



PEDRO BARROSO GOMES

**OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR
DA FULIGEM DA CANDEIA POR MEIO DE
DIFERENTES PROCESSOS DE ATIVAÇÃO**

**LAVRAS-MG
2018**

PEDRO BARROSO GOMES

**OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA FULIGEM DA
CANDEIA POR MEIO DE DIFERENTES PROCESSOS DE ATIVAÇÃO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação Multicêntrico em
Química de Minas Gerais, área de
concentração em química ambiental,
para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Fabiano Magalhães
Orientador

Prof^ª. Dr^ª. Maria Lucia Bianchi
Coorientadora

**LAVRAS-MG
2018**

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

Gomes, Pedro Barroso.

Obtenção de carvão ativado a partir da fuligem da candeia por
diferentes processos de ativação / Pedro Barroso Gomes. - 2017.
89 p.

Orientador(a): Fabiano Magalhães.

Coorientador(a): Maria Lucia Bianchi.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Fuligem de candeia. 2. Carvão ativado. 3. Ativação química
e física. I. Magalhães, Fabiano. II. Bianchi, Maria Lucia. III. Título.

PEDRO BARROSO GOMES

**OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA FULIGEM DA
CANDEIA POR MEIO DE DIFERENTES PROCESSOS DE ATIVAÇÃO**

**OBTAINMENT OF ACTIVATED CHARCOAL FROM CANDEIA'S
SOOT BY DIFFERENT ACTIVATION PROCESSES**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação Multicêntrico em
Química de Minas Gerais, área de
concentração em química ambiental,
para a obtenção do título de Mestre.

APROVADO em 18 de dezembro de 2017.
Dr^a. Iara do Rosário Guimarães Carvalho (UFLA)
Dr. Marcelo Gonçalves Rosmaninho (UFOP)
Dr. Fabiano Magalhães (UFLA)

Prof. Dr. Fabiano Magalhães
Orientador

Prof^a. Dr^a. Maria Lucia Bianchi
Coorientadora

**LAVRAS-MG
2018**

As minhas amadas Sandra e Moema, que iluminam minha vida.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares, em especial a minha mãe Sandra e minha irmã Moema, que estiveram sempre presente me apoiando.

Aos meus orientadores Fabiano Magalhães e Maria Lúcia Bianchi, por auxiliarem no desenvolvimento do trabalho e contribuírem com seus conhecimentos.

A todas as minhas companheiras de laboratório, que tornaram muito prazeroso meu ambiente de trabalho.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), o Departamento de Química e o Laboratório de Análise Microestrutural (LME) pela estrutura para a realização do trabalho. E também à Universidade Federal de Minas Gerais e à Universidade Federal de Alfenas que se mostraram disponíveis para o auxílio em algumas análises.

E por fim, ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico de Minas Gerais (PPGMQ-MG) que tornou possível a realização do meu mestrado e à FAPEMIG pela concessão da bolsa de estudos.

Muito obrigado!

“You introduced me, to my mind”

Black Sabbath

RESUMO

No presente trabalho a fuligem de candeia, um resíduo agroindustrial, foi utilizada como precursor para obtenção de carvão ativado (CA). Para tal, foram avaliadas diferentes metodologias de ativação descritas pela literatura, assim como uma ativação inovadora com óxido de ferro. O objetivo principal se baseou em avaliar a possibilidade de obtenção de carvão ativado a partir de fuligem de candeia, assim como uma comparação entre processos de ativação. As condições de ativação utilizadas foram baseadas em metodologias encontradas na literatura, envolvendo ativação com NaOH, H₃PO₄, ZnCl₂, CO₂ e Fe₂O₃. Os carvões ativados obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas, tais como: análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF), área superficial específica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ponto de carga zero (pH_{pcz}) e titulação de Boehm. Também foram realizados estudos de adsorção utilizando os corantes azul de metileno (AM) e preto reativo (PR). As caracterizações comprovaram a obtenção de carvões ativados com características distintas dependendo do processo de ativação. A partir das análises de CHN e TG pode-se comprovar a obtenção de carvões com um teor de carbono variando entre aproximadamente 70 e 87%. Pela utilização da espectroscopia na região do infravermelho e pela titulação de Boehm observaram-se variações quantitativas nos grupos funcionais de acordo com cada metodologia empregada, apresentando também variação relativa ao ponto de carga zero. A morfologia avaliada por MEV demonstrou uma grande distinção entre os materiais, resultando em uma aparente diminuição das partículas ou rupturas na estrutura, em relação ao precursor. Os resultados obtidos de área superficial específica mostram que os carvões ativados com NaOH e Fe₂O₃ apresentam os maiores valores (804 e 435 m² g⁻¹, respectivamente). Estes carvões também apresentaram os melhores resultados para adsorção dos corantes AM e PR, chegando a adsorver 222 e 360 mg g⁻¹, respectivamente. Os processos de adsorção foram considerados favoráveis segundo os parâmetros avaliados (R_L e n). A adsorção do AM para a maioria dos materiais obtidos se adequou melhor ao modelo de Langmuir e pseudossegunda ordem, enquanto para o PR os modelos mais adequados para quase todos os materiais foram o de Freundlich e pseudossegunda ordem. Os resultados obtidos mostram que os processos de ativação da fuligem de candeia foi bastante eficiente utilizando NaOH, Fe₂O₃ como agentes ativantes, demonstrando uma viabilidade na obtenção de CA utilizando a FC como precursor.

Palavras-chave: Fuligem de candeia. Carvão ativado. Ativação química. Ativação física.

ABSTRACT

In the present work candeia's soot (FC), an agroindustrial waste, was used as a precursor to obtain activated charcoal (CA). For this, different activation methodologies described in the literature were evaluated, as well as an innovative activation with iron oxide. The main objective of this work was to evaluate the possibility of obtaining activated charcoal from the candeia's soot, as well as a comparison between the activation processes. The activation conditions used were based on methodologies found in the literature, involving activation with NaOH, H₃PO₄, ZnCl₂, CO₂ and Fe₂O₃. The activated charcoals obtained were characterized by different techniques such as elemental analysis (CHN), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (IV-TF), specific surface area, scanning electron microscopy (SEM), pH of zero charge (pH_{pcz}) and Boehm titration. Adsorption studies were performed using the methylene blue (AM) and reactive black (PR) dyes. The characterizations have proven to obtain activated charcoals with different characteristics depending on the activation process. From CHN and TG analyzes it is possible to know that the activated charcoals have carbon content between 70 and 85%. By the use of infrared spectroscopy and Boehm titration show a quantitative variation in the functional groups, observed according to each methodology used, also presenting variation related to the pH_{pcz} point. The morphology evaluated by SEM showed a great distinction between the materials, resulting in an apparent decrease of the particles or ruptures in the structure, in relation to the precursor. The obtained results of specific surface area show that the activated charcoals activated with NaOH and Fe₂O₃ show the highest values (804 and 435 m² g⁻¹, respectively). These coals also had the best results for adsorption of the dyes AM and PR, reaching to adsorb about 222 and 360 mg g⁻¹, respectively. The adsorption processes were considered favorable according to the evaluated parameters (R_L and n). And the adsorption of the AM for the majority of the materials was better suited to the Langmuir model and pseudo-second order, whereas for the PR the most suitable models for almost all materials were Freundlich and pseudo-second order. The results show that the processes of activation of the candeia's soot were very efficient using NaOH and Fe₂O₃ as activating agents, demonstrating viability in obtaining CA using FC as a precursor.

Keywords: Candeia's soot. Activated charcoal. Chemical activation. Physical activation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da porosidade encontrada em carvões ativados: <i>a</i> macroporos, <i>b</i> mesoporos e <i>c</i> microporos.	22
Figura 2 - Adsorção em monocamada e em multicamadas.	27
Figura 3 - Diferentes tipos de interação adsorvato/adsorvente para sistemas com CA e	29
Figura 4 - Representação dos tipos de isoterma.....	33
Figura 5 - Tipos de isoterma de acordo com a classificação da IUPAC.....	34
Figura 6 - Fórmula estrutural dos corantes AM e PR.	37
Figura 7 - TG dos materiais FC e FCL. Taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ em	46
Figura 8 - TG dos materiais FCL e CAs obtidos. Taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	47
Figura 9 - Curvas de DTA da FCL e dos CAs.	48
Figura 10 - Espectro na região do infravermelho (IV-TF) da FC e FCL.....	51
Figura 11 - Espectro na região do infravermelho (IV-TF) da FCL e dos CAs. ...	52
Figura 12 - Análise do ponto de carga zero das amostras.....	55
Figura 13 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos CAs.	57
Figura 14 - Análise de distribuição de poros dos CAs.....	57
Figura 15- Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (a e b) FC e (c.....	60
Figura 16- Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para os CAs.	61
Figura 17- Isotermas de adsorção, a) para o AM (10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000	64

Figura 18 - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich utilizando FCL e os CAs para	67
Figura 19 - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich utilizando FCL e os CAs para	69
Figura 20 - Relação entre área superficial específica pelo método BET e estimada	72
Figura 21 - Estudo de cinética de adsorção, a)AM (100 mL - 10 mg L ⁻¹ , pH 6,4) e b)PR	74
Figura 22 - Ajuste aos modelos cinéticos utilizando AM.....	76
Figura 23- Ajuste aos modelos cinéticos utilizando PR.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros utilizados nos processos de ativação com ZnCl ₂ , NaOH e H ₃ PO ₄	40
Tabela 2 - Determinação do teor de carbono e de cinzas utilizando os dados de TG e por.....	49
Tabela 3 - Identificação de grupos funcionais ácidos e acidez e basicidade total.	54
Tabela 4 - Valores experimentais de pH _{pcz} obtidos para os materiais estudados.	56
Tabela 5 - Valores de área superficial específica pelo método BET para os CAs.	58
Tabela 6 - Parâmetros obtidos a partir dos modelos de isoterma de adsorção do AM.	68
Tabela 7- Parâmetros obtidos a partir dos modelos de isoterma de adsorção do PR.	70
Tabela 8 - Valores dos parâmetros ajustados aos modelos cinéticos para o AM.	77
Tabela 9 - Valores dos parâmetros ajustados aos modelos cinéticos para o PR.	79

LISTA DE SIGLAS

AM	Azul de Metileno
BET	Método de Brunauer-Emmet-Teller
CA	Carvão Ativado
CACO	Carvão Ativado com dióxido de carbono (CO_2)
CAFe	Carvão Ativado com hematita (Fe_2O_3)
CAH	Carvão Ativado com ácido fosfórico (H_3PO_4)
CAOH	Carvão Ativado com hidróxido de sódio (NaOH)
CAZn	Carvão Ativado com cloreto de zinco (ZnCl_2)
CHN	Análise elementar
DTA	Análise térmica diferencial
FC	Fuligem de Candeia
FCL	Fuligem de Candeia com pré-tratamento (Lavada)
IV-TF	Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH_{pcz}	pH do ponto de carga zero
PR	Preto Reativo
TG	Termogravimetria
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta/visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVO	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3. REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1 Candeia.....	19
3.2 Destino da madeira residual e geração da fuligem de candeia.....	20
3.3 Carvão ativado.....	21
3.3.1 Ativação química.....	23
3.3.2 Ativação física.....	25
3.4 Adsorção.....	26
3.5 Mecanismos de adsorção.....	28
3.6 Cinética de adsorção.....	30
3.6.1 Cinética de pseudoprimeira ordem.....	31
3.6.2 Cinética pseudossegunda ordem	32
3.7 Isotermas de adsorção	32
3.7.1 Langmuir	35
3.7.2 Freundlich.....	36
3.9 Contaminantes modelos a serem utilizados no trabalho	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 Obtenção dos carvões ativados.....	38
4.1.1 Ativação química (ZnCl ₂ , NaOH, H ₃ PO ₄)	39
4.1.2 Ativação utilizando Fe ₂ O ₃	40
4.1.3 Ativação com CO ₂	41

4.2	Cinética e isoterma de adsorção dos corantes AM e PR	41
4.2.1	Cinética de adsorção dos corantes AM e PR.....	41
4.2.2	Isoterma de adsorção dos corantes AM e PR	42
4.3	Caracterização dos carvões ativados	42
4.3.1	Análise elementar (CHN).....	42
4.3.2	Análise termogravimétrica (TG) e Análise térmica diferencial (DTA).....	43
4.3.3	Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF)	43
4.3.4	Titulação de Boehm.....	43
4.3.5	Ponto de carga zero (pH_{pcz})	44
4.3.6	Área superficial específica	44
4.3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Análises térmicas (TG e DTA) e Análise elementar (CHN).....	45
5.2	Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF)	50
5.3	Titulação de Boehm.....	53
5.4	Ponto de carga zero (pH_{pcz})	55
5.5	Área superficial específica	56
5.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	59
5.7	Estudos de adsorção	62
5.7.1	Isotermas de adsorção dos corantes AM e PR	63
5.7.2	Cinética de adsorção de AM e PR.....	72
6.	CONCLUSÃO	80
7.	REFERÊNCIAS	81

1. INTRODUÇÃO

A candeia (*Eremanthuserythropappus*(DC.) MacLeish) é uma árvore nativa e original da Mata Atlântica brasileira, sendo que muitos desses espécimes são encontrados na região de Minas Gerais (DONADELLI, 2012). Atualmente a candeia tem sido explorada por existir uma vasta gama de aplicações para o óleo essencial extraído da planta. O óleo essencial é formado principalmente por α -bisabolol (ca. 75-85%), um composto utilizado pelas indústrias de cosméticos e farmacêutica (OLIVEIRA et al., 2010; SANTOS et al., 2016). Existe um alto valor de mercado para o óleo essencial retirado da madeira de candeia, gerando uma grande demanda comercial dessa espécie na região do Sul de Minas Gerais (MORI; MORI; MENDES, 2010). Porém, a extração do óleo essencial possui um rendimento de aproximadamente 1% da massa total da candeia (GALDINO et al., 2006). A madeira residual (ca. 99%) é um passivo ambiental que normalmente é utilizado como combustível para produção de energia na própria indústria, gerando como resíduo final a Fuligem da Candeia (FC) (SANTOS et al., 2008). A fuligem gerada no processo é um resíduo com alto teor carbonáceo que inicialmente não possui qualquer valor agregado e que tem como destino o aterro industrial.

Uma alternativa para o aproveitamento do resíduo da combustão da candeia (FC), que apresenta uma grande fração de carbono, é a utilização do mesmo como material precursor para obtenção de Carvão Ativado (CA). O carvão ativado é um adsorvente muito aplicado para remoção de poluentes líquidos e gasosos, comum em sistemas de tratamento industrial e doméstico. Essa aplicabilidade dos CAs é decorrente de suas características morfológicas e da natureza química de sua superfície. Em geral, os CAs apresentam uma grande quantidade de poros de tamanhos e formatos diversos, responsáveis por sua grande área superficial e capacidade de adsorção

(JEIRANI; NIU; SOLTAN, 2016; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Muitos trabalhos na literatura estudam a obtenção de carvão ativado utilizando diferentes materiais precursores, incluindo resíduos da agroindústria, tais como: casca de coco, casca de arroz, casca de noz, palha e bagaço de cana-de-açúcar, entre outros (APAYDIN-VAROL; ERÜKEN, 2015; GONZÁLEZ-GARCIA, 2017; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). As características e aplicabilidade dos carvões ativados dependem do precursor, assim como do tipo de processo de ativação empregado, que pode ser químico ou físico (RAFATULLAH et al., 2010; UN et al., 2015).

O carvão ativado se mostra um material versátil para descontaminação de diversos sistemas poluídos com contaminantes orgânicos e metais tóxicos (DJILANI et al., 2012; RAHMAN et al., 2015; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010; YE et al., 2009). Devido à possibilidade de aplicação dos CAs em diferentes sistemas de descontaminação, sua demanda é tamanha que anualmente milhares de toneladas de CA são produzidas em todo o mundo. Existem várias empresas produtoras de carvão ativado no mundo, entre elas as que mais se destacam são as companhias estrangeiras, o que eleva o custo desse material, e é um peso para a balança comercial nacional. O valor aproximado pelo governo brasileiro em 2017 foi estimado em 4.500 t para exportação, enquanto o valor de importação foi de 1.500 t, evidenciando o déficit de produção (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMERCIO EXTERIOR, 2017). Para que o Brasil se torne um país de produção expressiva de carvão ativado, é preciso avaliar a utilização dos diversos precursores carbonáceos existentes, entre eles os resíduos agroindustriais, para desenvolver melhor a tecnologia necessária para produção de carvão ativado a baixo custo.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Obter carvão ativado a partir do resíduo fuligem de candeia (*Eremanthuserythropappus*(DC.) MacLeish), utilizando diferentes agentes ativantes tais como $ZnCl_2$, $NaOH$, H_3PO_4 , CO_2 e Fe_2O_3 . Os produtos obtidos serão caracterizados por diferentes técnicas e avaliados quanto ao potencial adsorvente utilizando os corantes azul de metileno e preto reativo.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar tratamento preliminar da fuligem de candeia para redução do teor de cinzas por meio de lavagem com água aquecida.
- Caracterizar a fuligem de candeia antes e após lavagem com água pelas seguintes técnicas: análise termogravimétrica (TG), análise elementar (CHN), espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF), área superficial específica pelo método BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Realizar a ativação da fração carbonácea presente no resíduo fuligem de candeia utilizando os seguintes agentes ativadores: $ZnCl_2$, $NaOH$, H_3PO_4 e CO_2 .
- Investigar a ativação da FC por Fe_2O_3 .
- Avaliar a cinética de adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e preto remazol (PR) utilizando os CAs obtidos.
- Avaliar a capacidade de adsorção dos CAs obtidos pela isoterma de adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e preto reativo(PR).

