



JONNYS PAZ CASTRO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE
CARVÕES ATIVADOS A PARTIR DE FIBRAS
DE PIAÇAVA PRÉ-TRATADAS**

LAVRAS - MG

2016

JONNYS PAZ CASTRO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE CARVÕES
ATIVADOS A PARTIR DE FIBRAS DE PIAÇAVA PRÉ-TRATADAS**

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

Profa. Dra. Maria Lúcia Bianchi

Orientadora

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho

Coorientadores

LAVRAS - MG

2016

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

Castro, Jonnys Paz.

Produção e caracterização física de carvões ativados a partir de
fibras de piaçava pré-tratadas / Jonnys Paz Castro. – Lavras : UFLA,
2016.

129 p. : il.

Tese(doutorado)–Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientadora: Maria Lúcia Bianchi.

Bibliografia.

1. Fibras vegetais. 2. Pré-tratamentos. 3. Tipos de ativação. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

JONNYS PAZ CASTRO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE CARVÕES
ATIVADOS A PARTIR DE FIBRAS DE PIAÇAVA PRÉ-TRATADAS**

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

APROVADA em 18 de abril de 2016.

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli	UFLA
Dr. Alfredo Napoli	CIRAD
Profa. Dra. Eliane Cristina de Resende	IFMG
Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira	UFSCAR

Profa. Dra. Maria Lúcia Bianchi
Orientadora

LAVRAS - MG

2016

*Aos meus pais, Carlos e Vânia, pelo apoio e amor incondicional.
Aos meus irmãos, pela amizade e carinho.
À Ester, pela sua luz em minha vida.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que proporcionou em minha vida.

À minha família, pelo amor e apoio incondicional.

À Universidade Federal de Lavras, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, ao Departamento de Química, ao Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement – CIRAD e à Université Cadi Ayyad – UCA, pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho.

Ao Governo do Estado do Amazonas e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas – FAPEAM (RH-Doutorado - 005/2012) pela bolsa de estudo concedida no Brasil e ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq – Processo nº 201900/2014-9) pela bolsa de estudo concedida no exterior.

Aos técnicos e funcionários do programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira e do DCF/UFLA.

À professora Maria Lucia Bianchi (Malu), pela orientação, paciência, ajuda e ensinamentos.

Aos professores Gustavo Tonoli, Paulo Trugilho, Daniel Pioch, Alfredo Napoli, Abdelaziz Baçaoui e Abdelrani Yaacoubi pelos esclarecimentos e sugestões.

Aos meus amigos Alessandra Fonseca, Giba Ramos, Carol Sartori, Maíra, Cassiana, Abner, Javan, Jordão, Junim, Mônica, Raul, Anna, Rodrigo Nobre, Olívia, Paulo (Terrinha), Tati Arruda, Isabel e às meninas da M4 (Taiane, Gabi, Fernanda e Ximena) pelos bons momentos vividos.

Aos demais amigos e colegas do curso que participaram desta etapa da minha vida.

RESUMO

Estudos visando obter adsorventes para remoção de poluentes e contaminantes de meios aquosos vêm crescendo, sendo o carvão ativado (CA) um dos materiais mais investigados. Assim, fontes alternativas para obtenção de CAs, também, tornam-se importantes focos de pesquisa. A fibra da piaçava tem grande importância econômica no Brasil e, durante sua produção e beneficiamento, há a geração de enormes quantidades de resíduos, que apresentam potencial para serem utilizados como fonte de matéria-prima na produção de CAs. As fibras de piaçava possuem textura lisa e impermeável, o que pode influenciar, de maneira negativa, a ativação do material, durante o processo e produzir CAs com características e propriedades desfavoráveis. Assim, a utilização de pré-tratamentos (antes da ativação) pode potencializar as características físicas e capacidade de adsorção dos carvões ativados produzidos. Dessa maneira, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de três diferentes pré-tratamentos tanto nas fibras da piaçava da Amazônia (*Leopoldinia piassaba*) e piaçava da Bahia (*Attalea funifera* Martius) como nos carvões ativados produzidos. Foram avaliados três diferentes pré-tratamentos: tratamento Corona (descarga elétrica), mercerização (NaOH) e remoção de extrativos (solventes). Análises para avaliação das propriedades e características dos carvões ativados foram realizadas. Esta tese foi dividida em duas partes. A primeira consiste no estado da arte sobre as fibras de piaçava e sobre alguns tópicos abrangendo os carvões ativados. A segunda apresenta três diferentes artigos científicos. O primeiro artigo corresponde à produção e caracterização de carvões ativados (fisicamente com CO₂) de piaçava da Amazônia sem pré-tratamento e com 3 diferentes pré-tratamentos. O segundo artigo inclui informações sobre a influência dos pré-tratamentos na produção de carvões ativados (fisicamente com CO₂) de fibras de piaçava da Amazônia (PA) e de piaçava da Bahia (PB) pré-tratadas e sem pré-tratamentos. O terceiro artigo abrange estudos envolvendo a capacidade de remoção de azul de metileno, iodo, cromo (VI) e herbicida 2,4-D pelos diferentes carvões ativados de piaçava da Amazônia e piaçava da Bahia pré-tratadas e sem pré-tratamento. Nesse caso, foram utilizados 3 processos de ativação: física com CO₂ ou com vapor de H₂O e química com KOH. Os pré-tratamentos influenciaram, nas propriedades dos carvões ativados, destacando-se o tratamento de remoção de extrativos. Os CAs de fibras de PA apresentaram melhores resultados em comparação aos CAs obtidos de PB. Na adsorção de azul de metileno, iodo e 2,4 D os carvões ativados com KOH foram mais efetivos. CAs preparados a partir de fibras de PA e PB, por ativação física e química, mostraram potencial para serem utilizados como adsorventes.

