na Figura 34. De forma semelhante ao que ocorreu com a adsorção de Cr^{+6} , observando-se apenas as isotermas, o CA ZnCl_2 foi o que apresentou a maior quantidade adsorvida. Porém, quando se avaliam os parâmetros de Langmuir, mostrados na Tabela 11, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção (q_m) obtida pelo CA CO_2 ($37,17 \text{ mg g}^{-1}$) é maior que a dos demais. Como já foi ressaltado, essa diferença pode ser devido ao fato de as isotermas ainda não terem atingindo o equilíbrio, portanto, as capacidades máximas de adsorção não podem ser corretamente visualizadas.

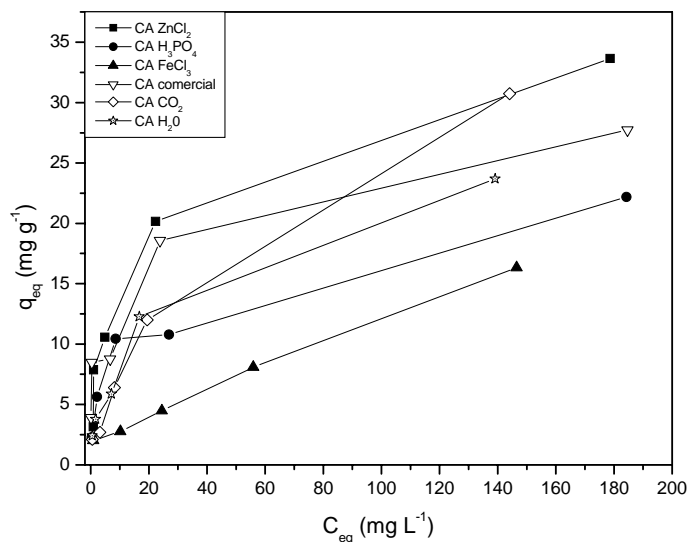


FIGURA 34. Isotermas de adsorção do íon Zn^{+2} (10 mg de CA; 10 mL de solução; pH=4,6-6,7; agitação mecânica de 100 rpm; temperatura ambiente).

Todos os CAs preparados apresentaram boa capacidade de adsorção do íon Zn^{+2} , quando comparados ao CA comercial. As isotermas de adsorção obtidas se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, exceto a isoterma do CA FeCl_3 , que apresentaram melhor coeficiente de correlação para o modelo de Freundlich.

Em trabalho realizado por Rao et al. (2008), foi produzido um carvão ativado a partir de casca de *Ceiba petandra*, um resíduo agrícola, utilizando vapor d'água como ativante. Este material foi testado como adsorvente de íons Zn^{+2} , sendo a quantidade máxima adsorvida de $24,1 \text{ mg g}^{-1}$. Verifica-se que o CA ZnCl_2 e o CA CO_2 foram superiores a esse carvão citado, no entanto, o valor obtido para o CA H_2O foi bem próximo.

TABELA 11. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Zn⁺².

Adsorvente	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
	q _m	K _L	R ²	K _F	1/n	R ²
CA ZnCl ₂	35,36	0,101	0,998	5,39	0,38	0,934
CA H ₃ PO ₄	23,36	0,081	0,990	3,83	0,35	0,978
CA FeCl ₃	21,21	0,016	0,859	1,59	0,40	0,927
CA CO ₂	37,17	0,031	0,977	2,23	0,52	0,974
CA H ₂ O	25,94	0,070	0,992	3,09	0,42	0,989
CA comercial	28,66	0,139	0,996	7,78	0,24	0,945

q_m = quantidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L = constante de Langmuir (L mg⁻¹); R² = coeficiente de correlação; K_F = constante de Freundlich (mg g⁻¹) (L g⁻¹)^{1/n}; 1/ n = parâmetro de Freundlich.