- Aplicar os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para avaliar a cinética de adsorção dos corantes pelos CAs.
- Aplicar os modelos de Langmuir e Freundlich para as isotermas de adsorção.
- Caracterizar os CAs por análise termogravimétrica (TG), espectroscopia no infravermelho (IV-TF), área superficial específica pelo método BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise elementar (CHN).
- Determinar o ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos CAs e determinar os grupos superficiais pelo Método de Boehm.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Candeia

A candeia (*Eremanthuserythropappus*(DC.) MacLeish) é uma espécie arbórea pertencente à família *Asteraceae*. Esses espécimes são geralmente encontrados em áreas de transição entre a floresta e as formações mais abertas, por se beneficiarem com a luminosidade direta. É uma árvore nativa do Brasil sendo encontrada na Mata Atlântica brasileira, principalmente na região de Minas Gerais. Apresenta baixa estatura (6 a 12 m) com uma copa ampla e seu tronco possui uma casca castanha, irregular, grossa e cheia de fendas. Já os galhos apresentam casca menos rústica. A constituição química da madeira de candeia apresenta valores próximos de 21% para extrativos totais, 50% de holocelulose, 28% de lignina e 1% de constituintes inorgânicos (MORI; MORI; MENDES, 2010).

Durante muito tempo, a Candeia foi tradicionalmente utilizada para a construção naval ou como moirão de cerca, por apresentar uma excelente durabilidade. Porém, atualmente observa-se que a candeia vem sendo explorada

particularmente por indústrias cosméticas e farmacêuticas em função de propriedades anti-inflamatórias, cicatrizantes e antimicóticas contidas no óleo essencial extraído da madeira. O óleo essencial é composto principalmente por α -bisabolol, substância responsável pelas propriedades de interesse para extração do óleo (MORI; MORI; MENDES, 2010).

O processo de extração do óleo de candeia α -bisabolol normalmente é realizado por destilação por arraste a vapor d'água com pressão, sendo o rendimento próximo de 1% da massa de madeira utilizada (BORGES et al., 2016; GALDINO et al., 2006). Devido a esse baixo rendimento, milhares de toneladas de madeira triturada são geradas como resíduo da extração, que devido ao processo empregado estão dispostas como cavacos, serragem ou maravalhas (SILVÉRIO et al., 2013). Os resíduos de madeira têm destino final variado, devendo-se adotar medidas para o aproveitamento dos mesmos de forma a agregar valor econômico e evitar a poluição ambiental.

3.2 Destino da madeira residual e geração da fuligem de candeia

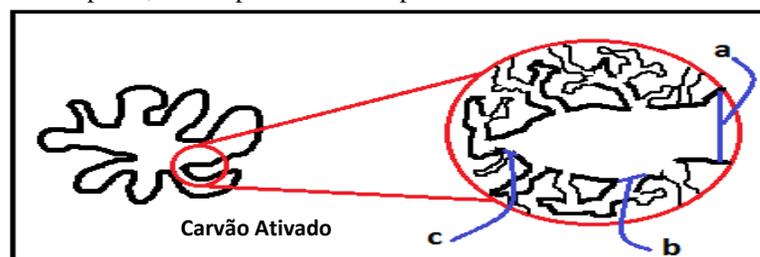
Após o processo de extração do óleo essencial da candeia, normalmente o resíduo final são pequenos pedaços de madeira. Algumas indústrias utilizam esses resíduos para produzir materiais como, por exemplo, compósitos plásticos e painéis de madeira reconstituída (SANTOS et al., 2008, 2011). Trabalhos mostram que a madeira de candeia tem sido utilizada também para a obtenção de carvão ativado para aplicações ambientais e em catálise (BORGES et al., 2016; PRADO, 2010; RESENDE et al., 2010). Porém, nesses trabalhos a madeira é carbonizada e em seguida o carvão obtido é ativado por processo físico ou químico. Desta forma a energia armazenada na madeira não é aproveitada de forma sustentável. Uma aplicação muito interessante e utilizada para a madeira residual de candeia é sua combustão para produção de energia em termoelétricas

(SANTOS et al., 2008). Porém durante a combustão da madeira de candeia, ocorre a formação de um resíduo rico em carbono, chamado de fuligem (SADEZKY et al., 2005). Sua composição é formada basicamente de carvão, constituintes inorgânicos e possivelmente impurezas adquiridas ao longo do processo, sendo que esse material tem como destino o descarte em aterros industriais ou são aplicados no solo. Dessa forma, torna-se interessante estudar uma aplicação para a FC e agregar valor a esse resíduo. Uma possibilidade real e simples é utilizar a fração carbonácea presente na FC para obtenção de carvão ativado.

3.3 Carvão ativado

Carvões ativados são materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina não grafitica, os quais são formados por um processo de ativação que tem como objetivo a formação e aumento da porosidade, e conseqüentemente a área superficial (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Uma vez ativado, o carvão apresenta porosidade interna comparável a uma rede de túneis de dimensões variadas, que podem ou não estar conectados, criando espécies de vias para difusão de moléculas (Figura 1). Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o diâmetro dos poros como: macroporos ($>500 \text{ \AA}$), mesoporos (entre 500 e 20 \AA) e microporos ($<20 \text{ \AA}$) (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; PIKAAR; KOELMANS; VAN NOORT, 2006). As características dos CAs quanto à distribuição relativa dos poros em razão dos tamanhos e quantidade, assim como sua química superficial, estão relacionadas com o material precursor e o processo de ativação (UN et al., 2015).

Figura 1 - Representação esquemática da porosidade encontrada em carvões ativados: *a* macroporos, *b* mesoporos e *c* microporos.



Fonte: Do autor (2017).

Normalmente materiais classificados como biomassa e que possuem alto teor de carbono, podem ser ativados. Como exemplos de precursores utilizados podem-se citar: cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona, polímeros, madeira, entre diversos outros materiais (APAYDIN-VAROL; ERÜLKEN, 2015; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). A maior parte dos materiais carbonáceos utilizados para produção de CA possui certo grau de porosidade, com área superficial variando entre aproximadamente 10 e 35 m² g⁻¹. No decorrer da ativação, a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono por meio do aquecimento vinculado aos agentes de ativação. Após a ativação, o carvão apresenta um aumento na área superficial expressivo podendo superar 2.500 m² g⁻¹ (CASTILHO, 2016; RUIZ-FERNÁNDEZ et al., 2011).

Existe uma gama de estudos para avaliar a eficiência dos carvões ativados para diferentes aplicações, entre as que se destacam são: purificação de águas residuais e industriais (AHMED; THEYDAN, 2012; ASADULLAH et al., 2010; MA et al., 2015; ZYOUD, 2015), adsorção de gases, como suporte para catalisadores e aplicado na medicina (BASUMATARY et al., 2005; PUKAZHSELVAN et al., 2014; RAHMAN et al., 2015; VILARREAL et al., 2015;). A área de aplicação, como mencionado anteriormente, depende do

material precursor e do tipo de ativação. A ativação pode ser química ou física, na qual cada tipo deve ser escolhido para se obter carvões ativados com características específicas (RUIZ-FERNÁNDEZ et al.,2011; UN et al., 2015).

3.3.1 Ativação química

A ativação química tem sido objeto de diversos estudos e apresenta algumas vantagens em comparação à ativação física, como por exemplo, temperatura de ativação relativamente baixa, alto rendimento, boa produtividade, estrutura resultante no material carbonáceo altamente porosa e requer menor custo energético (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Esse tipo de processo envolve a impregnação de agentes ativantes (ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco, entre outros) sobre o precursor, geralmente ainda não carbonizado, com posterior ativação por meio da pirólise em temperaturas entre 250 e 750 °C. Em seguida o excesso de reagente químico é removido, expondo a estrutura porosa do carvão ativado (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

Cada agente ativante apresenta quantidade ideal para impregnação no precursor, dependendo do tipo de matéria-prima utilizada para obtenção do CA, e faixa de temperatura de ativação específica, relacionada à temperatura na qual o agente ativante é capaz de interagir com o precursor (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). As características dos carvões ativados obtidos com cada agente ativante são únicas, variando assim a distribuição relativa dos poros e seus formatos, e também a química superficial (UN, 2015; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

O agente de ativação $ZnCl_2$ é comumente utilizado para obtenção de carvão ativado utilizando resíduos lignocelulósicos. Os CAs preparados com esse tipo de ativante produzem normalmente materiais com grande área

superficial e uma grande quantidade de microporos (MA et al., 2015; RAMOS et al., 2006). O processo de ativação com $ZnCl_2$, quando aplicado a materiais lignocelulósicos, envolve a degradação da celulose e lignina, de modo similar à catálise ácida, durante a impregnação. Na etapa de aquecimento, a celulose, hemicelulose e lignina são desidratadas pelo reagente, formando compostos hidratados que podem perder água com o aumento da temperatura. A desidratação de compostos que constituem o precursor com posterior oxidação do mesmo, durante a etapa de pirólise, reduz as dimensões das partículas. E como parte do reagente permanece no interior da partícula durante o tratamento térmico, acaba atuando como molde para a criação de poros. O tamanho pequeno do $ZnCl_2$ e possivelmente dos compostos hidratados derivados deste são os responsáveis pelo tamanho pequeno e uniforme dos microporos criados (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Os CAs obtidos com a utilização de ácido fosfórico apresentam como características microporosidade distribuída de forma heterogênea (AVELAR et al., 2010; DJILANI et al., 2015). Durante a impregnação de materiais lignocelulósicos, o H_3PO_4 promove a separação das fibras de celulose e produz uma despolimerização parcial de ligninas e hemiceluloses, diminuindo a resistência mecânica do material. A celulose, ainda durante a impregnação, sofre reações de desidratação e condensação (catalisadas pelo H_3PO_4), havendo a conversão para carbono. Durante a pirólise do material impregnado, parte do reagente e uma mistura de outros compostos como H_3PO_4 , $H_4P_2O_5$ a $H_{13}P_{11}O_{34}$, permanecem no interior da partícula atuando como molde para a criação de poros. Essa mistura de compostos (H_3PO_4 , $H_4P_2O_5$ à $H_{13}P_{11}O_{34}$) é responsável pela geração de poros de tamanhos variados durante o processo de ativação (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A utilização de agentes de ativação básicos, como o hidróxido de sódio, resulta em CAs com alta porosidade distribuída de forma heterogênea (MA et

al., 2015; SCETTIO JÚNIOR et al., 2007). A interação do NaOH com os precursores, diferentemente dos agentes de ativação ácidos, inicia-se somente durante a etapa de pirólise. Em temperaturas próximas a 700 °C, com o precursor já carbonizado, ocorrem a formação de sódio metálico e Na₂CO₃, ocorrendo a oxidação do carvão (consequentemente a formação de poros) (PEZOTI et al., 2016). O sódio metálico também é responsável pela formação de poros, ficando intercalado entre camadas da estrutura carbonácea e reagindo de forma quase explosiva, fazendo rupturas na estrutura e formando poros (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Durante uma pesquisa realizada pelo grupo no qual este projeto foi desenvolvido, a hematita (Fe₂O₃), um composto não utilizado para obtenção de CA, foi aplicado como agente ativante. A hematita demonstrou ser muito eficiente quando aplicada como agente de ativação para precursores já carbonizados. Este estudo demonstra a obtenção de CA com área superficial consideravelmente elevada, superior a 2.000 m²g⁻¹ (CASTILHO, 2016). O processo de ativação consiste na oxidação do carbono com formação de CO e/ou CO₂ e redução do Fe₂O₃ para ferro metálico. Após a ativação o ferro metálico é separado magneticamente do CA.

3.3.2 Ativação física

O processo de ativação física geralmente é feito em duas etapas, inicialmente uma etapa de pirólise (~500 °C) seguida da etapa de ativação (~900 °C). Essas duas etapas consomem energia, podendo elevar os custos de produção. Porém em comparação à ativação química, mesmo consumindo mais energia, a ativação física tem a vantagem de não gerar resíduos químicos ao final do processo, uma vez que não é necessária a etapa de lavagem do carvão ativado para remoção do agente ativante (RUIZ-FERNÁNDEZ et al., 2011).

A etapa inicial de pirólise ocorre em temperaturas em torno de 500 °C sob atmosfera inerte. Durante o processo são eliminados os compostos voláteis e formada uma estrutura de carbono rudimentar. Na etapa de ativação, o material pirolisado é aquecido a temperaturas elevadas entre 800 e 1.000 °C e expostos a um fluxo de agente ativante, sendo que os mais utilizados são dióxido de carbono e vapor d'água ou uma mistura de ambos. Durante a exposição do material a esses gases oxidantes sob altas temperaturas são formados os poros por reações redox entre os agentes ativantes e a superfície dos materiais carbonizados (STRATFORD; HUTCHINGS; LEIJ, 2014).

3.4 Adsorção

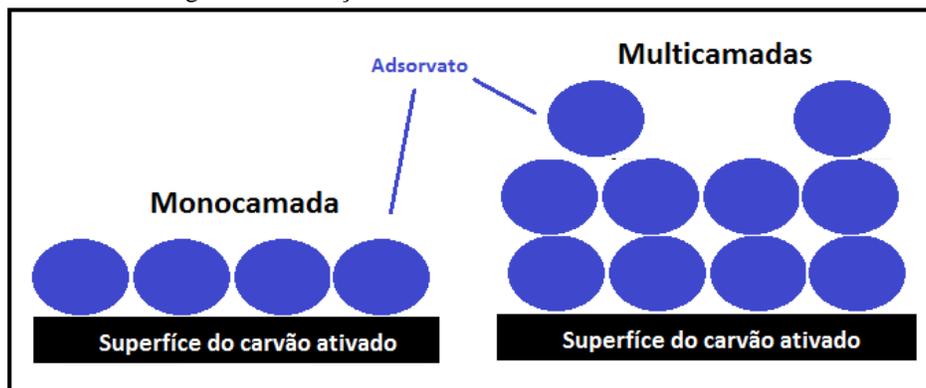
A adsorção é um fenômeno de transferência de massa (interfacial) que pode ocorrer para sistemas com diferentes fases, como entre um sólido e uma solução, onde é observada a habilidade do sólido (adsorvente) em concentrar na sua superfície determinadas substâncias (adsorvatos) existentes no meio, permitindo separá-las dos demais componentes da solução. A adsorção é influenciada por diversos fatores como: estrutura e polaridade do soluto, pH e temperatura do meio (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Esses fatores fazem com que certas moléculas tenham maior afinidade que outras com o adsorvente. Na etapa inicial de adsorção, o soluto se desloca por difusão do seio da solução até a interface sólido-líquido sendo esse processo controlado pela diferença de concentração entre a solução e a superfície do sólido. Em materiais porosos, como os carvões ativados, o soluto se difunde através dos poros do adsorvente e alcança os sítios ativos, onde é adsorvido (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2001; ROUQYEROL; ROUQYEROL; SING, 1999).

A adsorção depende basicamente da morfologia e química superficial do material adsorvente e sua afinidade com o adsorvato. Dependendo da interação

adsorvente/adsorvato o fenômeno de adsorção pode ser classificado de duas maneiras, adsorção física ou química.

No caso da adsorção física, o processo ocorre relativamente rápido e é facilmente reversível, decorrente da ação de forças de atração intermolecular fracas entre as moléculas da superfície do adsorvente e as moléculas adsorvidas. Essas interações podem ser do tipo Van der Waals e eletrostáticas, sendo formadas quando essas forças são mais intensas que as forças de atração entre soluto e solvente. O calor de adsorção é baixo, a energia liberada é comparável à entalpia de condensação da substância adsorvida. A adsorção física pode acontecer em multicamadas (Figura 2)(MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2001; ROUQYEROL; ROUQYEROL; SING, 1999).

Figura 2 - Adsorção em monocamada e em multicamadas.



Fonte: Do autor (2017).

A adsorção química, por sua vez, ocorre quando são formadas ligações químicas entre a superfície do adsorvente e as moléculas do adsorvato, uma interação muito mais intensa do que a adsorção física. O processo de adsorção de caráter químico, por estar associado à interação superfície/adsorvato, apresenta uma única camada (Figura 2), podendo ocorrer posteriormente

adsorção física com a formação de novas camadas (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2001; ROUQYEROL; ROUQYEROL; SING, 1999).

A partir da realização de estudos de adsorção, como cinética e isoterma de adsorção, podem-se determinar diversos parâmetros relacionados à interação entre o adsorvato e o adsorvente. Entre os parâmetros que podem ser determinados por estudos de adsorção está a capacidade adsortiva dos materiais, que pode ser expressa da seguinte equação matemática:

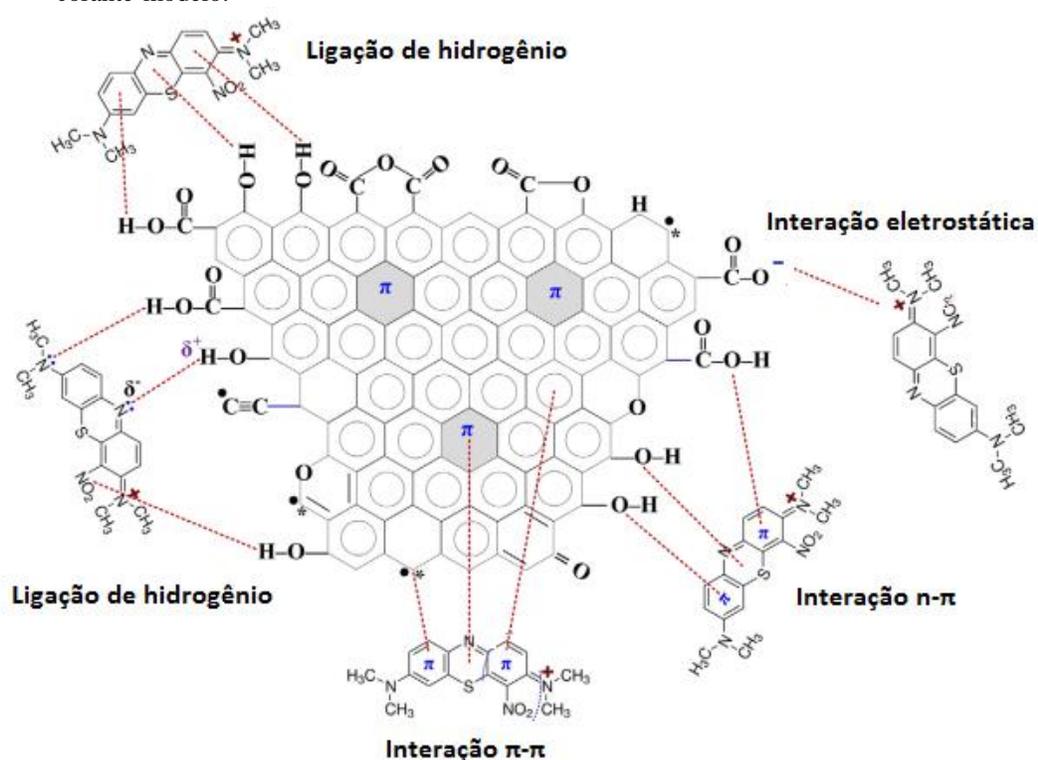
$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

Na qual q_e (mg g^{-1}) é a capacidade adsortiva, C_o (mg L^{-1}) é a concentração inicial do adsorvato, C_e (mg L^{-1}) a concentração de equilíbrio do adsorvato, V (L) é o volume experimental da solução do adsorvato, e m (g) a massa de adsorvente utilizado.