Palavras-chave: Fibras vegetais. Pré-tratamentos. Tipos de ativação. Adsorção. Poluentes.

ABSTRACT

Studies aimed at obtain adsorbents for pollutants removal from the aqueous medium are increasing, and the activated carbon is the main adsorbents investigated. Thus, alternative sources for obtaining CAs also become important focus of research. Piassava fibers have great economic importance in Brazil and, during its production and processing, large amount of residues are generated. These residues have great potential to be use as feedstock to ACs preparation. The piassava fibers have smooth and impermeable texture and this may influence the properties of the activated carbon, so that use of pretreatments may enhance the physical properties and adsorption capacity of the activated carbons produced. Thus, the scope of the present work was to evaluate the effect of different pretreatments on the Amazon piassava fiber (*Leopoldinia piassaba*) and Bahia piassava fiber (*Attalea funifera* Martius) and on the properties of activated carbons obtained from those fibers. Three pretreatment were evaluated: Corona (electrical discharge), mercerization (NaOH) and extractive-free (solvent). Analyses to evaluate the adsorption capacity and other properties and characteristics of activated carbons were realized. This thesis was divided into two parts. The first part consists of state of the art on the piassava fibers and on some topics covering activated carbons. The second features three different papers. The first paper corresponds to the production and characterization of activated carbons (physically activated with CO₂) from Amazon piassava fibers untreated and pretreated, using three different processes. The second article includes information about the influence of pretreatments in the production of activated carbons (physically activated with CO₂) from Amazon and Bahia piassava fibers untreated and pretreated. The third article covers studies involving the adsorption capacity of methylene blue, iodine, chromium (VI) and 2,4-D by different activated carbons obtained from Amazon and Bahia piassava fibers pretreated and untreated. In this case three different activation processes (physical using CO₂ or H₂O vapor and chemical using KOH) were used. The pretreatments influenced the properties of the activated carbons produced, highlighting the treatment that consist in remove the extractives of the piassava fiber. The ACs obtained from Amazon piassava fibers showed better results compared to ACs obtained from Bahia piassava fibers. In adsorptions of methylene blue, iodine and 2,4 D, the carbons chemically activated with KOH were more effective. ACs prepared from Amazon and Bahia piassava fibers by physical (CO₂ and H₂O vapor) and chemical (KOH) activations showed great potential for use as adsorbent.

Keywords: Vegetable fibers. Pretreatments. Types of activation. Adsorption. Pollutants.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	9
1	INTRODUÇÃO	9
2	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	Piaçava	13
2.2	Carvão ativado	14
2.3	Processo de produção de carvão ativado	15
2.4	Propriedades físico-químicas do carvão ativado	17
3	CONSIDERAÇÕES FINAIS	21
	REFERÊNCIAS	23
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	29
	ARTIGO 1 - ACTIVATED CARBONS PREPARED BY PHYSICAL ACTIVATION FROM DIFFERENT PRETREATMENTS OF AMAZON PIASSAVA FIBERS	29
	ARTIGO 2 - INFLUÊNCIA DE PRÉ-TRATAMENTOS DA FIBRA DE PIAÇAVA NAS PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO	61
	ARTIGO 3 - ADSORÇÃO DE POLUENTES UTILIZANDO CARVÕES ATIVADOS OBTIDOS A PARTIR DE FIBRAS PRÉ-TRATADAS DE PIAÇAVAS	93
	CONCLUSÃO GERAL	129

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a qualidade e pureza da água potável é uma questão bastante abordada nos dias atuais. Isso impulsiona a busca por materiais que possam ser utilizados, em processos de descontaminação e despoluição das águas e que apresentem grande capacidade de adsorção e baixo custo.

Carvões ativados são, eficientemente, empregados em muitos processos de remediação ambiental em decorrência de sua alta capacidade de adsorção, a qual possibilita sua utilização na remoção de grande variedade de contaminantes presentes em meio aquoso. Além da sua elevada área superficial, os carvões ativados possuem diversos grupos funcionais superficiais com afinidades para diferentes adsorbatos, o que justifica a grande relevância desse adsorvente no tratamento de efluentes industriais, já que esses são de natureza bastante diversificada (AVELAR et al., 2010).