5 CONCLUSÕES

As fibras de piaçava, resíduos da indústria de vassouras, são bons precursores na preparação de carvões ativados, apresentando alto rendimento. Os carvões ativados quimicamente tiveram maior rendimento que os ativados fisicamente.

Os CAs da piaçava têm porosidade, na sua maioria, constituída basicamente por microporos, sendo o CA ZnCl_2 o que apresentou maior área superficial e o CA H_3PO_4 o que apresentou maior volume de poros.

A análise térmica sob fluxo de N_2 revelou que os carvões produzidos são estáveis até, aproximadamente, 500°C , com exceção do CA FeCl_3 , que é estável apenas até 300°C , sendo este valor mais próximo ao obtido pela piaçava.

As micrografias mostraram que a morfologia do material precursor foi modificada após o processo de pirólise e ativação, no entanto, as morfologias dos carvões preparados são semelhantes entre si.

O estudo cinético mostrou que o tempo de 24 horas é o indicado para ser utilizado nos testes de adsorção. Porém, o teste foi realizado apenas com a concentração de 50 mg L^{-1} . Para concentrações maiores, em alguns casos, o tempo de equilíbrio pode ser maior, como para o íon Zn^{+2} e o vermelho reativo.

Os carvões ativados produzidos da piaçava apresentaram elevada capacidade de adsorção para os compostos testados, na maioria das vezes, superando o CA comercial. O CA ZnCl_2 foi mais eficiente na adsorção do azul de metileno e do Cu^{+2} . O CA H_2O foi melhor adsorvente para o vermelho reativo e fenol, enquanto o CA CO_2 foi para os íons Cr^{+6} e Zn^{+2} .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of activated carbon from macadamia nuthell by chemical activation. **Carbon**, Oxford, v. 35, n. 12, p. 1723-1732, 1997.
- ALAYA, M. N.; HOURIEH, M. A.; YOUSSEF, A. M., EL-SEJARIAH, F. Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physic. **Adsorption Science and Technology**, Essex, v. 18, n. 1, p. 27-42, 2000.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 3, p. 927-935, Feb. 2000.
- AQUINO, R. C. M. P.; D'ALMEIDA, J. R. M., MONTEIRO, S. N. Flexural mechanical properties of piassava fibers (*attalece fumfera*) resin matrix composites. **Journal of Materials Science Letters**, Dordrecht, v. 20, n. 11, p. 1017-1019, June 2001.
- ARRIAGADA, R.; GARCIA, R.; MOLINA-SABIO, M.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Effect of steam activation on the porosity and chemical native of activated carbons from Eucalyptus globules and peach stones. **Microporous Materials**, Amsterdam, v. 8, n. 3-4, p. 123-130, Feb. 1997.
- ATKINS, P.W. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 159 p.
- AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation on their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 66, n. 3, p. 189-195, Dec. 2003.
- AYYAPPAN, R.; SOPHIA, A. C.; SWAMINATHAN, K.; SANDHYA, S. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using carbon derived from agricultural wastes. **Process Biochemistry**, Oxford, v. 40, n. 3-4, p. 1293-1299, Mar. 2005.
- BANSAL, R. C.; DONET, J. B.; STOECKLI, F. **Active carbon**. New York: Marcel Dekker, 1988.

BARROS, A. R. B., **Remoção de Íons Metálicos em Água Utilizando Diversos Adsorventes**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília. Resolução n. 357. 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 18 mar. 2005.

BRUM, S. S. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. 2007. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.

BUENO, F. da S. **Vocabulário tupi-guarani português**, 2. ed. São Paulo: Brasiliavras, 1982. 627 p.

CALACE, N.; NARDI, E.; PETRONIO, B. M.; PIETROLETTI, M. Adsorption of phenols by papermill sludges. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 118, n. 3, p. 315-319, 2002.

CARRASCO-MARIN, F.; UTRERA-HIDALGO, E.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of SO₂ in flowing air activated carbons from olive Stones. **Fuel**, Amsterdam, v. 71, n. 5, p. 575-578, May 1992.