3.5 Mecanismos de adsorção

Existem diferentes tipos de interação adsorvente/adsorvato que promovem o processo de adsorção (Figura 3). O tipo de interação vai depender da característica do adsorvato assim como a morfologia e os grupos funcionais contidos no adsorvente. Alguns tipos de mecanismos de adsorção são propostos pela literatura para CAs, dentre estes: atração eletrostática, interação por orbitais não ligantes e orbitais π ligantes ($n-\pi$), interação por orbitais π ligantes ($\pi-\pi$), ligação de hidrogênio e por retenção nos poros (TRAN et al., 2017).

Figura 3 - Diferentes tipos de interação adsorvato/adsorvente para sistemas com CA e corante-modelo.



Fonte: Adaptado de Tran et al. (2017).

O mecanismo de atração eletrostática envolve a interação entre cargas presentes na molécula do adsorvato e na superfície do CA. Esse processo é fortemente afetado em função do pH do meio, que como consequência pode alterar a protonação/desprotonação tanto do adsorvato como da superfície do adsorvente. Outro fator importante nesse tipo de mecanismo é a força iônica do meio, que pode afetar os sítios de adsorção, podendo ocorrer um tipo de competição por troca iônica (LI et al., 2013).

Na interação n-π geralmente grupos contendo oxigênio que apresentam elétrons não ligantes, presentes na superfície do CA, atuam como doadores de

elétrons. Enquanto isso, grupos como anéis aromáticos podem agir como receptores de elétrons. Esse tipo de interação é comum para moléculas de adsorvato contendo anéis aromáticos. Já a interação do tipo π - π ocorre entre os orbitais π dos carbonos basais aromáticos da superfície dos CAs e a densidade eletrônica dos anéis aromáticos presentes em certos adsorvatos (COUGHLIN; EZRA, 1968, LI; LEI; HUANG, 2009).

Para sistemas contendo CA, os tipos de interação por ligação de hidrogênio mais discutidos consideram os grupos hidroxil contidos na superfície dos CAs como fontes de H para ligação. Enquanto o adsorvato pode interagir pela presença de átomos como oxigênio ou nitrogênio (TRAN et al., 2017).

3.6 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção apresenta a velocidade na qual as moléculas de adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Essa propriedade é obtida por meio da relação entre a quantidade do adsorvato removida pelo adsorvente em função do tempo (LACERDA et al., 2015). A velocidade de adsorção depende da interação adsorvato/adsorvente e das condições do sistema, como: temperatura, pH, força iônica, concentração inicial de adsorvato, agitação, tamanho das moléculas de adsorvato, distribuição e tamanho dos poros do adsorvente e sua química de superfície (ROUQYEROL; ROUQYEROL; SING, 1999).

Dentro do estudo da cinética de adsorção dois fatores são de suma importância para avaliação de um processo adsorptivo, que são o mecanismo de adsorção e a velocidade na qual ocorre. A taxa de remoção do adsorvato determina o tempo de residência necessário para que o processo de adsorção esteja completo e pode ser obtida através da análise de cinética (LACERDA et al., 2015). Existem diferentes etapas universalmente reconhecidas e que devem

ser consideradas no processo de adsorção em superfícies sólidas. Na etapa inicial, ocorre o transporte do adsorvato da solução para a superfície externa do adsorvente. Posteriormente as moléculas devem passar através da camada de solvente aderido na superfície do sólido, seguida da interação dos átomos do adsorvato com os sítios ativos da superfície, podendo ainda ocorrer a difusão das moléculas do adsorvato pelos poros do material adsorvente (ROUQYEROL; ROUQYEROL; SING, 1999).

A cinética de adsorção é usualmente descrita pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorvato envolvendo carvões ativados (LACERDA et al., 2015).

3.6.1 Cinética de pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem, descreve matematicamente características da cinética com que o processo de adsorção ocorre e é baseado na capacidade de adsorção do sólido por um determinado adsorvato. Esse modelo faz uma relação matemática direta entre a variação da concentração, expressa pela quantidade de adsorvato adsorvido, em relação ao tempo, e utilizando a Equação 2, pode-se determinar a constante de velocidade do sistema (LACERDA et al., 2015).

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (\text{Equação 2})$$

Na qual q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido por um determinado tempo (t - min), q_e (mg g^{-1}) a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade do modelo.

3.6.2 Cinética pseudossegunda ordem

Esse modelo considera que a adsorção depende da quantidade de sítios ativos para adsorção que estão disponíveis na superfície do material adsorvente. Mesmo tendo uma relação matemática aparentemente mais complexa (Equação 3) esse modelo relaciona também, como no modelo de pseudoprimeira ordem, a quantidade de adsorvato adsorvido com o tempo até que se atinja o equilíbrio dinâmico (LACERDA et al., 2015).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e t k_2} \quad (\text{Equação 3})$$

Na qual k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade, t (min) é o tempo no qual ocorre a adsorção, q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um determinado tempo (t - min), q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio.

3.7 Isotermas de adsorção

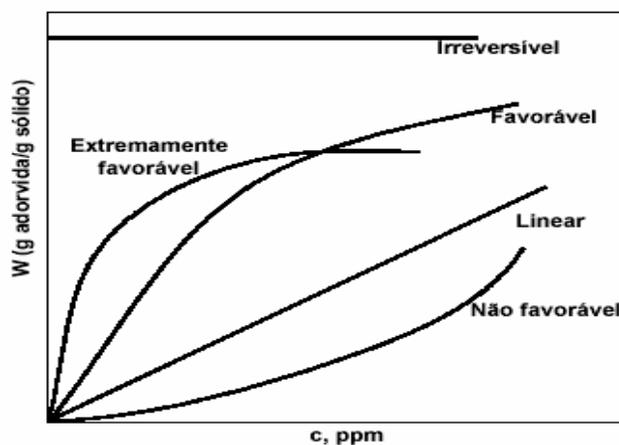
Isotermas de adsorção fornecem informações da variação de concentração do adsorvato contida na fase solução e a sua concentração no adsorvente com o sistema e a uma temperatura constante. Os dados de equilíbrio são usualmente descritos por equações isotérmicas derivadas de modelos matemáticos, as quais possuem parâmetros que expressam propriedades vinculadas à superfície dos materiais adsorventes e afinidade com o adsorvato em estudo (PIKAAR; KOELMANS; VAN NOORT, 2006; ROUQYEROL; ROUQYEROL; SING, 1999).

A transferência de massa entre a solução e a superfície do adsorvente ocorre até o ponto de equilíbrio, ou seja, até que as velocidades de adsorção e

desorção se tornem iguais. Ocorrendo o equilíbrio dinâmico, a quantidade de soluto que migra da solução para a superfície do adsorvente é a mesma que migra da superfície do adsorvente para a solução. As informações elucidadas pelo estudo de isoterma de adsorção são de suma importância para a escolha de um adsorvente adequado para um processo específico, pois revelam a capacidade de adsorção do adsorvente para concentrações diversas da solução que contém o soluto (LACERDA et al., 2015).

O formato da isoterma de adsorção pode indicar se o processo é linear, favorável, não favorável, extremamente favorável ou irreversível (Figura 4). Uma isoterma de formato linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, porém não indica uma capacidade máxima para adsorção. Isotermas côncavas são consideradas favoráveis, pois extraem quantidades relativamente altas mesmo em níveis baixos de concentração do adsorvato em solução. As isotermas convexas são consideradas não favoráveis por apresentar baixa capacidade de adsorção em baixas concentrações (ROUQYEROL; ROUQYEROL; SING, 1999).

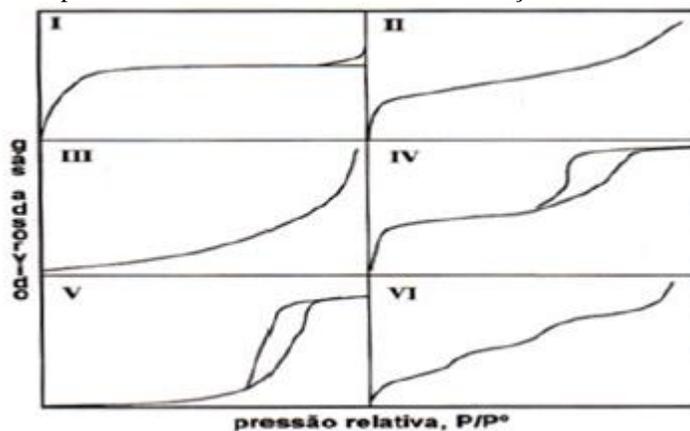
Figura 4 - Representação dos tipos de isoterma.



Fonte: Adaptado de Rouqyerol; Rouqyerol e Sing (1999).

Existe ainda outro tipo de classificação de isothermas aceita pela IUPAC, na qual as isothermas são classificadas em seis tipos, de acordo com formatos característicos para sistemas gás/sólido (Figura 5). Nesta classificação, cada tipo é relacionado com as características dos materiais que apresentam os tais formatos, da seguinte forma: Tipo I - são reversíveis, sendo características de materiais microporosos; Tipo II - são reversíveis, mas ao contrário do Tipo I, são características de materiais não porosos ou macroporosos, com grande interação entre gás e sólido; Tipo III - assim como as de tipo II, são características de materiais pouco porosos, mas nesse caso, a interação entre gás e sólido é baixa; Tipo IV - são irreversíveis, e características de materiais mesoporosos. Nesse caso, ainda há condensação capilar do gás adsorvido, o que mostra o início da curva; Tipo V - são irreversíveis, mas diferentemente do tipo IV, a interação entre sólido e gás é baixa e não há condensação; Tipo VI - Múltiplas camadas de gás são adsorvidos em torno da superfície do sólido não poroso e uniforme (ROUQYEROL; ROUQYEROL; SING, 1999).

Figura 5 - Tipos de isoterma de acordo com a classificação da IUPAC.



Fonte: Adaptado de Rouqyerol; Rouqyerol e Sing (1999).

Muitos modelos matemáticos são utilizados para representação dos dados de equilíbrio isotérmico experimentais, entre estes os mais utilizados em sistemas envolvendo carvão ativado são os de Langmuir e Freundlich.

3.7.1 Langmuir

O modelo de Langmuir supõe que cada sítio do material adsorvente adsorve uma única molécula de adsorvato, formando uma monocamada homogênea. A capacidade máxima de adsorção é relacionada à quantidade de sítios ativos. Outro parâmetro avaliado por esse método é a energia de adsorção do sistema, indicando a afinidade entre o adsorvato e os sítios ativos do material adsorvente. A representação matemática desse modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 5 (LACERDA et al., 2015; PIKAAR; KOELMANS; VAN NOORT, 2006).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{Equação 5})$$

Na qual q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio, q_m (mg g^{-1}) é a capacidade de recobrimento da monocamada adsorvida, k_L (L mg^{-1}) é a constante de equilíbrio relacionada com a afinidade entre adsorvato e adsorvente e C_e (mg L^{-1}) é a concentração no equilíbrio do adsorvato na solução.

As isotermas de adsorção relacionadas ao modelo de Langmuir podem ser avaliadas por um fator de separação (R_L), uma constante adimensional, expresso segundo a Equação 6. O valor de R_L revela uma tendência do sistema avaliado, com valor variando normalmente entre 0 e 1. Por meio dos valores de R_L , o sistema pode ser classificado como sendo irreversível ($R_L = 0$), favorável ($1 > R_L > 0$), linear ($R_L = 1$) ou desfavorável ($R_L > 1$) (TRAN et al., 2017).

$$R_L = \frac{1}{(1+k_L C_o)} \quad (\text{Equação 6})$$

Na qual R_L é o fator de separação, C_o (mg L^{-1}) é a concentração inicial do adsorvato na solução e k_L (L mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de Langmuir.

3.7.2 Freundlich

A isoterma de Freundlich considera uma distribuição logarítmica de sítios ativos que possuem energias diferentes ao decorrer do processo de adsorção. Esse modelo admite que possa ocorrer a formação de multicamadas de adsorvato sobre o adsorvente, considerando que o adsorvente possui uma cobertura superficial teoricamente infinita. Similar à isoterma de Langmuir, o modelo de Freundlich relaciona a capacidade e a intensidade de adsorção para determinado sistema adsorvato/adsorvente durante o processo de adsorção em estudo. Em um sistema adsorvato/adsorvente considerado favorável, o parâmetro relacionado, a intensidade de adsorção assume valores maiores que uma unidade, geralmente entre 1 e 10. O modelo proposto por Freundlich, quando aplicado a sistemas envolvendo adsorção em sítios ativos heterogêneos, demonstra resultados satisfatórios para sistemas considerados não ideais. A expressão matemática pode ser representada de acordo com a Equação 7 (LACERDA et al., 2015; PIKAAR; KOELMANS; VAN NOORT, 2006).

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 7})$$

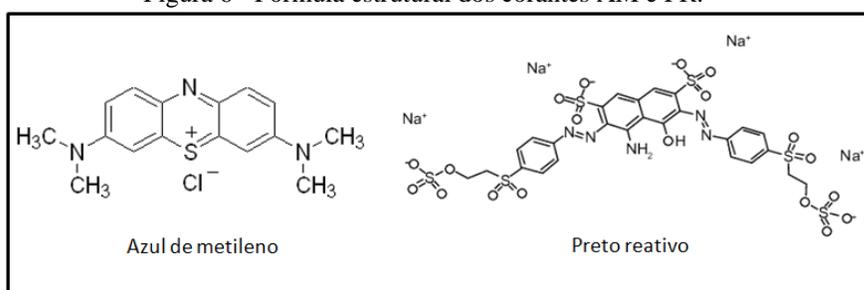
Na qual C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução, q_e (mg g^{-1}) quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio, k_f ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ Kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$)

é a constante de equilíbrio do modelo e n é a constante relacionada à intensidade de adsorção (interação adsorvato/adsorvente).

3.9 Contaminantes modelos a serem utilizados no trabalho

Os corantes azul de metileno (AM) e preto remazol (PR) foram utilizados como contaminantes-modelo para estudar a capacidade e cinética de adsorção dos carvões ativados obtidos (Figura 6). Este estudo também permitiu avaliar a interação adsorvato/adsorvente para moléculas de tamanhos e cargas iônicas distintas.

Figura 6 - Fórmula estrutural dos corantes AM e PR.



Fonte: Do autor (2017)

Os corantes são substâncias naturais ou sintéticas que possuem grupos cromóforos e auxocromos. Os grupos cromóforos são responsáveis pela coloração desses compostos, enquanto os grupos auxocromos além de auxiliar na coloração e intensidade ainda possuem a propriedade de se ligarem a outras moléculas. As características dos corantes, como coloração e fixação em determinadas matrizes (como fibras), tornam essas substâncias os principais agentes de pigmentação do setor têxtil (GUPTA; SUHAS, 2009). Existem diferentes formas de classificar os corantes de acordo com sua estrutura, solubilidade, entre outras. Os corantes utilizados no presente trabalho podem ser

classificados como ácido (aniônico) para o PR e básico (catiônico) para o AM de acordo com os íons formados em solução (SALLEH et al., 2011).

O azul de metileno (AM) é um corante muito utilizado como molécula modelo para diversos estudos de adsorção (RAFATULLAH et al., 2010). Ente suas características estão a alta solubilidade em água e etanol, formando cátions de coloração azul em solução com comprimento de onda de máxima absorção em torno de 665 nm, possuindo massa molar de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ e $1,70 \text{ nm}$ de comprimento (HEGYESI; VAD; PUKÁNSZKY, 2017).

Já o corante preto reativo (PR) é um dos corantes mais utilizados pela indústria têxtil devido ao seu poder de fixação em determinadas fibras. O PR apresenta também alta solubilidade em água, mas diferente do AM, o PR forma ânions em solução, com comprimento de onda de máxima absorção em aproximadamente 599 nm, massa molar de $991,8 \text{ g mol}^{-1}$ e $2,99 \text{ nm}$ de comprimento (IP; BARFORD; MCKAY, 2010).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção dos carvões ativados

O material precursor utilizado foi a fuligem de candeia (FC), cedido pela empresa Atina – Ativos Naturais – Ltda. (Pouso Alegre, MG). O material inicialmente foi triturado e peneirado com uma peneira de 60 mesh. O material que passou pela peneira (não retido) foi selecionado para continuação dos processos, identificado como FC. Esse material foi então exposto a um pré-tratamento, que consistiu na limpeza do mesmo com água destilada a aproximadamente $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, em uma proporção de 1,0 g de material para 100 mL de água destilada, durante o período de 1 hora. Esse procedimento foi realizado adicionando FC e água destilada (nas proporções indicadas) em um béquer de 2

L, sendo o sistema mantido sob aquecimento e agitação constante. Em seguida o material foi filtrado à vácuo e seco em estufa a 100 ± 5 °C. O material tratado foi identificado como FCL. Após esta etapa ocorreu a ativação da FCL utilizando diferentes agentes ativantes ($ZnCl_2$, H_3PO_4 , NaOH, CO_2 e Fe_2O_3).