No tratamento da água, o uso de carvão ativado contribui para a melhoria da qualidade deste líquido, principalmente, no que diz respeito a características como sabor, cor e cheiro (DABIOCH et al., 2013).

Nan et al. (2014) relataram que o aumento da quantidade de carvão ativado e o aumento do tempo de contato entre adsorvente/adsorbato (poluente) permitiu uma maior interação entre esses dois componentes, o que resultou em uma adsorção mais eficiente, ou seja, a remoção do poluente foi mais efetiva.

Vários materiais carbonáceos sólidos, naturais ou sintéticos podem ser utilizados como precursores para a preparação de carvões ativados e sua escolha dependente da disponibilidade, custo e pureza (AHMED, 2016).

Maneerung et al. (2016), relatando pesquisas de vários autores, afirmam que a aplicação de carvões ativados como adsorvente pode ser limitada em razão do seu elevado custo e que muitas pesquisas têm sido realizadas para produzir

carvões ativados eficientes, de baixo custo e a partir de fontes renováveis como: casca de cacau, fibras de bambu, casca de coco, casca de laranja, casca de arroz, serragem, casca de noz e outros.

No Brasil importa-se muito mais carvão ativado do que se produz. Segundo alguns fabricantes de CAs, falta matéria-prima adequada e economicamente viável para a produção. De acordo com o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC, 2016), o Brasil, em 2015, importou, aproximadamente, 17 milhões de dólares em carvão ativado e exportou cerca 2 milhões de dólares, ocasionando um déficit de, aproximadamente, 15 milhões de dólares. Diante desse quadro, a busca por novas fontes de materiais, para a produção de carvões ativados, torna-se necessária.

A fibra de piaçava tem uma grande importância econômica, principalmente, no estado da Bahia e possui uma produção em larga escala, gerando grandes quantidades de resíduos.

A principal utilização das fibras de piaçava é na fabricação de vassouras industriais e domésticas, de escovas e de coberturas de quiosques. No entanto, estima-se que 20% dessas fibras sejam descartadas, durante o processamento industrial e, na maioria das vezes, queimadas. São poucos os estudos que relatam a utilização dessas fibras residuais (AVELAR, 2008). A produção de carvão ativado com rejeitos sólidos pode ser vantajosa, especialmente, quando o material precursor é abundante e a sua deposição se torna um problema ambiental (MARTINS et al., 2006).

Sendo assim, a utilização dos resíduos de fibra de piaçava, para a produção de carvão ativado, mostra-se de suma importância, uma vez que este produto poderá agregar valor a um material que, normalmente, é descartado pelas indústrias de vassouras. Além disso, os CAs produzidos com esses resíduos trariam benefícios de ordem ambiental para o tratamento de efluentes e

uma possível alternativa na busca por material precursor abundante e com custos mais baixos para a produção de CA.

Avelar et al. (2010) afirmam, após vários estudos, que a fibra de piaçava é um bom precursor para produção de carvão ativado. Entretanto, o trabalho foi realizado apenas com a fibra da piaçava da Bahia (*Attalea funifera* Martius) sem nenhum pré-tratamento.

As fibras de piaçava apresentam textura lisa e impermeável em decorrência de sua composição química, a qual pode influenciar nas propriedades do carvão ativado no final do processo. Assim, acredita-se que o emprego de um pré-tratamento nas fibras, antes do processo de ativação, poderá contribuir para a melhoria das propriedades e características dos materiais gerados. A avaliação do efeito de um pré-tratamento nas fibras, para posterior preparação do carvão ativado, torna-se, então, relevante.

Neste contexto, o objetivo do trabalho foi avaliar o efeito de diferentes pré-tratamentos nas fibras da piaçava da Amazônia (*Leopoldinia piassaba*) e piaçava da Bahia (*Attalea funifera* Martius) e nos carvões ativados produzidos a partir dessas fibras, por meio do estudo das propriedades e características desses materiais com e sem pré-tratamentos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Piaçava

A piaçava pertence à família das palmeiras que são, em regra, arborescentes, raras vezes trepadeiras ou acaules, com raízes adventícias basilares. Essencialmente tropicais, as palmeiras distinguem-se pela importância que desempenham na economia de certas populações dessas regiões (AQUINO, 2005).

De acordo com o estudo da Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura- PEVS, divulgado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2014), a piaçaveira rendeu, para o Brasil, aproximadamente, 94 milhões de reais, com uma produção de 46 mil toneladas em 2014. Desse total, a Bahia produziu, aproximadamente, 44 mil toneladas, sendo o principal estado produtor dessa fibra com 95% da produção nacional. Já o Amazonas, segundo produtor nacional, produziu cerca de 2 mil toneladas de fibras de piaçava (IBGE, 2014).

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

Estudos têm sido realizados, utilizando-se fibras de piaçava, descartadas de uma indústria de vassouras, como reforço na preparação de compósitos de poliéster (AVELAR, 2008).