CHATTOPADHYAYA, G.; MACDONALD, D. G.; BAKHSHI, N.; MOHAMMADZADEH, J. S. S.; DALAI, A. K. Preparation and characterization of chars and activated carbon from Saskatchewan lignite. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 87, n. 11, p. 997-1006, Nov. 2006.

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.

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P. **Projeto de uma indústria de carvão ativado**. Toledo: UEOPR. 2000. p. 6-7. Trabalho referente à disciplina de Projetos.

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

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, R.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtume como adsorventes para a remoção de corantes em meio aguoso. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 433-437, maio/jun. 2005.

D'ALMEIDA, J. R. M.; AQUINO, R. C. M. P.; MONTEIRO, S. N. Tensile mechanical characterization of piassava (*attalea funifera*) fibers. **Composites Part A-applied science and manufacturing**, Oxford, v. 37, n. 9, p. 1473-1479, 2006.

D'ALMEIDA, A. L. F. S.; BARRETO, D. W., CALADO, V.; D'ALMEIDA, J. R. M. Thermal analysis of less common lignocellulose fibers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 91, n. 2, p. 405-408, Feb. 2008.

DEUS, J. F.; MONTEIRO, S. N.; D'ALMEIDA, J. R. M. Effect of drying, molding pressure, and strain rate on the flexural mechanical behaviour of piassava (*attalea funifera* mart) fiber-polyester composites. **Polymer Testing**, Oxford, v. 24, n. 5, p. 750-755, Sept. 2005.

DUBININ, M. M. Microporos structures and absorption properties of carbonaceous adsorbentes. **Carbon**, Oxford, v. 21, n. 4, p. 359-366, 1983.

EL-SHARKAWY, E. A.; SOLIMAN, A. Y.; AL-AMER, K. M. Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 310, n. 2, p. 498-508, June 2007.

FARIA, P. C. C.; ORFAO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon. **Water Research**, Oxford, v. 39, n. 8, p. 1461-1470, Apr. 2005.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood and cellulosic chemistry**. New York: marcel Dekker, 1991. p. 183-200.

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

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva**. 2004. 81 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

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, Mar. 2008.

GÓMEZ-TAMAYO, M. D. M.; MACIAS-GARCIA, A.; DIEZ, M. A. D.; CUERDA-CORREA, E. M. Adsorption of Zn(II) in aqueous solution by activated carbons prepared from evergreen oak (*Quercus rotundifolia* L.) **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 153, n. 1-2, p. 28-36, Mar. 2008.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L., OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. G. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, set./out. 2007.

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

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B., GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, Nov./dez. 2006.

GÜRSES, A.; DOGAR, Ç.; KARACA, S.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R. Production of granular activated carbon from waste rose canina sp seeds and its adsorption characteristics for dye. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 131, n. 1-3, p. 254-259, Apr. 2006.

HERGERT, H. L. Infrared spectra In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley, 1971. p. 267-297.

HUIDOBRO, A.; PASTOR, A. C.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon. Part IV chemical activation. **Carbon**, Oxford, v. 39, n. 3, p. 389-198, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção da extração vegetal e de silvicultura – 2006**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pevs/2006/default.shtm>>. Acesso em: 25 jun. 2008.

KAZEMIPOUR, M.; ANSARI, M.; TAJROBEHKAR, S.; MAJDZADEH, M.; KERMANI, H. R. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 150, n. 2, p. 322-327, Jan. 2008.

KHEZAMI, L.; CHETOUANI, A.; TAOUK, B.; CAPART, R. Production and characterization of activated carbon from wood components in powder: cellulose, linin, xylan. **Powder Technology**, Lausanne, v. 157, n. 1-3, p. 48-56, Sept. 2005.