4.1.1 Ativação química ($ZnCl_2$, NaOH, H_3PO_4)

Para ativar a FCL, utilizou-se 5,0 g do precursor, o qual foi impregnado com o agente ativante em solução ($ZnCl_2$, NaOH ou H_3PO_4) e mantidos em agitação por 24 horas. Para evaporação do solvente, a mistura foi levada para estufa a 100 ± 5 °C por um período de 12 horas. Após a evaporação do solvente, a mistura foi inserida em um forno tubular e aquecida (10 °Cmin⁻¹), sob atmosfera inerte (N_2 , 100 mLmin⁻¹). Finalizado o processo de ativação se faz necessária a lavagem do produto obtido com solução de HCl (1:1 %v/v), realizada sob agitação magnética com aquecimento (~ 70 °C) por um período de 2 h, exceto para ativação com H_3PO_4 (AVELAR et al., 2010). Em seguida os materiais foram lavados com água destilada até atingir pH neutro. O produto obtido pela ativação com H_3PO_4 foi lavado somente com água destilada. O processo de lavagem é essencial para retirada do excesso do agente de ativação e desobstrução dos poros. As proporções entre FCL e os agentes ativantes (m:m), as temperaturas e tempos de ativações estão apresentadas na Tabela 1. Esses parâmetros (Tabela 1) foram escolhidos previamente por meio de pesquisa bibliográfica, levando em consideração metodologias que apresentaram melhores resultados em relação à área superficial dos CAs obtidos.

Tabela 1- Parâmetros utilizados nos processos de ativação com ZnCl₂, NaOH e H₃PO₄

Agente ativante	Proporção FCL:Ativante (m:m)	Temperatura de ativação (°C)	Tempo (h)	Referência
ZnCl ₂	1:1	500	3	(RUIZ-FERNÁNDEZ et al., 2011)
NaOH	2:1	750	1	(MA et al., 2015; PEZOTI et al., 2016)
H ₃ PO ₄	5:1	550	2	(RUIZ-FERNÁNDEZ et al., 2011)

Fonte: Do autor (2016).

4.1.2 Ativação utilizando Fe₂O₃

A ativação utilizando hematita, Fe₂O₃, como agente ativante foi realizada conforme metodologia utilizada por (CASTILHO, 2016), da seguinte forma: a mistura de FCL e Fe₂O₃ (1:3 m/m) foi transferida para um tubo de quartzo e aquecida a 900 °C por 1 h em atmosfera de N₂ (100 mL min⁻¹) utilizando um forno tubular. O fluxo de N₂ foi mantido durante todo o processo até o resfriamento do forno à temperatura ambiente. Os produtos formados, carvão ativado e ferro metálico (CA + Fe), foram separados magneticamente com adição de água destilada. O procedimento de separação magnética foi realizado adicionando porções de 100 mL de água destilada em um béquer de 600 mL, a mistura era então agitada manualmente e exposta a um ímã, sendo a solução contendo o carvão transferida para outro béquer e o procedimento repetido, conforme necessário, para separação dos produtos. Para remoção do ferro

remanescente (impregnado no CA), o CA foi adicionado a um béquer com HCl 1:1 (v/v) e a solução mantida sob agitação durante 12 horas. Em seguida, o CA foi filtrado e lavado com água destilada até o pH neutro, sendo seco em estufa durante 2 h a 100 ± 5 °C. E o ferro foi seco em estufa a 80 °C por 12 horas.

4.1.3 Ativação com CO₂

Para ativação física do material precursor, introduziu-se 10,0 g da FCL diretamente no forno tubular com aquecimento até 900 °C (10 °C min⁻¹), permanecendo nessas condições por 1 h sob fluxo de CO₂ (150 mL min⁻¹).

4.2 Cinética e isoterma de adsorção dos corantes AM e PR

Para que a capacidade adsorptiva e velocidade de adsorção fossem avaliadas, os CAs obtidos foram sujeitos a estudos de adsorção, utilizando soluções de corante AM e PR. As curvas analíticas para cada corante foram obtidas por espectroscopia UV-Vis, utilizando como o comprimento de onda de máxima absorção 665 nm para o AM e 540 nm para o PR. O equipamento utilizado para as análises foi um espectrometro na região do ultravioleta/visível de marca Micronal AJX-3000PC.

4.2.1 Cinética de adsorção dos corantes AM e PR

Os estudos de cinética foram realizados pela adição de 10 mg de CA em 100 mL de solução de corante AM ou PR (10 mg L⁻¹). O sistema esteve sujeito a agitação magnética durante todo procedimento, sendo realizada a retirada de alíquotas para análise em períodos de tempo pré-determinados. As alíquotas

foram centrifugadas e a absorvância do sobrenadante foram analisadas por UV-Vis.

4.2.2 Isoterma de adsorção dos corantes AM e PR

As isotermas de adsorção foram obtidas pela mistura de 10 mg de CA com 10 mL de solução do corante AM ou PR. O estudo foi realizado com as seguintes concentrações de corante: 10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1.000 mg L⁻¹. As amostras foram mantidas sob agitação por 24 h, com posterior retirada de alíquotas de cada recipiente para centrifugação. O sobrenadante resultante foi analisado por UV-Vis para o monitoramento da concentração de corante adsorvido.

4.3 Caracterização dos carvões ativados

Para caracterização dos materiais obtidos, foram realizadas análises por diferentes técnicas instrumentais e por via úmida, visando o estudo de composição, estrutura e morfologia dos CAs e doprecursor.

4.3.1 Análise elementar (CHN)

As amostras foram analisadas quanto ao teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio, utilizando uma massa de 2,0 mg dos materiais, em um equipamento analisador simultâneo de elementos de marca Elementar vario EL cube.

4.3.2 Análise termogravimétrica (TG) e Análise térmica diferencial (DTA)

As análises térmicas foram realizadas sob atmosfera de ar sintético (100 mL min^{-1}) com aquecimento controlado ($10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), variando a temperatura de 30 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. O equipamento utilizado foi o Shimadzu-DTG-60AH. Os dados de DTA foram obtidos em análise conjunta à análise termogravimétrica, no mesmo equipamento.

4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF)

As amostras foram analisadas na região do infravermelho próximo utilizando o equipamento Nicolet iS50 FT-IR, com varreduras de 4.000 a 400 cm^{-1} , 32 sobreposições e resolução de 4 cm^{-1} . Para tal as amostras foram inseridas diretamente no porta amostra, utilizando a análise por ATR (refletância total atenuada).

4.3.4 Titulação de Boehm

Pesou-se $0,10 \text{ g}$ de cada amostra, que foi transferida para diferentes recipientes, sendo adicionados em cada um $10,0 \text{ mL}$ de soluções distintas de NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH e HCl (todas em concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Todos os sistemas foram mantidos sob agitação por 24 horas. Posteriormente realizou-se a filtração, e retirou-se uma alíquota de $5,0 \text{ mL}$ para próxima etapa do procedimento. Nas alíquotas contendo NaOH e NaHCO_3 , adicionou-se $10,0 \text{ mL}$ de HCl ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), nas alíquotas contendo Na_2CO_3 , $15,0 \text{ mL}$ de HCl ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$). A próxima etapa consistiu em expor as soluções obtidas a um fluxo de N_2 por um período de duas horas, para remoção de gases das soluções. Por final,

realizou-se a titulação das soluções em um titulador automático Metrohm modelo Tritando 888, com solução padronizada de NaOH (0,05 mol L⁻¹).

4.3.5 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

A partir de uma solução salina (NaCl 0,01 mol L⁻¹), foram preparadas diferentes soluções com valores distintos de pH variando uma unidade (entre 3 e 10), obtendo 8 soluções. O ajuste de pH foi realizado com soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Em recipientes separados, foram adicionados 10 mL de cada solução com o pH ajustado e 10 mg de amostra, sendo mantidos sob agitação por 48 horas. O valor do pH_{pcz} foi obtido graficamente pelo pH inicial em relação à variação de pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$), utilizando pHmetro digital PG1800. O valor de pH_{pcz} é identificado pelo valor de pH correspondente ao ponto em que a variação de pH é igual a zero ($\Delta\text{pH} = 0$).

4.3.6 Área superficial específica

As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), sendo utilizado um equipamento QuantaChromeAsiQwin 2.0 de análise de área superficial específica, pelo método BET, por meio da adsorção física de N₂ (77 K), em diferentes pressões relativas. A degaseificação foi realizada a 200 °C por 12 horas. E a distribuição de poros determinada pelo método BJH.

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise por MEV, as amostras foram colocadas no porta-amostras (stub), previamente recoberto com papel alumínio e com uma fita de carbono

dupla face para fixação das amostras. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), no Departamento de Fitopatologia da UFLA, em um aparelho da marca LEOEVO40XVP (Carl Zeiss SMT), utilizando tensão de 20 KV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados diversos estudos para compreensão das características do material precursor (FC e FCL) e para os CAs, obtidos pelos diferentes métodos de ativação. Esses estudos buscaram caracterizar de forma química e morfológica os materiais, observando propriedades que possam estar relacionadas a um potencial para adsorção. Por final, foram empregadas análises de adsorção visando estudar qual o comportamento dos CAs para dois corantes modelos, avaliando suas capacidades de adsorção.

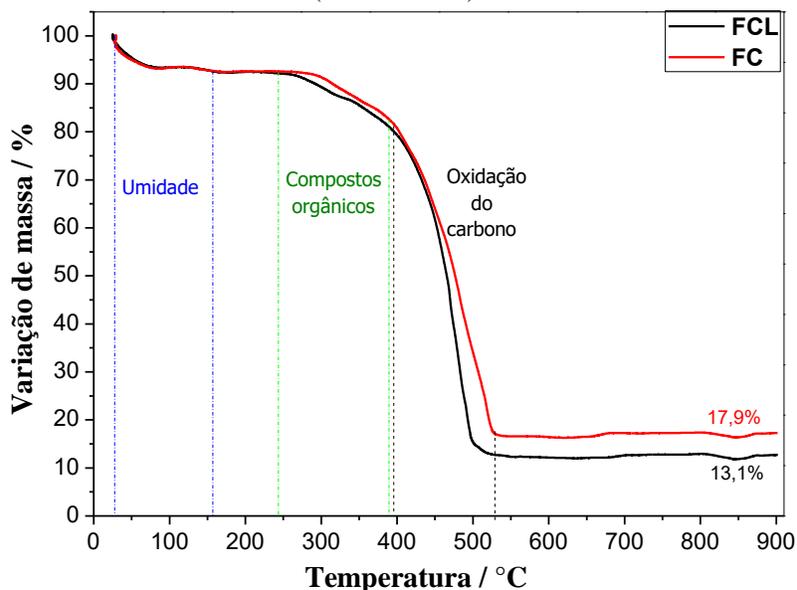
A seguir serão apresentados tópicos referentes a cada tipo de caracterização utilizada, sendo discutidos os resultados de forma comparativa entre as diferentes metodologias empregadas para obtenção dos CAs e sua relação com o material precursor. Os carvões ativados obtidos utilizando NaOH, Fe₂O₃, CO₂, H₃PO₄ e ZnCl₂ como agente ativante foram nomeados como CAO_H, CAFe, CACO, CAH e CAZn respectivamente.

5.1 Análises térmicas (TG e DTA) e Análise elementar (CHN)

Por meio da técnica TGA pode-se avaliar de forma relativamente simples o perfil de decomposição dos materiais e sua estabilidade térmica. Outra possibilidade é aferir a cerca do teor de umidade, de cinzas e de carbono (para materiais carbonáceos).

Os resultados obtidos para os materiais do estudo (Figuras 7 e 8) apresentaram perfis de decomposição similares na faixa de aproximadamente 240-530 °C. Esse perfil de decomposição é comum para carvões de origem vegetal, sendo uma região de temperatura onde ocorre geralmente a total degradação da lignina e a carbonização do restante da fração carbonácea (LAKSACI et al., 2017). Durante a decomposição ocorre a total mineralização dos materiais, restando somente cinzas. O teor de cinzas pode ser então estimado pelo teor de massa restante ao final da análise, levando em consideração o percentual de umidade que possa existir. A perda de umidade, por sua vez, pode ser identificada como sendo a perda de massa inicial, ocorrendo em temperaturas de até aproximadamente 200 °C (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009).

Figura 7 - TG dos materiais FC e FCL. Taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético (100 mL min⁻¹).

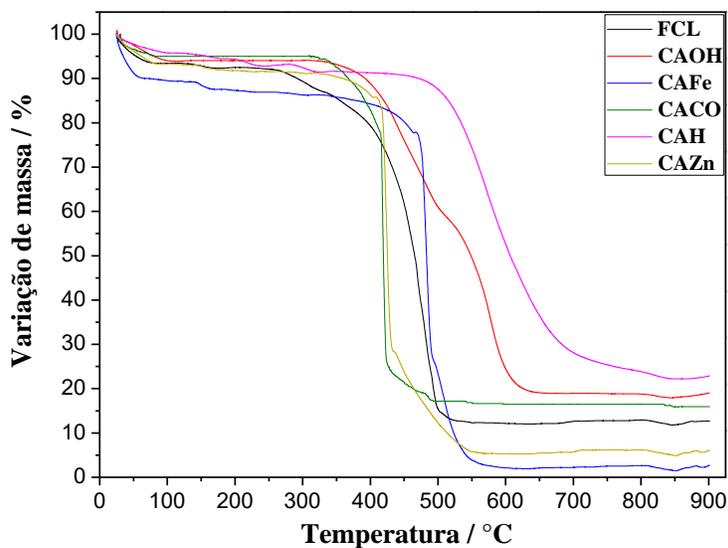


Fonte: Do autor (2016).

Por meio dos dados obtidos para FC e FCL (Figura 7), pode-se observar que existem três regiões de perda de massa para o precursor, a primeira perda é relativa à umidade (30-155 °C). A segunda, que ocorre entre 240 e 390 °C, certamente é devida à decomposição de compostos orgânicos, presente no precursor, e que não foram totalmente oxidados durante a queima realizada pela indústria de extração do óleo de candeia. A terceira perda de massa observada entre 390 e 530 °C é devida à decomposição do carbono.

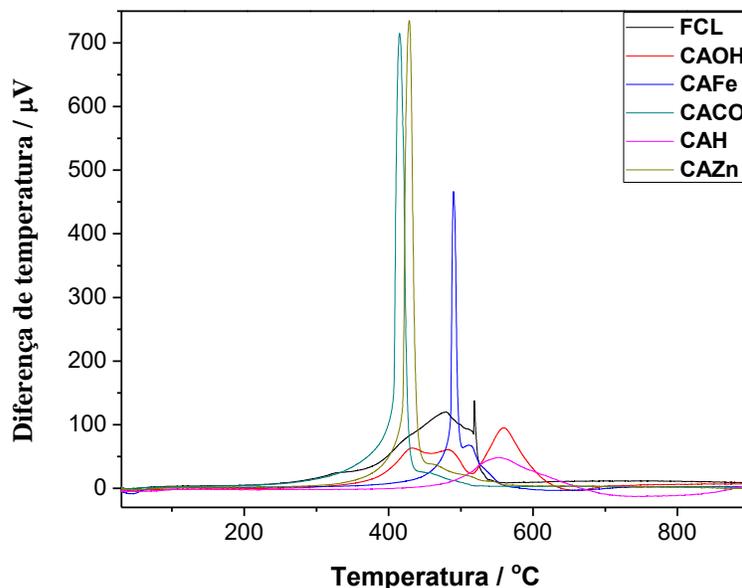
Na Figura 7, nota-se também que a FCL apresentou maior perda de massa, restando somente 13,1% de cinzas, enquanto a FC apresentou um teor de 17,9% de resíduo. Esta diferença de 4,8% no teor de cinzas mostra que o pré-tratamento realizado com água aquecida removeu parte das cinzas presentes na FC.

Figura 8 - TG dos materiais FCL e CAs obtidos. Taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético (100 mL min⁻¹).



Fonte: Do autor (2016).

Figura 9 - Curvas de DTA da FCL e dos CAs.



Fonte: Do autor (2016).

Os perfis de degradação dos carvões ativados (Figura 8) demonstram que ocorreram variações na estabilidade térmica dos produtos após o processo de ativação. Uma possível justificativa para tal comportamento está relacionada à eliminação dos compostos orgânicos e aumento do teor de carbono fixo. Isso ocorre devido aos CAs terem sido submetidos a tratamento térmico em temperaturas elevadas durante o processo de ativação (BOTOMÉ et al., 2017; MAHMOOD et al., 2017). Por meio da análise térmica diferencial (DTA), apresentada na Figura 9, observa-se que cada material apresentou diferentes etapas de degradação em temperaturas distintas. É confirmada a presença de duas etapas durante o processo de oxidação térmica do precursor FCL. Enquanto os carvões CACO e CAZn apresentaram apenas uma etapa de degradação do material carbonáceo entre aproximadamente 350 e 650 °C, o CAOH e CAFe apresentaram diferentes etapas de degradação do material carbonáceo, que

podem estar relacionadas à presença de resíduos dos agentes ativantes, ocorrendo entre 350-425 °C e 400-550 °C respectivamente. Enquanto o CAH apresenta uma maior resistência à degradação, que também pode estar relacionada à presença de resíduos do agente ativante (GIRGIS; EL-HENDAWY, 2002; SCHETTINOJÚNIOR et al., 2007).

A Tabela 2 apresenta os teores de carbono e cinzas dos carvões ativados calculados pelas curvas TG, bem como os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio obtidos pela análise elementar das amostras.

Tabela 2 - Determinação do teor de carbono e de cinzas utilizando os dados de TG e por análise CHN do material precursor (com e sem pré-tratamento) e dos CAs.

Amostra	Teor / %				Cinzas
	C	*C	*H	*N	
FC	76,2	78,2	2,01	0,96	17,9
FCL	80,3	82,4	2,08	1,02	13,1
CAOH	75,1	78,7	1,03	0,91	20,0
CAFe	85,0	87,1	1,45	0,89	2,4
CACO	78,5	76,0	1,46	0,96	17,1
CAH	72,2	70,1	1,71	0,97	24,3
CAZn	85,7	77,2	1,78	1,06	6,0

*Dados obtidos por análise elementar CHN

Fonte: Do autor (2016).