A fibra de piaçava é composta, basicamente, por 29-31% de celulose, 11% de hemiceluloses e 45-48% de lignina (D'ALMEIDA; AQUINO; MONTEIRO, 2006; SCHUCHARDT et al., 1995). O alto teor de lignina indica

um grande potencial, para produção de carvão, sugerindo um alto rendimento ao final do processo de carbonização.

2.2 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um material carbonáceo de estrutura porosa que apresenta pequena quantidade de heteroátomos, principalmente oxigênio, ligado aos átomos de carbono. Caracteriza-se por possuir uma porosidade altamente desenvolvida que proporciona uma área superficial de 600 a 1200 m² g⁻¹, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas, tanto em fase líquida como gasosa no interior de seus poros (GORGULHO et al., 2008; RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 2004).

Carvões ativados são classificados em três tipos: granular, fibroso e pó, sendo que cada tipo tem uma aplicação específica (SRINIVASAKANNAN; BAKAR, 2004).

Segundo Farias, Órfão e Pereira (2005), além da sua excelente capacidade de adsorção, o carvão ativado, também, pode ser usado como suporte para catalisadores e sua elevada área superficial e propriedades químicas superficiais contribuem para o aumento do processo de adsorção. Isso em virtude da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície, como grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas (YANG, 2003).

As grandes áreas superficiais e volumes de poros capazes de adsorver quantidades elevadas de poluentes constituem uma vantagem no uso do carvão ativado, além de seu baixo custo, dependendo do processo de ativação, quando é preparado a partir de materiais residuais (LARGITTE et al., 2016).

O carvão ativado, além de ser utilizado, para remover contaminantes orgânicos e inorgânicos no tratamento de água (REZA; HMARUZZAMAN, 2015), também, tem sido utilizado para outras aplicações, tais como suportes de

catalisadores, na medicina, materiais eletrodos, filtros de ar e no armazenamento de gás (MANEERUNG et al., 2016).

Pesquisas recentes mostram que o carvão ativado pode ser utilizado na recuperação de locais impactados por contaminantes orgânicos hidrofóbicos como bifenilpoliclorados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e diclorodifeniltricloreto (CHO et al., 2012).

2.3 Processo de produção de carvão ativado

Na produção de carvão ativado são utilizados diferentes precursores que podem ser de origem animal, vegetal e mineral. As mais utilizadas, no Brasil, são as de origem vegetal, como madeiras de *Pinus* sp., acácia e as cascas de coco. Ossos de animais, também, são utilizados para a produção de um tipo específico de carvão ativado (BANDOSZ, 2006).

Os materiais vegetais têm sido muito empregados, na produção de carvão ativado, pois são constituídos, basicamente, por celulose, hemiceluloses e lignina e constituintes menores. Estes últimos incluem compostos orgânicos, também, chamados de extrativos (ésteres, álcoois, esteroides e outros) e inorgânicos ou compostos minerais (SJÖSTRÖM, 1981).

Segundo El-Hendawy et al. (2008), o processo físico de produção de carvão ativado envolve duas etapas principais: a carbonização ou pirólise da matéria-prima e a ativação do material carbonizado. Já, no processo químico, ocorre a carbonização e ativação simultaneamente.

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte a temperaturas superiores a 300°C. É uma etapa de preparação do material, na qual se removem componentes voláteis e gases leves (CO , H_2 , CO_2 e CH_4), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. A ativação, processo subsequente à pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações

secundárias, visando ao aumento da área superficial e a ativação pode ser física ou química. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se, no processo de ativação, o controle das características do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, dentre outras) de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica (CLAUDINO, 2003).

O processo de ativação física ocorre em duas etapas consecutivas: a primeira é a carbonização (pirólise) do material carbonáceo, a altas temperaturas (superiores a 300 °C), em atmosfera inerte. A segunda etapa é a ativação física, em temperaturas superiores à pirólise (800-900°C), na presença de um gás oxidante como vapor d'água, dióxido de carbono ou ambos (GERGOVA et al., 1993).

No processo de ativação química, o material a ser ativado é impregnado com substâncias químicas como o ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potássio (KOH), cloreto de zinco ($ZnCl_2$), dentre outros e aquecidos a 450-650°C (JAIN; BALASUBRAMANIAN; SRINIVASAN, 2016). A ativação química pode alterar, significativamente, as características do carvão produzido, resultando em uma mudança na formação dos mesoporos e macroporos, sendo muito usada para a produção de carvões usados no tratamento de águas. Neste sentido, a ativação com $ZnCl_2$ é a que se tem mostrado mais eficaz, sendo a substância comumente empregada em trabalhos científicos (GÜRSES et al., 2006).

Em seguida, o ativante químico e seus produtos de decomposição são removidos, por meio de lavagem com água ou uma solução ácido-básica, expondo a estrutura porosa do carvão ativado (KHALILI et al., 2000).