KRUPA, N. E.; CANNON, F. S. GAC: pore structure versus dye adsorption. **Journal American Water Works Association**, Denver, v. 88, n. 6, p. 94-108, June 1996.

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

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.

KYOTANI, T. Control of pore size in carbon. **Carbon**, Oxford, v. 38, n. 2, p. 269-286, 2000.

LEÃO, A. L. **Estudo da produção de carvão ativado a partir de três espécies de Pinus de origem tropical**. 1986. 71 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Federal Paulista, Botucatu.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH na insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, Oxford, v. 41, n. 2, p. 267-275, 2003.

LIMA, D. A. A Botânica da Carta de pero Vaz de caminha. **Rodriguésia**, Rio de Janeiro, v. 51, n. 78/79, p. 143-187, 1984.

LUSSIER, M. G.; SHULL, J. C.; MILLER, D. J. Activade carbon from cherry stones. **Carbon**, Oxford, v. 32, n. 8, p.1493-1498, 1994.

MARTINS, A. F.; CARDOSO, A. L.; STAHL, J. A.; DINIZ, J. Low temperature conversion of rice husks eucalyptus sawdusts and peach stones for the production of carbon-like adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 5, p. 1095-1100, Mar. 2006.

MELO, J. R. V. de. Potencial de utilização da fibra e subprodutos da piaçaveira. Itabuna: CEPLAC, 2005. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/Artigos/artigo13.htm>>. Acesso em: 20 maio 2008.

MELO, J. R. V.; SOUZA, J.; NAKAGAWA, J.; SILVA, L. A. M.; MORI, E. S. Perspectiva da produção de sementes de piaçava (*Attalea funifera* Mart.) em áreas litorâneas do Estado da Bahia. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FLORESTAS, 6., 2000, Porto Seguro. **Resumos...** Rio de Janeiro: Instituto Ambiental Biosfera, 2000. p. 157-159.

MENÉNDEZ, J. A. **El carbón en la vida cotidiana**. Disponível em: <<http://www.oviedo.es/personales/carbon/index.htm>>. Acesso em: 23 jul. 2008.

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.

MIURA, K.; HASHIMOTO, K. A model representing the change of pore structure during the activation of carbonaceous materials. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, Washington, v. 23, n. 1, p. 138-145, 1984.

MOHAN, D.; SINGH, K. P. Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse an agricultural waste. **Water Research**, Oxford, v. 36, n. 9, p. 2304-2318, May 2002.

MOLINA-SABIO, M.; CATURLA, F.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Influence of the atmosphere used in the carbonization of phosphoric. **Carbon**, Oxford, v. 33, n. 8, p.1180-1182, 1995.

MORAIS, S, A. L. de; NASCIMENTO, E. A. do; MELO, D. C. Análise da madeira de pinus oocarpa parte I – estudos dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29. n. 3, p. 461-470, maio/jun. 2005a.

MORAIS, S, A. L. de; NASCIMENTO, E. A. do; MELO, D. C. Análise da madeira de pinus oocarpa parte II – caracterização estrutural da lignina de madeira moída. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29. n. 3, p. 471-478, maio/jun. 2005b.

NEVSKAIA, D. M.; SANTIANES, A.; MUNOZ, V.; GUERRERO-RUIZ, A. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: na adsorption and kinetic study. **Carbon**, Oxford, v. 37, n. 7, p. 1065-1074, 1999.

OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C.; GONÇALVES, M. **Produção de Carvão a partir de Grãos de Café**. BR INPI n. PI0502449-8, 15 jun. 2005.

PHAN, N. H.; RIO, S.; FAUR, C.; COQ, L. L.; CLOIREC, P. L.; NGUYEN, T. H. Production in fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers water treatment applications. **Carbon**, Oxford, v. 44, p. 2569-2577, 2006.

RAMOS, P. H. **Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, preparados a partir do defeito PVA do café na remoção de poluentes no meio aquoso**. 2008. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)- Universidade Federal de Lavras, Lavras.