Por meio desses dados observa-se que não houve uma variação tão expressiva nos teores de carbono obtidos por TG e CHN, confirmando os valores obtidos. Nota-se também por CHN que houve um aumento no teor de carbono para fuligem de candeia após lavar com água destilada aquecida (FCL),

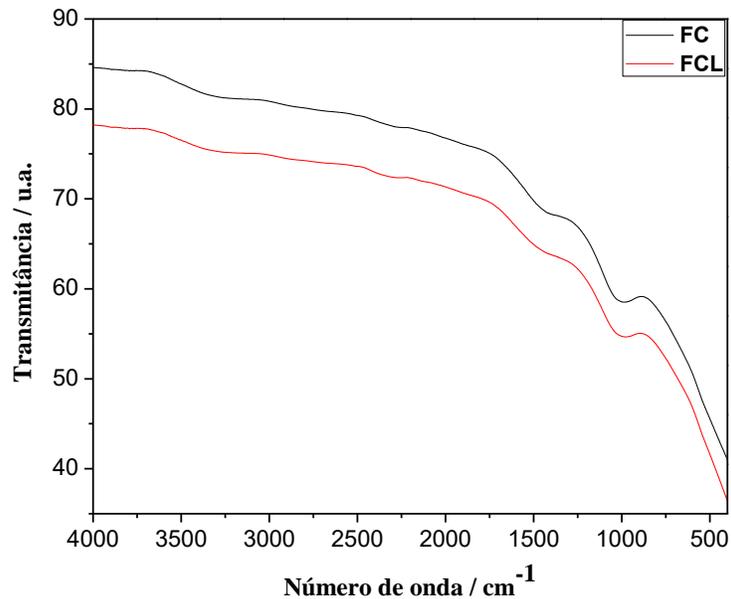
o que confirma que o pré-tratamento foi eficaz, eliminando possíveis impurezas presentes no precursor FC.

Outro fato interessante é que para ambas as técnicas os CAs apresentaram teores de carbono inferiores à FCL, com exceção do CAFe. Uma possível justificativa para tal comportamento pode estar relacionada ao processo de lavagem dos materiais após o tratamento térmico. Os materiais CAO_H, CAFe e CAZn foram submetidos a um tratamento ácido para eliminação do excesso de agente ativante e desobstrução dos poros. Durante esta etapa, certamente ocorre a remoção de cinzas, fazendo com que estes materiais apresentem maiores teores de carbono. Porém, o CAFe esteve sujeito ao tratamento ácido por um período de tempo muito superior, o que pode ter resultado numa melhor remoção de cinzas. Enquanto isso os materiais CACO e CAH não foram sujeitos à lavagem ácida e apresentaram valores inferiores de teor de carbono. Isto indica que uma fração do carbono foi consumida durante o processo de ativação.

5.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF)

Os grupos funcionais presentes em materiais adsorventes interferem diretamente na sua capacidade adsorptiva e sua especificidade para certos tipos de espécies adsorventes. A técnica de espectroscopia na região do infravermelho permite a identificação de grupos funcionais orgânicos característicos de materiais carbonáceos (SILVERSTEIN et al., 2006). Os precursores (FC e FCL) e os CAs obtidos foram caracterizados por IV-TF com o intuito de identificar os grupos funcionais presentes em cada amostra (Figuras 10 e 11).

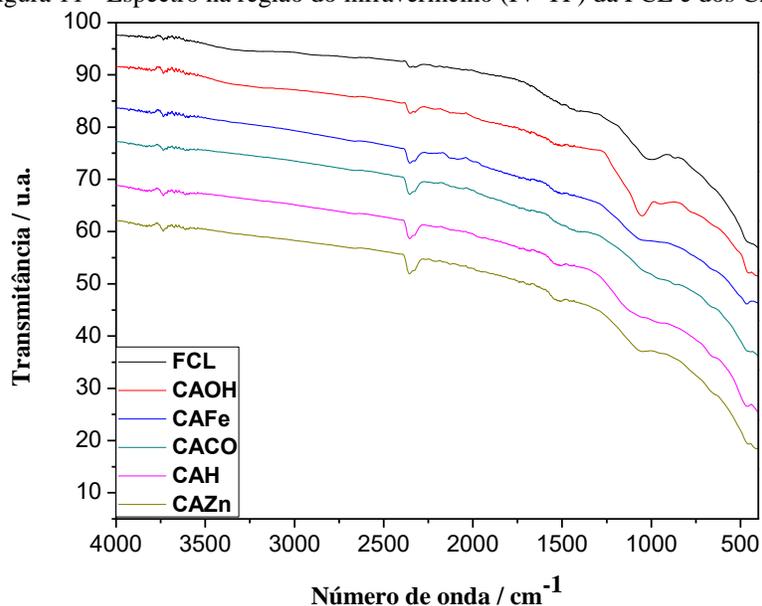
Figura 10 - Espectro na região do infravermelho (IV-TF) da FC e FCL.



Fonte: Do autor (2016).

Os espectros na região do infravermelho para FC e FCL (Figura 10) demonstram que não ocorreu alteração no material precursor após o pré-tratamento em relação aos seus grupos funcionais. Ambos os materiais (FC e FCL) apresentam bandas situadas entre aproximadamente 1.590-1.500 e 1.220-1.000 cm⁻¹. A presença da banda entre 1.590-1.500 cm⁻¹ é característica de deformação axial do grupo carbonila (C=O) presente em cetonas, aldeídos, ácido carboxílico, ésteres, lactonas, entre outros (SILVERSTEIN et al., 2006). Encontram-se também uma banda na região entre 1.200-100 cm⁻¹ que é característica da interação entre deformação angular da ligação O-H e deformação axial da ligação C-O. Essa banda entre 1.200-1.000 cm⁻¹ podem indicar a presença de grupos como ácido carboxílico e fenol, sendo que a banda em 1.220 cm⁻¹ é uma forte evidencia da presença de grupos fenólicos (SILVERSTEIN et al., 2006).

Figura 11 - Espectro na região do infravermelho (IV-TF) da FCL e dos CAs.



Fonte: Do autor (2016).

Os resultados obtidos para as análises de IV-TF dos CAs (Figura 11) demonstram que as bandas, entre 1.590-1.500 e 1.220-1.000 cm⁻¹, presentes nos espectros dos precursores (Figura 10), aparecem também nos espectros dos CAs obtidos. Porém, ocorreram variações significativas em relação à intensidade, que pode indicar que ocorreu uma alteração quantitativa para alguns grupos funcionais da superfície dos materiais, em relação ao precursor (FCL), variando de acordo com os diferentes tipos de ativação. É interessante observar que mesmo para os CAs submetidos a tratamentos térmicos mais elevados (CAFe e CACO) as bandas características do material precursor ainda foram mantidas. Já os picos observados na região de aproximadamente 3.350 cm⁻¹ indicam a presença de CO₂, acreditando estar relacionados à contaminação durante a análise.

5.3 Titulação de Boehm

Outra caracterização utilizada foi a titulação de Boehm, que permite a quantificação da acidez total dos materiais, vinculada aos grupos ácidos lactona, ácido carboxílico e fenol. Essa análise possibilita também estimar a basicidade da superfície dos materiais. A identificação destas características é realizada por meio da titulação (ou retrotitulação) de soluções mantidas em contato com os materiais por certo período de tempo. Cada tipo de solução apresenta a capacidade de reagir com grupos funcionais específicos ou com a totalidade deles, podendo a partir desse pressuposto quantificar alguns grupos funcionais, estando atento às suas limitações. Dentre as limitações estão a possibilidade de haver componentes inorgânicos (cinzas) e outros grupos funcionais, que podem interferir na titulação (BOEHM, 1994; GRABER; TSECHANSKY, 2014).

Os resultados apresentados na Tabela 3 demonstram uma variação em relação aos valores de basicidade e acidez entre o material precursor (FC e FCL) e os CAs.

Tabela 3 - Identificação de grupos funcionais ácidos e acidez e basicidade total.

Amostra	Basicidade total / mmol g ⁻¹	Acidez total / mmol g ⁻¹	Ácido carboxílico / mmol g ⁻¹	Lactona / mmol g ⁻¹	Fenol / mmol g ⁻¹
FC	1,56	0,44	0,31	0,02	0,11
FCL	1,38	0,70	0,45	0,03	0,22
CAOH	0,76	1,15	0,49	0,23	0,43
CAFe	0,48	0,33	0,16	0,09	0,08
CACO	1,66	0,59	0,52	0,05	0,02
CAH	0,30	1,30	0,56	0,53	0,21
CAZn	0,39	0,77	0,36	0,12	0,29

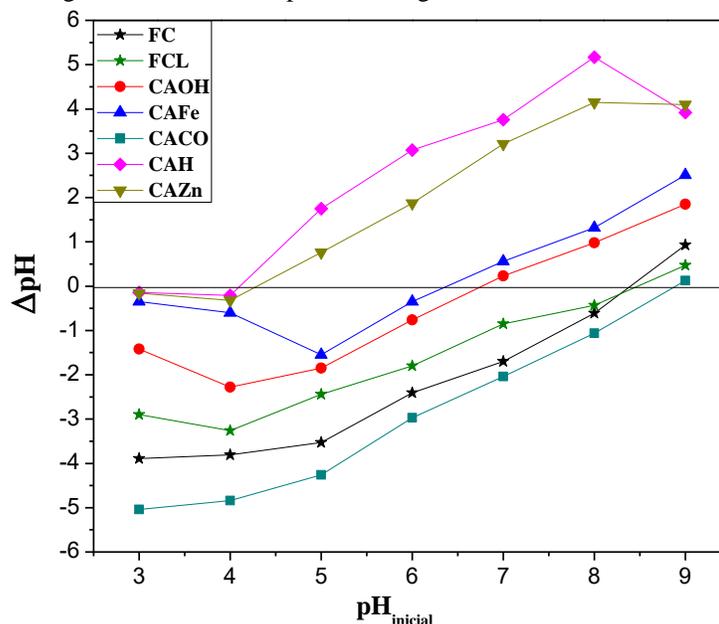
Fonte: Do autor (2016).

Estes resultados mostram que os carvões que foram ativados com agentes ativantes químicos de características ácidas (CAH e CAZn) resultaram em carvões com baixa basicidade. É interessante observar que a ativação química com agente ativante de característica básica (CAOH) resultou em um CA com elevada acidez. Este aumento na acidez pode estar relacionado com a formação de grupos funcionais contendo oxigênio durante a oxidação do carvão (TOUNSADI et al., 2016). Enquanto para o CACO as características se mantiveram muito similares ao do material precursor FCL e FC, como esperado para a ativação física na qual a interação com o material é menos reativa que para as ativações químicas (BORGES et al., 2016).

5.4 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O valor do pH de ponto de carga zero (pH_{pcz}) é de suma importância para materiais adsorventes como CAs. A partir do pH_{pcz} pode-se determinar a carga elétrica formal presente na superfície do material. Quando o pH da solução é inferior ao pH_{pcz} , a superfície do CA apresenta carga líquida positiva, enquanto para valores de pH superiores ao pH_{pcz} , a superfície apresenta carga negativa (AL-DEGS et al., 2000). Em casos em que o adsorvato apresenta carga, como adsorventes catiônicos ou aniônicos, pode-se ter uma previsão de como será a interação em determinadas faixas de pH caso o processo de adsorção ocorra predominantemente por interações eletrostáticas iônicas (TRAN et al., 2017). Os valores de pH_{pcz} foram obtidos pelo gráfico de ΔpH em função do pH inicial das soluções (Figura 12) e os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.

Figura 12 - Análise do ponto de carga zero das amostras.



Fonte: Do autor (2016).

Tabela 4 - Valores experimentais de pH_{pcz} obtidos para os materiais estudados.

Materiais							
	FC	FCL	CAOH	CAFe	CACO	CAH	CAZn
pH_{pcz}	8,3	8,5	6,7	6,3	8,9	4,1	4,3

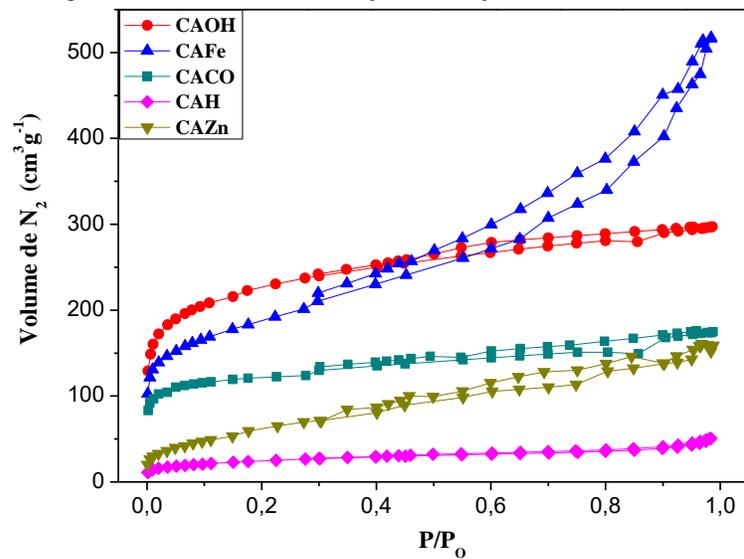
Fonte: Do autor (2016).

Nota-se que as amostras FC, FCL e CACO, que possuem maior basicidade total (Tabela 3), apresentam os valores mais altos de pH_{pcz} , que variam entre 8,3 e 8,9 (Tabela 4). Por outro lado, os CAs que possuem maior acidez total apresentaram pH_{pcz} inferior a 7. Estes resultados mostram que o processo de ativação possui grande influência na química de superfície do CA e conseqüentemente no valor de pH_{pcz} como esperado, pois cada tipo de agente ativante interage de forma distinta durante a oxidação do carvão.

5.5 Área superficial específica

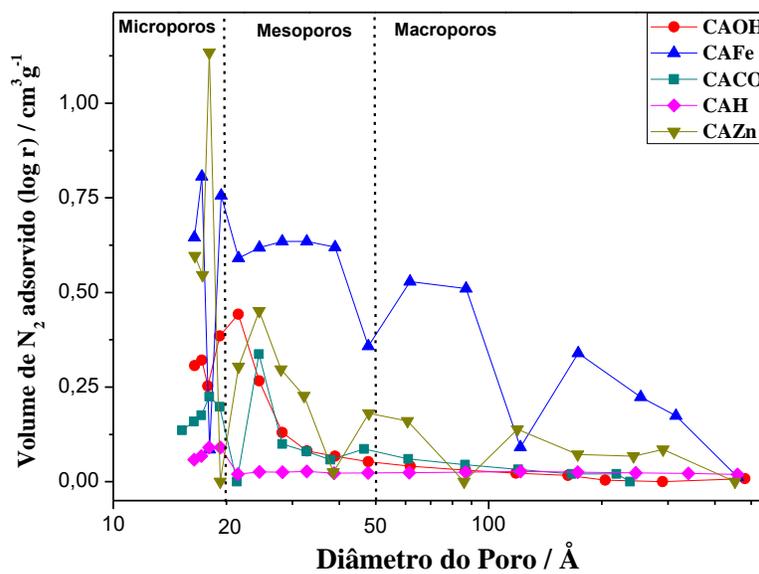
Uma das principais características de materiais como CA é sua elevada área superficial específica. Para determinar a área superficial específica dos materiais, foi utilizada a metodologia BET. Essa metodologia permite não somente a quantificação da área específica, mas utilizando esses mesmos dados, podem-se definir outras propriedades como volume e distribuição de poros por métodos computacionais.

As Figuras 13 e 14 apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e a distribuição de poros dos CAs respectivamente.

Figura 13 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos CAs.

Fonte: Do autor (2017).

Figura 14 - Análise de distribuição de poros dos CAs.



Fonte: Do autor (2017).

O perfil das isotermas deste tipo de análise é outra ferramenta útil para caracterização dos materiais. Cada perfil é característico para diferentes materiais que podem ser classificados por tipo segundo a IUPAC (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Os CAs obtidos apresentam isotermas semelhantes a do tipo I e IV, indicando que estes materiais têm como características micro e mesoporosidade acentuadas. Esses perfis podem ser avaliados juntamente com os gráficos de distribuição de poros (Figura 14) e confirmam as afirmações anteriores. O CAO_H apresenta uma isoterma com alta adsorção inicial na região de microporos (<0,2 P/P_o) identificando características essencialmente microporosas para esse material (Tipo I). A isoterma para o CAFe apresenta características similares a isotermas de materiais mesoporosos (Tipo IV), havendo também uma presença acentuada de microporos, observada pela quantidade elevada de adsorção inicial. Enquanto as isotermas dos outros materiais (CACO, CAH e CAZn) indicam que estes são preferencialmente microporosos (Tipo I), havendo também uma presença considerável de mesoporos.

Os valores de área superficial específica, obtidos pelo método BET estão expressos na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de área superficial específica pelo método BET para os CAs.

Materiais					
	CAOH	CAFe	CACO	CAH	CAZn
Área superficial_{BET}	804	671	435	89	216
/ m² g⁻¹					

Fonte: Do autor (2016).

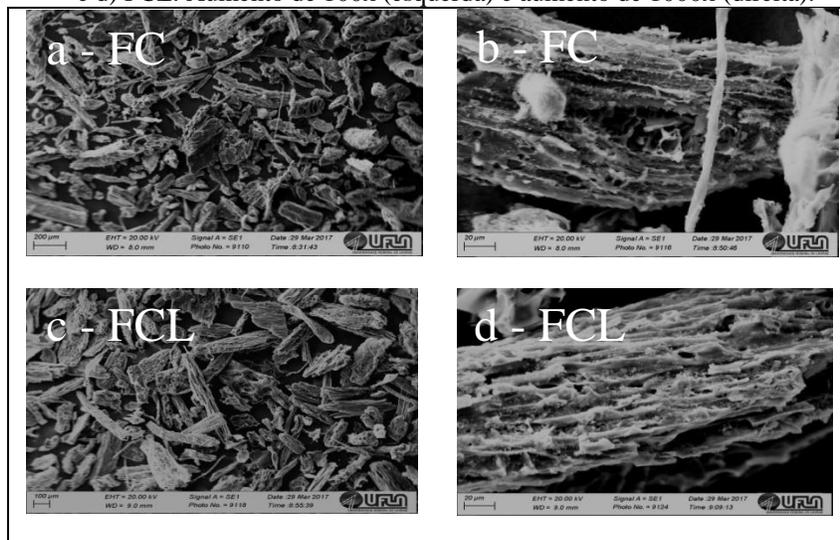
Pode-se observar que os carvões ativados com NaOH, Fe₂O₃ e CO₂ apresentaram os maiores valores de área superficial específica (Tabela 5). Enquanto as ativações realizadas com H₃PO₄ e ZnCl₂ não produziram carvões com elevadas áreas superficiais. Isto certamente está relacionado com o uso de um precursor carbonizado. Pois, os agentes ativantes NaOH, Fe₂O₃ e CO₂ interagem diretamente com o carbono durante a oxidação do carvão, enquanto os agentes ativantes H₃PO₄ e ZnCl₂ aparentemente interagem de forma mais eficaz pela impregnação com precursores não carbonizados, como descrito na literatura (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O perfil morfológico dos materiais pode ser avaliado utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura. As imagens geradas por essa técnica permitem analisar as características morfológicas dos materiais, como seu formato e superfície.