Ativação química oferece algumas vantagens quanto à ativação física, tais como: temperaturas mais baixas, tempo de ativação menor, maior

rendimento e bom desenvolvimento da estrutura porosa. As desvantagens são: elevado custo do agente de ativação, a necessidade de um passo de lavagem do material ativado para remover o agente químico e os produtos inorgânicos (AHMED, 2016; GUO; ROCKSTRAW, 2007; HADI et al., 2015; KALUDJEROVIĆ et al., 2014).

Maneerung et al. (2016) produziram carvões ativados por ativação com vapor de H₂O com área superficial mais elevada em comparação com aquelas obtidas a partir de ativação com CO₂ e N₂. A ativação com KOH produz carvões ativados com estrutura porosa bem desenvolvida com maioria de microporos (GHOUMA et al., 2015; PIETRZAK, 2009).

2.4 Propriedades físico-químicas do carvão ativado

De acordo com Moreno-Castilla (2004), as propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela porosidade e área superficial específica, enquanto as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos na superfície.

O controle da distribuição do tamanho de poros é um aspecto importante na preparação de carvões ativados. As diferenças nas características de adsorção podem estar relacionadas com a porosidade do material. Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os poros podem ser classificados quanto à sua forma e dimensão. Na classificação quanto à forma, os poros podem ser: poro aberto, poro fechado, poro de transporte e poro tipo gaiola. Os poros podem ser classificados, quanto à sua dimensão, em microporos, mesoporos e macroporos. Os microporos são aqueles com diâmetro inferior a 2 nm; os mesoporos apresentam dimensão entre 2 e 50 nm e os macroporos são aqueles maiores que 50 nm.

A capacidade de adsorção está relacionada com a área superficial do carvão ativado (SUZUKY, 1990). O estudo de um processo de adsorção requer conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade que esta alcança. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas, para avaliar a capacidade de diferentes carvões ativados para adsorver uma determinada molécula (FERNANDES, 2005).

Os estudos de adsorção se complementam com estudos de cinética de adsorção que descrevem a velocidade de remoção do adsorbato, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorbato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorbato (ZOGORSKY; FAUST; HASS, 1976).

A aplicação das isotermas de adsorção é muito útil para descrever a interação entre o adsorbato e o adsorvente. Os parâmetros obtidos a partir de modelagem dos dados das isotermas fornecem informações importantes para a análise apropriada do processo de adsorção (AHMED, 2016). Algumas equações, empregadas na modelagem de isotermas, como a de Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson e Temkin permitem inferir algumas características de equilíbrio do processo de adsorção (KUMAR; SIVANESAN, 2006; NETHAJI; SIVASAMY, 2011).

Os modelos teóricos de Langmuir e Freundlich são os mais tradicionais para relacionar a natureza da adsorção. O modelo de Langmuir é baseado na formação de uma monocamada de adsorbato, na superfície do adsorvente, na qual todos os sítios são idênticos e, energeticamente, equivalentes (SENTHILKUMAAR et al., 2006). O modelo de Freundlich relata uma isoterma de adsorção empírica, para adsorções não ideais, em superfícies heterogêneas e em multicamadas (KUMAR; SIVANESAN, 2006).

De acordo com El-Sheikh et al. (2004), a química da superfície do carvão determina seu teor de umidade, propriedades catalíticas, caráter ácido-base, adsorção de espécies polares e está, também, relacionada com a presença de outros átomos (heteroátomos) ligados aos átomos de carbono da estrutura do carvão. Nos carvões ativados, aparecem grupos funcionais orgânicos tais como: ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, carbonilas, aldeídos, éteres, aminas, nitrocompostos, fosfatos, dentre outros (EL-HENDAWY, 2005). O oxigênio é o heteroátomo mais importante e a presença de grupos funcionais com oxigênio na superfície do carvão confere características ácido-bases ao adsorvente (GUILARDUCI et al., 2006). Os grupos funcionais presentes nos carvões ativados influenciam fortemente as suas características, como a sua capacidade de adsorção, sendo assim, é importante determinar os grupos funcionais dos carvões ativados produzidos (MANEERUNG et al., 2016).

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

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Há grande potencial na utilização da biomassa lignocelulósica (residual ou não) na produção de carvão ativado. O interesse é utilizar matéria-prima abundante, barata e eficiente na preparação do adsorvente. Dessa maneira, a piaçava aparece como um material com grande potencial de ocupar essa lacuna, pois, por um lado, agregaria valor a essa fibra produzida no Brasil e, por outro, possibilita o uso do excedente da indústria como precursor do carvão ativado.

Pesquisas que envolvam o entendimento dos processos de ativação e adsorção, a avaliação das propriedades dos carvões ativados preparados, a relação do precursor com as características do adsorvente, dentre outras são fundamentais e permitem que possam ser traçados parâmetros de ativação para obtenção de materiais com características adequadas.

Claramente, o tipo precursor e as variáveis de processo têm um papel importante na determinação das características dos carvões ativados. Na revisão de literatura, os estudos indicam que as propriedades dos carvões ativados dependem do tipo de ativação e da matéria-prima utilizada. A literatura é ampla sobre o assunto, porém, ainda, há pontos que devem ser considerados como, por exemplo, a influência de tratamentos no precursor antes do processo de ativação.