RAO, M. M.; RAO, G. P. C.; SESHIAH, K.; CHOUDARY, N. V.; WANG, M. C. Activated carbon from ceiba pentandra hulls, an agricultural waste as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions. **Waste Management**, Houston, v. 28, p. 849-858, 2008.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, H. C. Heating value of biomass and biomass pyrolysis products. **Fuel**, Oxford, v. 75, n. 7, p. 987-998, 1996.

ROCHA, W. D.; LUZ, J. A. M. da; LENA, J. C. de; ROMERO, O. B. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 59, n. 4, p. 409-414, out./dez. 2006.

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

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. **Carbon**, Oxford, v. 30, p. 111-1118, 1992.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; PASTOR, A. C.; MARSH, H.; MARTINEZ, M. A. Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon part II: physical activation processes. **Carbon**, Oxford, v. 38, n. 3, p. 379-395, 2000.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: J. Wiley, 1984. 433 p.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspecto do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 290-293, maio/jun. 1996.

SCHETTINO, M. A. J.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007.

SCHUCHARDT, U.; BIANCHI, M. L.; GONÇALVES, A. R.; CURVELO, A. A. S.; BISCOLLA, F. C.; PERES, L. O. Piassava fibers (*Attalea funifera*) I chemical analysis extraction and reactivity of its lignin. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucharest, v. 29, n. 6, p. 705-712, Nov./Dec. 1995.

SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; PORKODI, K.; VARADARAJAN, P. R.; SUBBURAAM, C. V. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 97, n. 14, p. 1618-1625, Sept. 2006.

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

SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. **Active carbon: manufacture, properties and applications**. Amsterdam: Elsevier, 1970.

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

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, p. 79-85, July 2005.

SUN, G.; XIANGJING, X. Sunflower stalks as adsorbents for colours removal from textile wastewater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Austin, v. 36, p. 808-812, 1997.

TENG, H. J.; LIN, H. C. Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO₂ activation. **Aiche Journal**, New York, v. 44, n. 5, p. 1170-1177, May 1998.

TIMUR, S.; KANTARLI, I. C.; IKIZOGLU, E.; YANIK, J. Preparation of activated carbons from oreganum stalks by chemical activation. **Energy & Fuels**, Washington, v. 20, n. 6, p. 2636-2641, Nov. 2006.

TOLES, C. A.; MARSHALL, W. E.; JOHNS, M. M. Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds. **Carbon**, Oxford, v. 35, n. 9, p. 1407-1414, 1997.

TSAI, W. T.; CHANG, C. Y.; LEE, S. L. Preparation and characterization of activated carbons from com cob. **Carbon**, Oxford, v. 35, n. 8, p.1198-1200, 1997.

VARHEGYI, G.; ANTAL, M. J.; JAKAB, E.; SZABO, P. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 42, n. 1, p. 73-87, June 1997.

VERMA, A.; CHAKRABORTY, S.; BASU, J. K. Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hullbased adsorbents. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 50, n. 3, p. 336-341, July, 2006.

VINHA, S. G. da; SILVA, L. A. M. **A piaçaveira da Bahia.** Ilhéus: Editus, 1998. 48 p.

YOUSSEF, A. M.; RADWAM, N. R. E.; ABDEL-GAWAD, I.; SINGER, G. A. A. Textural properties of activated carbons from apricot stones. **Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering**, Amsterdam, v. 252, n. 2-3, p. 143-151, Jan. 2005.

WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Equilibrium studies for acid dye adsorption chitosan. **Langmuir**, Washington, n. 19, n. 19, p. 7888-7894, Sept. 2003.

ZABANIOTOU, A.; STAVROPOULOS, G.; SKOULOU, V. Activated carbon from olive kernels in a two-storage process: industrial improvement. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, n. 2, p. 320-326, Jan. 2008.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry**: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2nd ed. New York: VCH, 1991.