As Figuras 15 e 16 apresentam as imagens de MEV para os precursores e para os carvões ativados respectivamente.

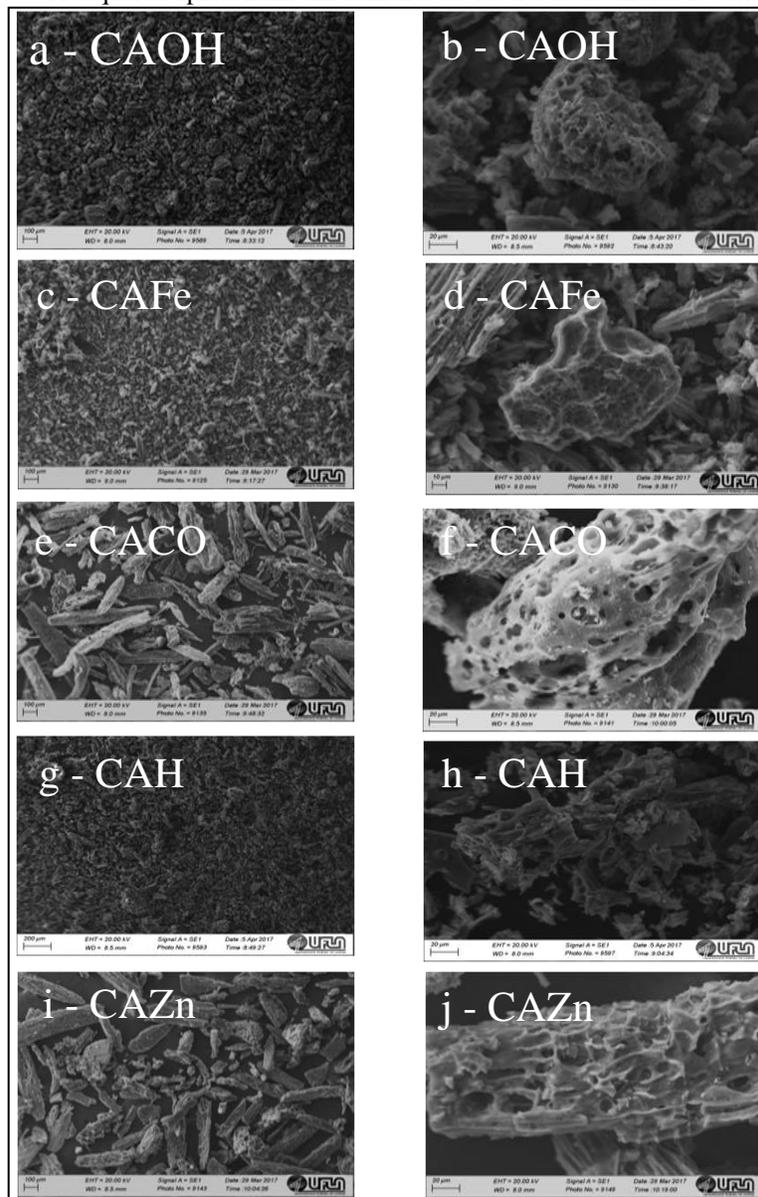
Figura 15- Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (a e b) FC e (c e d) FCL. Aumento de 100x (esquerda) e aumento de 1000x (direita).



Fonte: Do autor (2017).

O material precursor (Figura 15) é composto por partículas de tamanhos e formatos variados. Porém, nota-se uma predominância de partículas alongadas, que está relacionada com a estrutura fibrosa da madeira utilizada como precursor da fuligem. As partículas que compõem o material apresentam uma grande diversidade de cavidades, formadas provavelmente pela quebra das estruturas durante a queima do material. Ao se comparar a FC e FCL fica evidente que não houve alteração aparente nas estruturas durante o processo de lavagem.

Figura 16- Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para os CAs. À esquerda apresentam um aumento de 100x e as da direita 1000x.



Fonte: Do autor (2017).

As imagens de microscopia dos CAs confirmam a alteração na morfologia do material precursor (FCL) de forma significativa para todos os tipos de ativação empregados. A partir das imagens obtidas (Figura 16), fica evidente que as ativações com NaOH, Fe₂O₃ e H₃PO₄ foram responsáveis por alterações mais significativas. As imagens das amostras CAO₂H, CAFe e CAH (Figuras 16a, 16c, 16g) apresentaram partículas com uma escala de tamanho muito inferior ao material precursor (Figura 15c). Outra alteração nos materiais citados é a formação de cavidades diversas, principalmente para o CAO₂H e CAFe (Figuras 16b e 16d), enquanto que para o CAH aparentemente ocorreu a quebra das estruturas do precursor, sem a formação de cavidades (Figura 16h). Nas Figuras 16e e 16i, não é possível observar alterações significativas na morfologia e tamanho das partículas das amostras quando comparadas com as imagens do precursor (Figuras 15a e 15c). Porém, ao observar as imagens com maior ampliação (Figuras 16f e 16j) notam-se estruturas com grande número de cavidades com superfície mais regular e lisa, quando comparadas à morfologia do precursor (Figura 15d).

Ao se relacionar as imagens de MEV com os dados obtidos por área superficial específica, nota-se que os materiais que apresentaram partículas menores e elevado número de cavidades foram os que apresentaram maior área superficial (CAO₂H e CAFe).

5.7 Estudos de adsorção

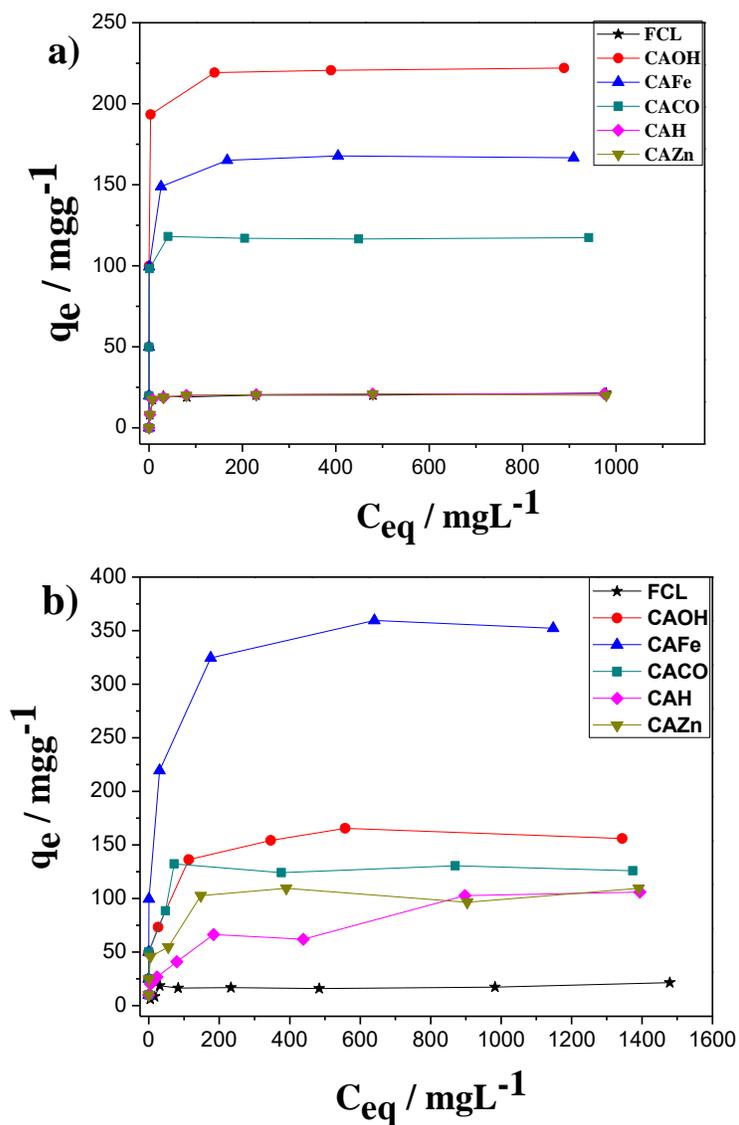
Foram realizados estudos de adsorção com os corantes AM e PR com o intuito de avaliar o potencial adsorptivo, os tipos de mecanismos e constantes de velocidade com as quais ocorre a adsorção dos CAs obtidos. As análises foram feitas para sistemas contendo adsorventes de caráter aniônico (PR) e catiônico

(AM), e a partir dos estudos de isoterma e cinética de adsorção pode-se avaliar o comportamento adsorptivo dos materiais.

5.7.1 Isotermas de adsorção dos corantes AM e PR

O estudo de um sistema adsorvente por meio da isoterma de adsorção permite estimar parâmetros como a capacidade máxima de adsorção e o tipo de mecanismo pelo qual ocorre o fenômeno de adsorção por meio de modelos matemáticos. O AM é um composto catiônico muito utilizado como molécula modelo para estudos de adsorção, enquanto o PR tem caráter aniônico. As isotermas de adsorção dos corantes pelos CAs obtidos neste trabalho são apresentadas na Figura 17.

Figura 17- Isotermas de adsorção, **a)** para o AM (10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg L^{-1}) e **b)** PR (10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 e 1500 mg L^{-1}) dos materiais.



Fonte: Do autor (2017).

O perfil do gráfico gerado para os diferentes materiais foi bastante similar, apresentando isotermas côncavas que mostram que os carvões ativados

adsorvem grande quantidade de corante a baixas concentrações. Isotermas com estas características indicam que o adsorvente possui afinidade com o adsorvato e a adsorção é de favorável à extremamente favorável. Observa-se também que a capacidade de adsorção do AM para as amostras CAO_H, CAF_e e CACO (c.a. 228, 168 e 118 mg g⁻¹, respectivamente) aumentou com a área superficial. Já os carvões CA_H e CA_{Zn}, assim como o precursor, adsorveram quantidades similares de AM (c.a. 21 mg g⁻¹) apesar do CA_{Zn} apresentar maior área superficial que o CA_H, não apresentando uma boa interação com o adsorvato.

As isotermas de adsorção do PR pelos CAs apresentaram resultados diferentes, principalmente para a amostra CAF_e, que apesar de possuir menor área superficial em relação ao CAO_H, adsorveu cerca de duas vezes mais o PR. Esta maior adsorção do PR pelo CAF_e pode estar relacionada com a maior quantidade de mesoporos que o material possui (Figura 14), o que favorece a adsorção das moléculas de PR que são maiores que as de AM.

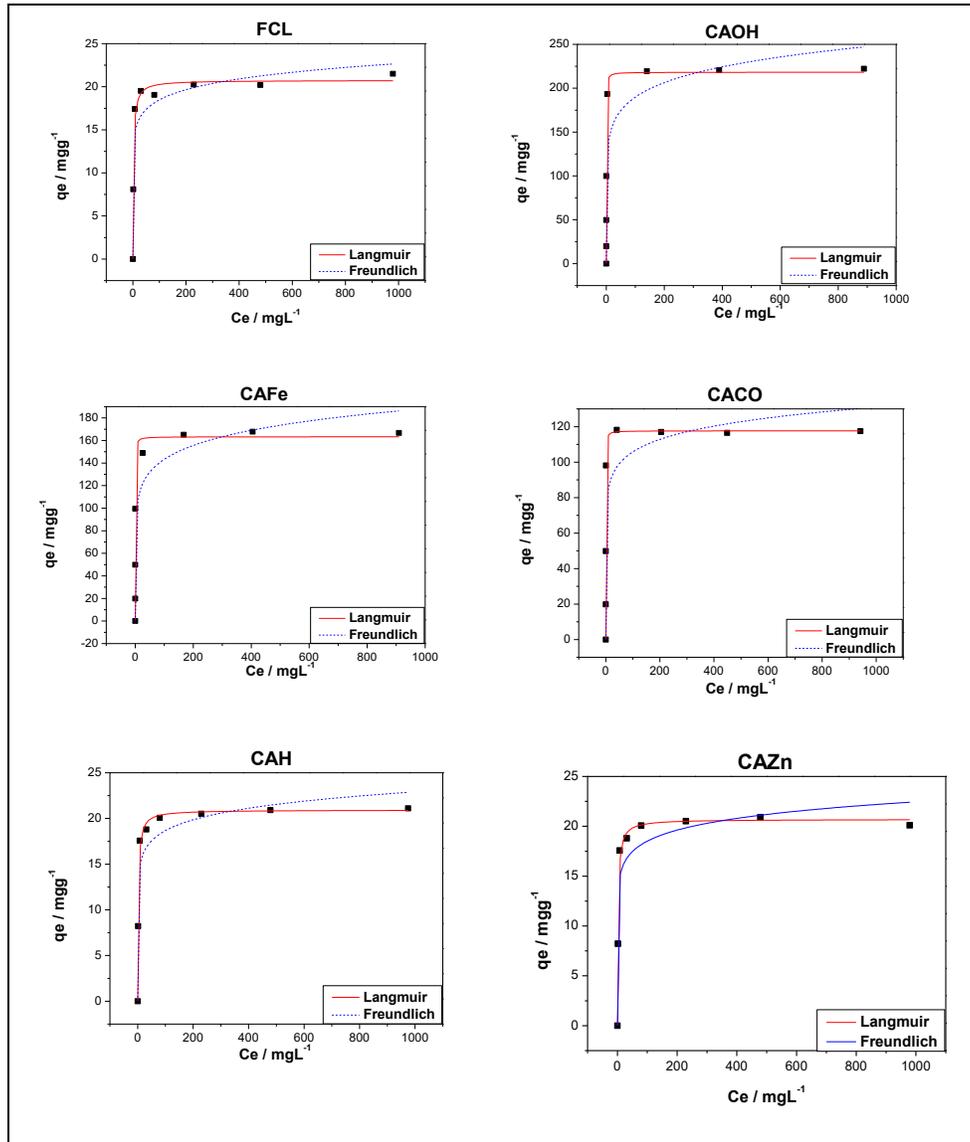
Por meio dos dados obtidos para as isotermas de adsorção, pode-se avaliar qual o modelo que melhor descreve o processo de adsorção para cada corante especificamente. Diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos com o intuito de realizar esse tipo de avaliação, sendo que cada modelo apresenta considerações singulares a cerca do tipo de interação adsorvente/adsorvato (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO; 2006). Dois modelos foram aplicados aos dados obtidos (Figuras 18 e 19), o modelo de Langmuir e o de Freundlich, sendo que o modelo que melhor se correlacionou aos dados foi o de Langmuir para o AM e Freundlich para o PR (Tabelas 6 e 7).

A correlação dos dados de adsorção do AM com o modelo de Langmuir indica que possa estar ocorrendo um processo de adsorção em monocamada e um tipo de interação física entre adsorvato e adsorvente. Esse modelo apesar de ultrapassado e fazer considerações simplistas é muito comumente relacionado ao CA (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). É interessante observar que

esse tipo de adsorção em monocamada pode estar relacionado com uma maior capacidade de adsorção para materiais com maior área superficial.

Já o modelo de Freundlich, melhor ajustado para adsorção do corante PR, admite que possa estar ocorrendo formação de multicamadas de adsorvato sobre a superfície dos CAs. A partir dessa análise, observar-se que a intensidade de adsorção, relacionado ao parâmetro n , indica que o sistema adsorvato/adsorvente pode ser considerado favorável, assumindo valores maiores que uma unidade (entre 1 e 10). Isso justifica a melhor capacidade de adsorção dos materiais CAFe, CAH e CAZn para o PR. Pois, por estar ocorrendo a formação de multicamadas, uma quantidade maior de adsorvato pode se encontrar adsorvida.

Figura 18 - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich utilizando FCL e os CAs para adsorção de AM.



Fonte: Do autor (2017).

Tabela 6 - Parâmetros obtidos a partir dos modelos de isoterma de adsorção do AM.