A utilização de piaçava, na produção de carvão ativado, já foi estudada, porém, este será um estudo pioneiro utilizando estas fibras pré-tratadas para produção de carvão ativado. Os tratamentos nas fibras como o Corona (descarga elétrica), remoção de extrativos e mercerização (NaOH) podem ocasionar modificações e melhorias na estrutura e propriedades dos carvões ativados.

O Brasil não é autossuficiente na produção de CA, o que mostra a necessidade de estudos com foco na obtenção de matéria-prima alternativa para ativação.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M. J. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 4, n. 1, p. 89-99, Mar. 2016.
- AQUINO, R. C. M. P. **Desenvolvimento de compósitos de fibras de piaçava da espécie *Attalea funifera* Mart e matriz de resina poliéster**. 2005. 151 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2005.
- AVELAR, F. F. et al. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 101, n. 12, p. 4639–4645, June 2010.
- AVELAR, F. F. **Utilização de fibras de piaçava (*Attalea funifera*) na preparação de carvões ativados**. 2008. 72 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.
- BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation: volume 7**. New York: Elsevier, 2006. 571 p.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, Oxford, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994.
- CHO, Y.-M. et al. Long-term monitoring and modeling of the mass transfer of polychlorinated biphenyls in sediment following pilot-scale in-situ amendment with activated carbon. **Journal of contaminant hydrology**, Amsterdam, v. 129-130, p. 25-37, Mar. 2012.
- CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- D'ALMEIDA, J. R. M.; AQUINO, R. C. M. P.; MONTEIRO, S. N. Tensile mechanical characterization of piassava (*Attalea funifera*) fibers. **Composites Part A-Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 37, n. 9, p. 1473-1479, Sept. 2006.

DABIOCH, M. et al. A study on adsorption of metals by activated carbon in a large-scale (municipal) process of surface water purification. **Central European Journal Chemistry**, Warsaw, v. 11, n. 5, p. 742-753, Feb. 2013.

EL-HENDAWY, A. N. A. et al. Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 82, p. 272-278, July. 2008.

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

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

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

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em Solução aquosa**. 2005. 78 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

GERGOVA, K. et al. Evolution of the active surface of carbons produced from various raw materials by steam pyrolysis/activation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Hoboken, v. 58, n. 3, p. 321-330, Mar. 1993.

GHOUMA, I. et al. Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature. **Comptes Rendus Chimie**, Paris, v. 18, n. 1, p. 63-74, Jan. 2015.

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

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

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 98, n. 8, p. 1513-1521, May 2007.

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

HADI, P. et al. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 260, p. 895-906, Jan. 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção da extração vegetal e da silvicultura 2014. Rio de Janeiro: IBGE, 2014. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pevs/2014/default_xls.shtm>. Acesso em: 14 mar. 2016.

JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: a review. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 283, p. 789-805, Jan. 2016.

KALUDJEROVIĆ, B. V. et al. Characterization of nanoporous carbon fibrous materials obtained by chemical activation of plane tree seed under ultrasonic irradiation. **Ultrasonics sonochemistry**, Amsterdam, v. 21, n. 2, p. 782-789, Mar. 2014.

KHALILI, N. R. et al. Production of micro and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: (I) effect of zinc chloride activation. **Carbon**, Oxford, v. 38, n. 14, p. 1905-1915, Nov. 2000.

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

LARGITTE, L. et al. Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three lignocellulosic precursors. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 219, p. 265-275, Jan. 2016.

MANEERUNG, T. et al. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 200, p. 350–359, Jan. 2016.

MARTINS, A. F. et al. Low temperature conversion of rice husks eucalyptus sawdusts and peach stones for the production of carbon-like adsorbent. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 98, n. 5, p. 1095-1100, Mar. 2006.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. Disponível em: <<http://alicesweb.mdic.gov.br/>>. Acesso em: 14 de mar. 2016.

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

NAM, S. W. et al. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 270, p. 144-152, Apr. 2014.

NETHAJI, S.; SIVASAMY, A. Adsorptive removal of an acid dye by lignocellulosic waste biomass activated carbon: equilibrium and kinetic studies. **Chemosphere**, Oxford, v. 82, n. 10, p. 1367-1372, Mar. 2011.

PIETRZAK, R. Active carbons obtained from bituminous coal for NO₂ removal under dry and wet conditions at room temperature. **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, n. 7, p. 3617-3624, June 2009.

REZA, R. A.; AHMARUZZAMAN, M. Comparative study of waste derived adsorbents for sequestering methylene blue from aquatic environment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 3, n. 1, p. 395-404, Mar. 2015.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**. In: RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (Ed.) *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*. Madrid: Ediciones Cytel, 2004. p. 37-52.

SCHUCHARDT, U. et al. Piassava fibers (*Attalea funifera*). 1. Chemical analysis, extraction and reactivity of its lignin. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucaresti, v. 29, n. 6, p. 704-712, May 1995.

SENTHILKUMAAR, S. et al. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 97, n. 14, p. 1618-1625, Sept. 2006.

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

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

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

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

ZOGORSKY, J. S.; FAUST, S. D.; HASS, J. H. J. The Kinetics adsorption of phenols by granular activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 55, n. 3/4, p. 329-341, May 1976.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS**ARTIGO 1 - ACTIVATED CARBONS PREPARED BY PHYSICAL
ACTIVATION FROM DIFFERENT PRETREATMENTS OF AMAZON
PIASSAVA FIBERS**

**Artigo redigido conforme norma da revista Carbon
(VERSÃO PRELIMINAR)**

Jonnys Paz Castro ^{a*}, João Rodrigo Coimbra Nobre ^{a,b}, Maria Lucia Bianchi ^c,
Paulo Fernando Trugilho ^a, Alfredo Napoli ^d, Bor-Sen Chiou ^e, Tina G. Williams
^e, Delilah F. Wood ^e, Roberto J. Avena-Bustillos ^f, William J. Orts ^e, Gustavo H.
D. Tonoli ^{a,e}.

^a *Department of Forest Science (DCF), Federal University of Lavras, C.P. 3037,
37200-000, Lavras, MG, Brazil. *email: jonnys_33@hotmail.com*

^b *Department of Technology and Natural Resources (DTRN), State University of
Pará, Trav. Enéas Pinheiro 2626, 66095-100 Marco, Belém, PA, Brazil.*

^c *Department of Chemistry (DQI), Federal University of Lavras, C.P. 3037,
37200-000, Lavras, MG, Brazil.*

^d *Biomass, Wood, Energy, Bioproducts Research Unit, CIRAD, 73 Rue Jean
François Breton, 34398 cedex5, Montpellier, France*

^e *Bioproducts Research Unit, WRRRC, ARS-USDA, Albany, CA 94710, USA*

^f *Healthy Processed Foods Research, WRRRC, ARS-USDA, Albany, CA 94710,
USA*

* Corresponding author. Tel +55 35 992703433
E-mail address: jonnys_33@hotmail.com (J.P. Castro)

Activated carbons prepared by physical activation from different pretreatments of Amazon piassava fibers

Abstract

The aim of this study was to evaluate the effect of different pretreatments of Amazon piassava (*Leopoldinia piassaba*) fibers on microstructure, thermal and physical properties of the ensuing activated carbons (ACs). ACs were prepared from untreated and pretreated piassava fibers by physical activation using CO₂ at 800°C. Pretreatments include: mercerization (NaOH), corona (electrical discharge) and removal of extractives (solvent). Scanning electron micrographs showed the formation of nanoscale pores after the activation process of the charcoal. Pretreated piassava fibers ACs had lower crystallinity and higher thermal stability than the untreated sample (native piassava). Differential scanning calorimetry (DSC) was effective in detecting moisture adsorption and heat of dehydration. ACs from Amazon piassava fibers are potential adsorbent materials to a myriad of applications. The present study contributed with important information about the transformation of lignocellulosics and the impact of different pretreatments on ACs performance.

1. Introduction

There is a growing concern about the quality and purity of drinking water. Thus, there is increasing interest in the search for a low cost, high capacity adsorbent that can be used in the removal of different types of impurities in water.

Activated carbons (ACs) are widely used in many environmental remediation processes due to their high adsorption capacities. They can remove a great variety of pollutants present in aqueous environments due to their high surface areas and the presence of functional surface groups with affinities for different adsorbates [1]. The use of AC adsorbent for water treatment had mainly resulted in improving taste and smell as well as reduction in color, absorbance in the UV range and oxidability [2]. NAM et al. [3] reported that increasing dosage AC and increased contact time allowed more interactions with micropollutants and enhanced their removal. Various raw materials were used to produce ACs with different characteristics, including wood, bone, coconut shells, coconut endocarp, sugarcane bagasse, sugar cane and fruit seeds [4, 5, 6]. All carbonaceous feedstock had the potential to be used for the manufacture of activated carbon; however, not all were economically viable.

The Amazon piassava (*Leopoldinia piassaba*) plant belongs to the family of palm trees, which are arborescent, stem-less with basic adventitious roots and rarely occur as vines. Palm trees are economically important to certain areas of the world [7]. For instance, piassava fiber has great economic importance in Brazil, where large-scale production generates large amounts of residues that are discarded or burned in boilers for energy generation. The production of AC from this waste might be advantageous, since this material is abundant and its disposal can become an environmental problem [8]. Consequently, the aim of this study was to evaluate the effect of different pretreatments (mercerization,

corona discharge and removal of extractives) of Amazon piassava fibers on the microstructure, thermal and physical properties of the produced ACs.

2. Experimental

2.1. Materials

The fibers of the Amazon piassava (*Leopoldinia piassaba*) were obtained from the extraction and management of native forests in São Gabriel da Cachoeira (AM, Brazil). The piassava fibers were milled and screened using a 60 mesh sieve, thus obtaining the milled piassava fibers.