	FCL	CAOH	CAFe	CACO	CAH	CAZn	
*q_{experimental}	21,49	222,10	167,81	118,15	21,10	20,91	
*q_m	20,7±0,5	218±12	163±6	118±4	20,9±0,4	20,7±0,4	
Langmuir	**K_L	0,4±0,1	4±1	4,2±0,9	5±1	0,44±0,06	0,45±0,06
	R_L	0,2	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	r²	0,98	0,94	0,98	0,97	0,99	0,99
	***k_f	12±2	108±20	83±13	69±11	12±2	13±2
Freundlich	n	11±3	8±2	8±2	11±3	11±3	11,92±3
	1/n	0,09	0,12	0,12	0,09	0,09	0,08
	r²	0,88	0,81	0,86	0,81	0,88	0,87

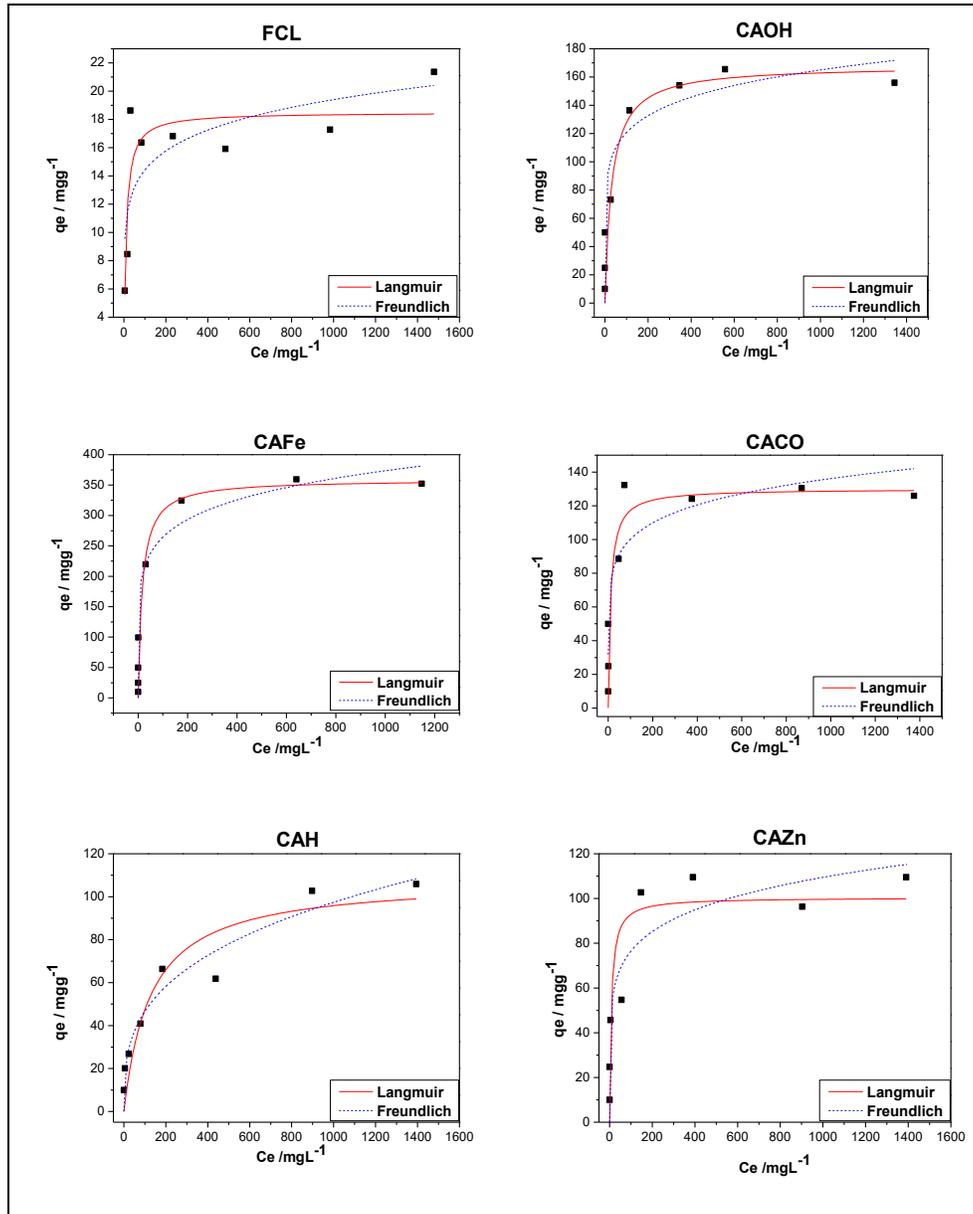
* Unidade de q_{experimental} e q_m: mg g⁻¹

** Unidade de K_L: L mg⁻¹

*** Unidade de k_f: mg^{1-1/n} Kg⁻¹ L^{1/n}

Fonte: Do autor (2017).

Figura 19 - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich utilizando FCL e os CAs para adsorção de PR.



Fonte: Do autor (2017).

Tabela 7- Parâmetros obtidos a partir dos modelos de isoterma de adsorção do PR.

	FCL	CAOH	CAFe	CACO	CAH	CAZn	
*$q_{\text{experimental}}$	18,62	165,45	359,54	132,27	102,72	109,54	
*q_m	18±1	168±16	359±30	130±16	108±13	100±9	
Langmuir	**K_L	0,10±0,05	0,03±0,00	0,06±0,00	0,1±0,0	0,08±0,0	0,1±0,0
			1	3	1	04	01
	R_L	0,5	0,7	0,6	0,5	0,9	0,5
	r^2	0,72	0,86	0,92	0,75	0,87	0,79
***k_f	8±2	65±14	132±23	54±11	11±3	37±8	
Freundlich	N	8±3	7±2	7±1	7±2	3,1±0,4	6±1
	1/n	0,12	0,14	0,14	0,15	0,32	0,17
	r^2	0,54	0,91	0,96	0,81	0,94	0,87

* Unidade de $q_{\text{experimental}}$ e q_m : mg g^{-1}

** Unidade de K_L : L mg^{-1}

*** Unidade de k_f : $\text{mg}^{1-1/n} \text{Kg}^{-1} \text{L}^{1/n}$

Fonte: Do autor (2017).

Os valores de coeficiente de retenção (R_L) para adsorção com AM, contidos na Tabela 6, apresentaram-se ente 0 e 1 para todos os materiais. Esses valores ($0 < R_L < 1$) indicam que o processo de adsorção está ocorrendo de maneira favorável. Porém, como os valores estão muito próximos ao 0 pode ser um

indicativo de que o processo está ocorrendo de maneira quase irreversível. Já na adsorção do PR os valores também se encontraram entre 0 e 1 (Tabela 7), mas com valores mais elevados, indicando ser um processo menos favorável, pois $R_L > 1$ indica que o processo é desfavorável.

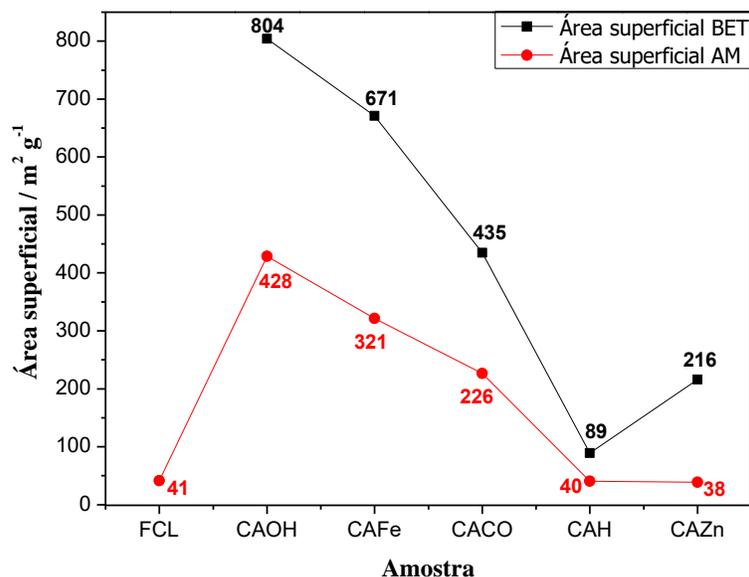
Outra possibilidade ao se utilizar o AM como corante modelo está relacionada à capacidade em estimar a área superficial dos materiais, utilizando os valores de capacidade adsorptiva máxima experimental ($q_{\text{experimental}}$) em relação à área da molécula do corante ($1,93 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$) de acordo com a Equação 8 (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005):

$$A_{AM} = AM_{AM} q_{m\acute{a}x}. \quad (\text{Equação 8})$$

Na qual A_{AM} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) é a área calculada pela adsorção do AM, AM_{AM} ($\text{m}^2 \text{ mg}^{-1}$) é a área da molécula de AM e $q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção determinada pela isoterma do AM.

Mesmo sendo apenas uma aproximação, pois a adsorção pode depender de sítios de adsorção específicos, não envolvendo a totalidade da superfície dos materiais, serve com um valor de referência interessante para análise comparativa entre os CAs. A área superficial calculada utilizando o AM segue a mesma tendência em relação à área obtida pelo método BET (Figura 20), com exceção para o material CAZn, o qual não apresentou boa adsorção para o AM.

Figura 20 - Relação entre área superficial específica pelo método BET e estimada utilizando o AM.



Fonte: Do autor (2017).

5.7.2 Cinética de adsorção de AM e PR

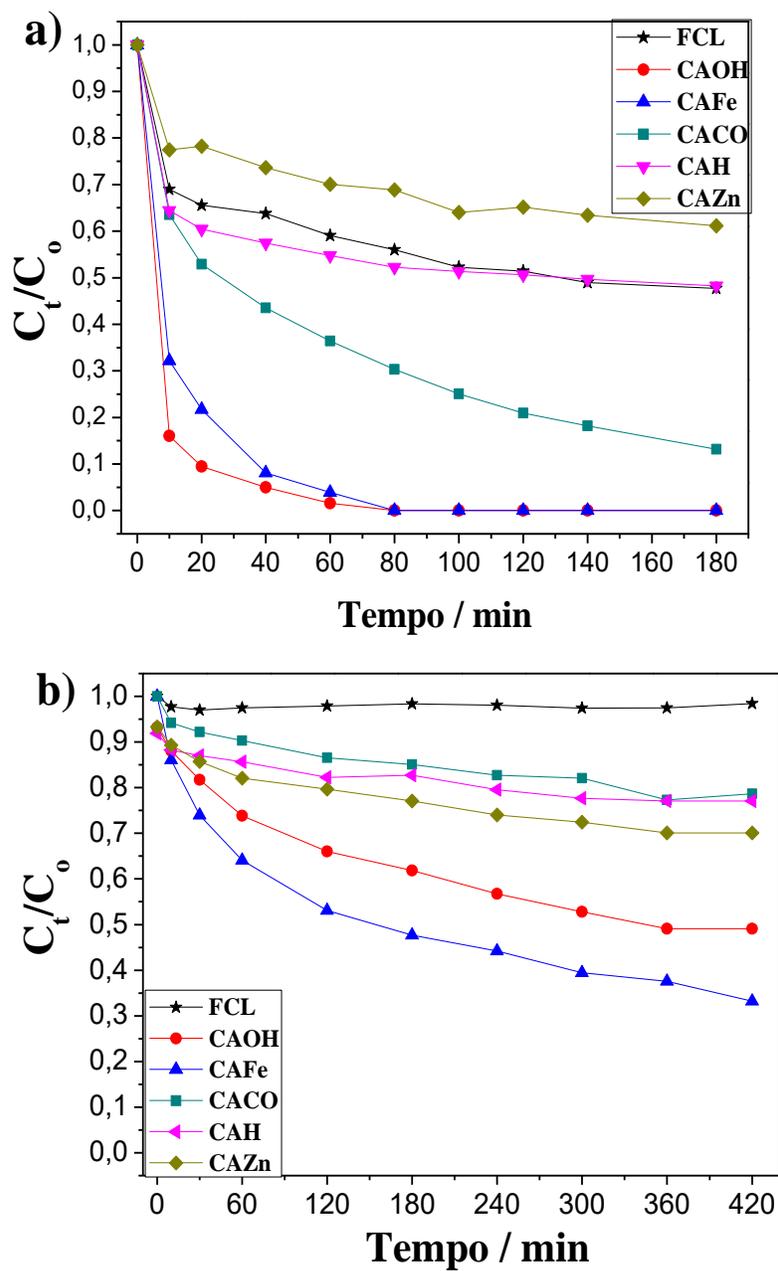
A utilização de estudos de cinética de adsorção permite avaliar quais os processos de ativação demonstraram ser mais eficazes, qual a velocidade na qual ocorre a interação adsorvato/adsorvente para um determinado sistema e o tipo de interação (modelos cinéticos).

A partir dos dados obtidos pelos estudos de cinética (Figura 21a), pode-se observar que as amostras CAH e CAZn apresentaram adsorção do AM similar ou inferior ao material precursor, respectivamente. Por outro lado, os carvões ativados CAOH, CAFe e CACO apresentaram uma velocidade e capacidade de adsorção do AM muito superior ao do precursor. Já para o corante PR, todos os CAs apresentaram capacidade de adsorção superior ao precursor FCL, durante o período de tempo do experimento (Figura 21b). A adsorção mais rápida do PR

pelo CAFe em relação aos outros CAs pode estar novamente relacionada com a maior quantidade de mesoporos do material em conjunto com sua área superficial elevada (Figura 14 e Tabela 5).

As Figuras 22 e 23 e as Tabelas 8 e 9, apresentam os resultados obtidos com os ajustes cinéticos utilizando os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para adsorção dos corantes AM e PR respectivamente.

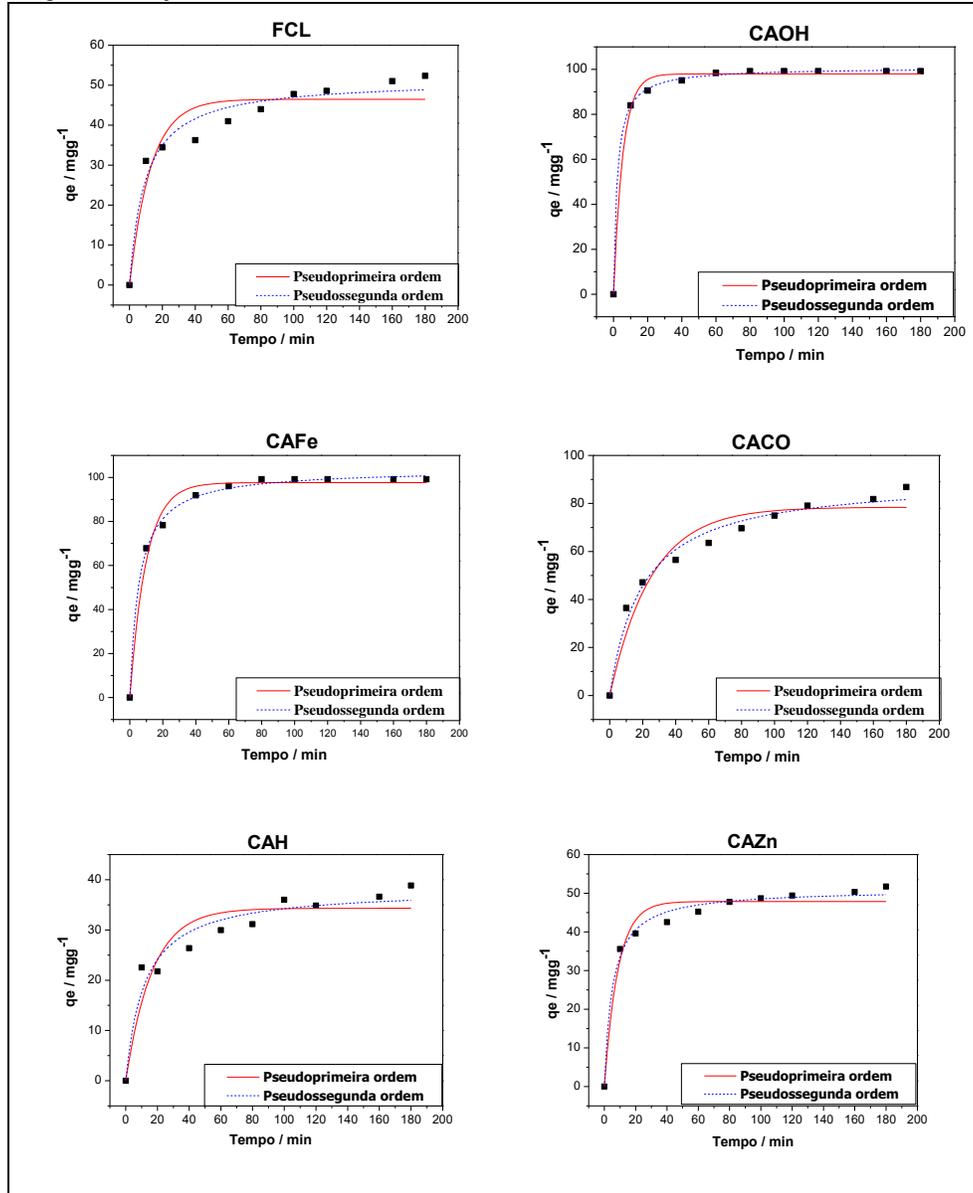
Figura 21 - Estudo de cinética de adsorção, a)AM (100 mL - 10 mg L⁻¹, pH 6,4) e b)PR (100 mL - 10 mg L⁻¹, pH 5,9).



Fonte: Do autor (2017).

O modelo que melhor se ajustou aos materiais para adsorver o AM foi o de pseudosegunda ordem (Figura 22 e Tabela 8). Segundo esse modelo, a velocidade de adsorção pode depender tanto da concentração do adsorvato como da quantidade de adsorvente utilizado (JERIANI, NUI, SOLTAN, 2016). Porém, como pode ser observado, os valores de correlação (r^2) foram elevados para os dois modelos aplicados. Isso pode ter ocorrido pela limitação de dados anteriores ao ponto de equilíbrio, o que pode ocasionar uma análise equivocada dos dados (SIMONIM, 2016).

Figura 22 - Ajuste aos modelos cinéticos utilizando AM.



Fonte: Do autor (2017).

Tabela 8 - Valores dos parâmetros ajustados aos modelos cinéticos para o AM.

	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunta ordem		
	*K ₁	q _e	r ²	**K ₂	q _e	r ²
FCL	0,1±0,02	46 ± 2	0,89	0,002 ± ,0005	51 ± 2	0,95
CAOH	0,2±0,01	97,9 ±0,8	0,99	0,005±0,0003	100±1	0,99
CAFe	0,102±0,009	98±1	0,98	0,002±0,0001	104±1	0,99
CACO	0,04±0,007	78±3	0,94	0,006±0,0001	90±3	0,98
CAH	0,06±0,01	34±2	0,87	0,002±0,0007	38±2	0,94
CAZn	0,11±0,01	48±1	0,96	0,004±0,0006	51±0,9	0,98

* Unidade de K₁: min⁻¹

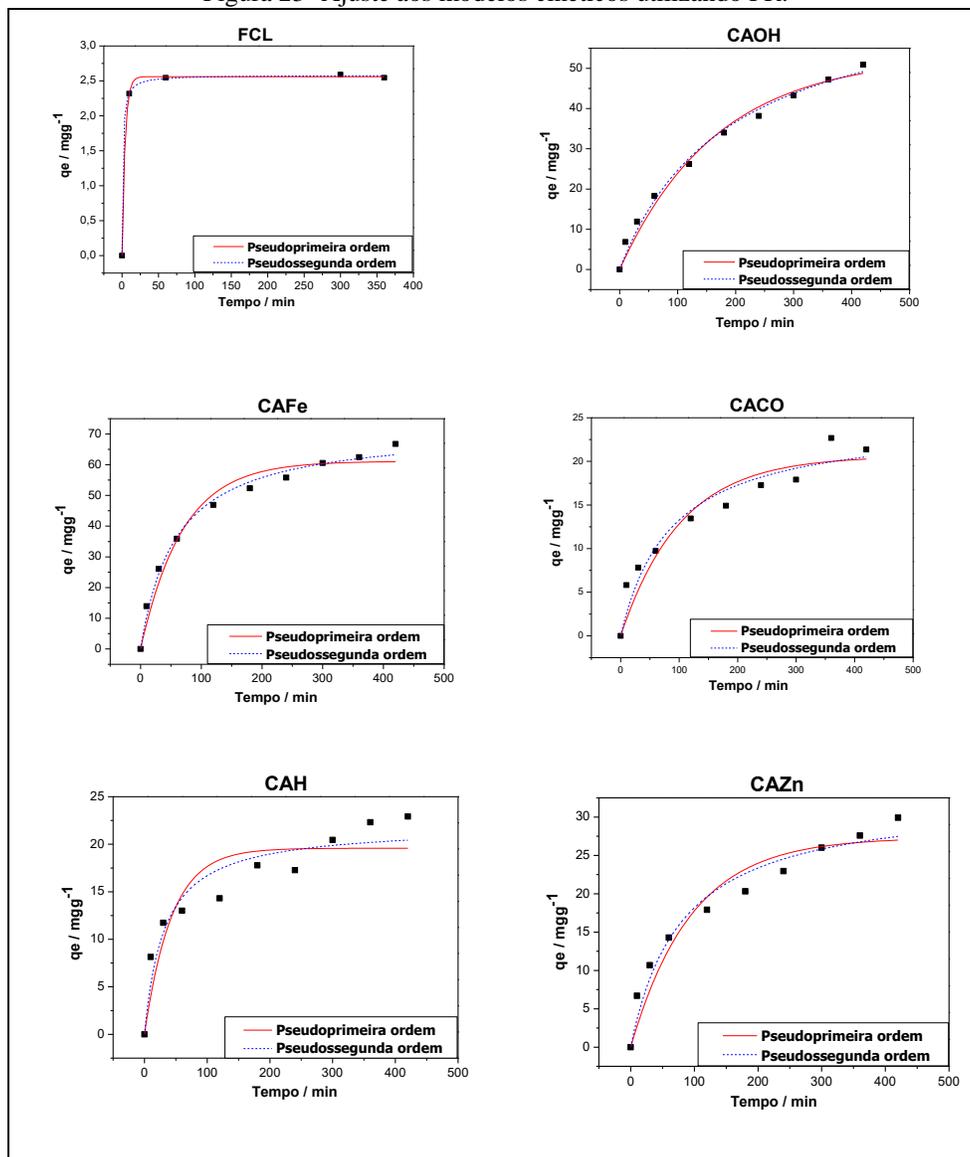
**Unidade de K₂: g mg⁻¹ min⁻¹

***Unidade de K_d: mg g⁻¹ min^{-0,5}

Fonte: Do autor (2017).

Já para o processo de adsorção do corante PR, o modelo que melhor se ajustou à maioria dos materiais também foi o modelo de pseudossegunta ordem (Figura 24 e Tabela 9). Levando em considerações as ressalvas mencionadas anteriormente para aplicação dos modelos para o AM (SIMONIM, 2016)

Figura 23- Ajuste aos modelos cinéticos utilizando PR.



Fonte: Do autor (2017).

Tabela 9 - Valores dos parâmetros ajustados aos modelos cinéticos para o PR.

	Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem		
	*K ₁	q _e	r ²	**K ₂	q _e	r ²
FCL	0,24±0,01	2,56±0,01	0,99	0,34±0,04	2,58± 0,04	0,99
CAOH	0,0059±0,0 008	53,02±0,02	0,98	0,00007±0,00 002	71± 5	0,98
CAFe	0,014±0,00 2	61±2	0,97	0,0024±0,000 03	72± 2	0,99
CACO	0,010±0,00 2	20±1	0,90	0,0005±0,000 2	25± 2	0,93
CAH	0,023±0,00 7	19±1	0,83	0,0014±0,000 6	21± 1	0,91
CAZn	0,010±0,00 2	27±2	0,93	0,0004±0,000 1	33± 2	0,96

* Unidade de K₁: min⁻¹**Unidade de K₂: g mg⁻¹ min⁻¹***Unidade de K_d: mg g⁻¹ min^{-0,5}

Fonte: Do autor (2017).

Observa-se que o tempo para atingir o equilíbrio de adsorção para o AM foi muito inferior que para o PR (Figura 23). Isso provavelmente está relacionado aos diferentes tamanhos das moléculas, já que ambos os processos ocorrem de forma semelhante segundo os modelos avaliados. A molécula de PR possui uma estrutura consideravelmente maior que a do AM, o que pode dificultar o processo de difusão das moléculas nos poros. Outra possível

justificativa pode estar relacionada com diferentes interações entre os corantes e a superfície dos materiais durante o processo de adsorção (TRAN et al., 2017).

Ao se avaliar a capacidade de adsorção dos materiais em relação ao pH das soluções utilizadas de AM (pH 6,4) e PR (pH 5,9) e o pH_{pcz} de cada material, observa-se que mesmo em casos em que poderia haver incompatibilidade entre as cargas da superfície dos materiais em relação ao corante, a adsorção ainda ocorre. Como, por exemplo, no caso dos materiais FCL e CACO com pH_{pcz} 8,5 e 8,9, respectivamente, os quais apresentam teoricamente uma melhor relação de cargas relativas à adsorção da solução de PR, mas que apresentaram melhor adsorção para o AM. O inverso ocorre para os materiais CAH (pH_{pcz} 4,1) e CAZn (pH_{pcz} 4,3) que, apesar do pH_{pcz} indicar uma melhor interação da superfície para espécies catiônicas, apresentaram melhor adsorção para o PR. Isso pode indicar que os tipos de interações adsorvato/adsorvente para adsorção dos corantes não são predominantemente relacionados a interações eletrostáticas. Outros tipos de interações podem estar ocorrendo de forma predominante, como interações por formação de ligações de hidrogênio, interação do tipo elétron doador-aceptor ($n-\pi$ e $\pi-\pi$) e por retenção nos poros (TRAN et al., 2017).

6. CONCLUSÃO

As diferentes metodologias adotadas para ativação da FC permitiram a obtenção de CAs com características distintas, dentre estes alguns com elevada área superficial específica e capacidade de adsorção, atingindo assim o objetivo principal do trabalho. Os materiais que apresentaram melhores resultados, em relação à maior área superficial específica e para os processos de adsorção dos corantes, foram os materiais ativados com hidróxido de sódio, hematita e dióxido de carbono (CAOH, CAFe e CACO).

O estudo também revela o potencial para aplicação de fuligem como material precursor para produção de CA. A utilização de fuligem para obtenção de CA pode ser bastante interessante, por ser um material que até os dias atuais apresenta pouca aplicação e baixo valor agregado. A utilização de fuligem para essa finalidade pode vir a diminuir os custos de produção, já que além de ser um material residual, elimina a etapa de pirolise inicial comum na produção de CA, gerando uma economia energética. Vale resaltar que as metodologias aplicadas não foram otimizadas, o que poderia vir a revelar materiais com maior área superficial e conseqüentemente uma maior capacidade de adsorção.

7. REFERÊNCIAS

AHMED M. J.; THEYDAN, S. K. Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. **Powder Technology**, Lausanne, v. 229, p. 237-245, Oct. 2012.

AL-DEGS, Y. et al. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, New York, v. 34, n. 3, p. 927-935, Feb. 2000.

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

ASADULLAH, M. et al. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 174, n. 1/3, p. 437-443, Feb. 2010.

AVELAR, F. F. et al. The use of piassava fiber (*Atalleafunifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 12, p. 4639-4645, June 2010.

BASUMATARY, R. et al. Thermal modeling of activated carbon based adsorptive natural gas storage system. **Carbon**, Elmsford, v. 43, n. 3, p. 541–549, 2005.

BLACKBURN, R. S. Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 38, n. 18, p. 4905-4909, Aug. 2004.

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

BORGES, W. M. da S. et al. Produção, caracterização e avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados em forma de briquete. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 4, p. 930-942, out./dez. 2016.

BOTOMÉ, M. L. et al. Preparation and characterization of a metal-rich activated carbon from CCA-treated wood for CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 321, p. 614-621, Aug. 2017.

CASTILHO, L. R. **Fuligem do bagaço de cana-de-açúcar: ativação da fração carbonácea por meio de processo inovador e teste de adsorção**. 2016. 71 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

COUGHLIN, R. W.; EZRA, F. S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 2, n. 4, p. 291-297, Apr. 1968.

DASTGHEIB, S. A. et al. Preparation of functionalized and metal-impregnated activated carbon by a single-step activation method. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 290, p. 92-101, Jan. 2014.

DJILANI, C. et al. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 53, p. 112-121, Aug. 2015.

_____. Elimination of organic micropolluents by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 189/190, p. 203-212, May 2012.

DONADELLI, F. M. de M. Motivações e resultados da certificação florestal: um estudo de caso cadeia de valor da candeia. **Ambiente&Sociedade**, São Paulo, v. 15, n. 3, p. 97-121, set./dez. 2012.

FECAN, A.; KILIÇ, M. Investigation of the changes in surface area and FT-IR spectra of activated carbons obtained from hazelnut shells by physicochemical treatment methods. **Journal of Chemistry**, New York, v. 2015, p. 1-8, Nov. 2015.

GALDINO, A. P. P. et al. Estudo sobre o rendimento e qualidade do óleo de candeia (*Eremanthus*) e a influência das diferentes origens comerciais da sua madeira. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 8, n. 4, p. 44-46, out. 2006.

GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. **Fuel**, London, v. 75, n. 5, p. 565-73, Apr. 1996.

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

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

GONZÁLEZ-GARCIA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: a review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, Aug. 2017. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/319020491_Activated_carbon_from_lignocellulosics_precursors_A_review_of_the_synthesis_methods_characterization_techniques_and_applications>. Acesso em: 15 dez. 2017.

GRABER, E. R.; TSECHANSKY, L. Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration. **Carbon**, Elmsford, v. 66, p. 730-733, Jan. 2014.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Journal of Environmental Management**, London, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, June 2009.

HEGYESI, N.; VAD, R. T.; PUKÁNSZKY, B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: the role of structure, pH and layer charge. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 146, p. 50–55, Setp. 2017.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 157, n. 2/3, p. 434-442, Mar. 2010.

JEIRANI, Z.; NIU, C. H.; SOLTAN, J. Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. **Review Chemical Engineering**, Berlin, v. 33, n. 5, p. 491-522, Dec. 2016.

KELLER, J. U.; STAUDT, R. **Adsorption equilibrium**: experimental methods and adsorption isotherms. Boston: Springer Science & Business Media, 2005. 442 p.

LACERDA, V. da S. et al. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. **Journal of Environmental Management**, London, v. 155, p. 67-76, May 2015.

LAKSACI, H. et al. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 147, p. 254-262, Mar. 2017.

LEE, C-K. et al. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 147, n. 3, p. 997-1005, Aug. 2007.

LI, B.; LEI, Z.; HUANG, Z. Surface-treated activated carbon for removal of aromatic compounds from water. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 32, n. 5, p. 763-770, Mar. 2009.

LI, Y. et al. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon graphene oxide, and carbon nanotubes. **Chemical Engineering Research and Design**, Rugby, v. 91, n. 2, p. 361-368, Feb. 2013.

MA, J. et al. Adsorption of methylene blue and Orange II pollutants on activated carbon prepared from banana peel. **Journal of Porous Materials**, Boston, v. 22, n. 2, p. 301-311, Apr. 2015.

MA, Y. et al. A comprehensive study on activated carbon prepared from spent shiitake substrate via pyrolysis with $ZnCl_2$. **Journal of Porous Materials**, Boston, v. 22, n. 1, p. 157-169, Feb. 2015.

MAHMOOD, T. et al. Potential of used *Camellia sinensis* leaves as precursor for activated carbon preparation by chemical activation with H_3PO_4 optimization using response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, Rugby, v. 109, p. 548-563, July 2017.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**. Amsterdam: Elsevier Science, 2006. 554 p.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 6th. ed. New York: McGraw-Hill Edation, 2001. 1168 p.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMERCIO EXTERIOR. **ALICEweb2**, Brasília, 2017. Disponível em: <<http://www.aliceweb2.mdic.gov.br>>. Acesso em: 18 dez. 2017.

MORI, C. L. S. de O.; MORI, F. A.; MENDES, L. M. Caracterização anatômica, química e física da madeira de candeia (*Eremanthuserythropappus*(DC.) Macleish). **Cerne**, Lavras, v. 16, n. 4, p. 451-456, out./dez.2010.

MUKHERJEE, A. et al. Soluble activated charcoal. **Carbon**, Elmsford, v. 47, n. 14, p. 3145-3150, Nov. 2009.

OLIVEIRA, A. D. de et al. Economic analysis of sustainable management of candeia. **Cerne**, Lavras, v. 16, n. 3, p. 335-345, jul./set. 2010.

PEZOTI, O. et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 288, p. 778-788, Mar. 2016.

PIKAAR, I.; KOELMANS, A. A.; VAN NOORT, P. C. M. Sorption of organic compounds to activated carbons. Evaluation of isotherm models. **Chemosphere**, Oxford, v. 65, n. 11, p. 2343-2351, Dec. 2006.

PRADO, R. G. **Produção de carvão ativado a partir do resíduo da candeia – *eremanthuserythropappus*: uso como suporte do catalisador $H_3PMo_{12}O_{40}$ em**

reações de esterificação. 2010. 117 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

PUKAZHSELVAN, D. et al. Hydrogen storage characteristics of magnesium impregnated on the porous channels of activated charcoal scaffold. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 39, n. 35, p. 20045-20053, Dec. 2014.

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 177, n. 1/3, p. 70-80, May 2010.

RAHMAN, M. M. et al. Phosphoric acid activated carbon as borderline and soft metal ions scavenger. **Green Chemistry Letters and Reviews**, London, v. 8, n. 2, p. 9-20, Sept. 2015.

RAMOS, P. H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2006.

RESENDE, E. C. de et al. Produção e caracterização de carvões ativados a partir de resíduos de candeia (*EremanthusErythropappus*) e testes de adsorção de compostos orgânicos. **Revista Colombiana de Química**, Bogotá, v. 39, n. 1, Enero/Abr. 2010.

ROUQYEROL, J.; ROUQYEROL, F.; SING, K. **Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications**. San Diego: Academic Press, 1999. 467 p.

RUIZ-FERNÁNDEZ, M. et al. Development of activated carbon from vine shoots by physical and chemical activation methods: some insight into activation mechanisms. **Adsorption**, New York, v. 17, n. 3, p. 621-629, June 2011.

SADEZKY, A. et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information. **Carbon**, Elmsford, v. 43, n. 8, p. 1731-42, July 2005.

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

SANTOS, K. A. et al. Wood and industrial residue of candeia (*Eremanthuserythropappus*): Supercritical CO₂ oil extraction, composition, antioxidant activity and mathematical modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**, Cincinatti, v.114, p. 1-8, Aug. 2016.

SANTOS, R. C. dos et al. Aproveitamento de resíduos da madeira de candeia (*Eremanthuserythropappus*) para produção de painéis cimento-madeira. **Cerne**, Lavras, v. 14, n. 3, p. 241-250, jul./set. 2008.

_____. Utilização de resíduos da madeira de candeia (*Eremanthuserythropappus* (DC.) Macleish) na produção de painéis aglomerados com adição de pet. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 149-158, jan./mar. 2011.

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

SILVÉRIO, M. S. et al. Chemical composition and biological activities of essential oils of *eremanthuserythropappus*(DC) McLeisch (Asteraceae). **Molecules**, Basel, v. 18, n. 8, p. 9785-9796, Aug. 2013.

SILVERSTEIN, R. et al. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 490 p.

SIMONIN, J.-P.. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 300, p. 254-263, Apr. 2016.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. São Paulo: Bookman, 2009. 1056 p.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. **Journal of Environmental Management**, London, v. 91, n. 10, p. 1915-1929, Oct. 2010.

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

STRATFORD, J. P.; HUTCHINGS, T. R.; LEIJ, F. A. A. M. Intrinsic activation: the relationship between biomass inorganic content and porosity formation during pyrolysis. **Bioresource Technology**, Essex, v. 159, p. 104-111, May 2014.

TOUNSAADI, H. et al. Experimental design for the optimization of preparation conditions of highly efficient activated carbon from *Glebioniscoronaria*L. and heavy metals removal ability. **Process Safety and Environmental Protection**, Rugby, v. 102, p. 710–723, July 2016.

TRAN, H. I. et al. Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: the importance of π - π interactions. **Process Safety and Environmental Protection**, Rugby, v. 107, p. 168-180, Apr. 2017.

UN, U. T. et al. Adsorption of Disperse Orange 30 dye onto activated carbon derived from Holm Oak (*Quercus Ilex*) acorns: A 3k factorial design and analysis. **Journal of Environmental Management**, London, v. 155, p. 89-96, May 2015.

VILLARREAL, J. et al. A retrospective review of the prehospital use of activated charcoal. **American Journal of Emergency Medicine**, Philadelphia, v. 33, n. 1, p. 56-59, Jan. 2015.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 46, p. 218-235, June 2015.

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

YE, P. et al. The use of a combination of activated carbon and nickel microfibers in the removal of hydrogen cyanide from air. **Carbon**, Elmsford, v. 47, n. 7, p. 1799-1805, June 2009.

ZYOUD, A. et al. Solid olive waste in environmental cleanup: Enhanced nitrite ion removal by $ZnCl_2$ -activated carbon. **Journal of Environmental Management**, London, v. 152, p. 27-35, Apr. 2015.