2.2. Pretreatment of the piassava fibers

Mercerization

Alkaline mercerization was performed with a 5% (w/v) NaOH solution. The solution was heated to 80°C and the milled fibers were added at a 1:20 w/v ratio (10 g of fiber in 200 mL of alkaline solution). The mixture was then stirred for 1 h. After the reaction time, the mixture was filtered and the fibers were rinsed with distilled water until neutral pH was achieved. The fibers were subsequently dried in a conventional oven at 103±2°C for 24 h.

Corona

The long piassava fibers were subjected to the electrical discharge produced by a Corona Plasma Tech instrument (CORONA BRAZIL, PT-1 model). A voltage of 10 kV was applied to the fibers for 10 min. The distance between the sample and the discharge head was 2 cm. Thereafter, these corona-treated fibers were milled and screened using a 60 mesh sieve.

Removal of extractives

The milled fibers were wrapped in filter paper and placed under soxhlet extraction with a 2:1 toluene:ethanol solution for 8 h. After this, the toluene:ethanol solution was removed and substituted with ethanol and soxhlet

extracted for another 6 h. The sample was then washed with hot distilled water for 3 h. Finally, the sample was placed in an oven at $103\pm 2^\circ\text{C}$ for 24 h, thus obtaining the extractives-free piassava fiber.

2.3. *Production of the activated carbons (ACs)*

The ACs were produced using untreated and pretreated piassava fibers. All materials were pyrolyzed in a laboratory muffle furnace (Fornitec, modelo F3-DM/T) at a heating rate of 100°C h^{-1} until reaching the final temperature of 550°C which was maintained for 1 h. In physical activation, the carbonized materials were then moved to a cylindrical chamber into the kiln (Sanchis, tubular 2023) and activated using carbon dioxide (CO_2) at a flow rate of 150 mL min^{-1} and a temperature of 800°C (heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$) for 2 h.

2.4. *Particle morphology*

The AC samples were analyzed in a Hitachi S-4700 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) (Japan). The samples were first mounted onto aluminum specimen stubs using double adhesive coated carbon tabs (Ted Pella, Inc., Redding, CA). The samples were then coated with gold-palladium in a Denton Desk II sputter coating unit (Denton Vacuum Inc, Moorestown, NJ). Finally, images were captured at 2650×1920 pixel resolution in the FESEM.

2.5. *X-ray diffraction (XRD)*

X-ray diffraction (XRD) patterns were measured (in duplicate) for the ground samples using an X-ray diffractometer (Philips X'Pert MPD, PANalytical Inc., Westborough, MA) with $\text{CuK}\alpha$ radiation at 45 kV and 40 mA. The samples were scanned from $2\theta = 5\text{--}40^\circ$ at a scan rate of 2° min^{-1} .

2.6. Thermogravimetry

Dried samples were subjected to thermogravimetric analysis (TGA) in a Perkin Elmer Pyris 1 TGA instrument (Waltham, MA). Samples (~10 mg dry basis) were heated in a Pt crucible from 25 to 500°C at 10°C min⁻¹ with an airflow rate of 60 mL min⁻¹. Critical weight loss temperatures (T_{onset}) were obtained from the onset points of the TGA curves, which were represented by the intersection of the extrapolated line from the beginning of the thermal event with the tangent of the curve in the thermal event [9, 10].

2.7. Differential scanning calorimetry (DSC)

A TA Instruments 2910 (New Castle, DE) differential scanning calorimeter (DSC) was used to measure the heat of dehydration. All samples were conditioned at room temperature (~25°C) in a 60% relative humidity chamber containing KI and NH₄NO₃ saturated solutions for at least 240 h prior to each test. Roughly 8 mg of each sample (two replicates) were used in standard (not sealed) DSC pans and heated from 30°C to 200°C at a rate of 10°C min⁻¹. The sample chamber was purged with nitrogen gas at a flow rate of 60 L min⁻¹. The heat of dehydration was estimated by using the TA Instruments Universal Analysis 2000 software.

2.8. True density of the ACs particles

True density of the samples was determined to examine the effects of the burning conditions on the particle structure. Ten values of true density for each treatment were measured using a gas (Helium) pycnometer (AccuPyc II 1340 Series Pycnometer, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA).

2.9. Moisture isotherm measurements

The moisture sorption isotherms were obtained at 25°C using a dynamic vapor sorption analyzer (DVS-1, Surface Measurement Systems, Allentown, PA). Each 8-12 mg sample was hydrated at a specific relative humidity until the sample reached equilibrium. The sample was exposed to a humidity range of 0% to 98% for adsorption and then 98% down to 0% again for the desorption cycle.

2.10. Adsorption tests and modeling

The ACs were tested for the adsorption of methylene blue dye. The adsorption isotherms were obtained using 10 mg of adsorbent and 10 mL of different adsorbate concentration solutions (25, 50, 100, 250, 500 and 1000 mg L⁻¹). These were maintained under stirring (100 rpm) for 24 h at room temperature (25±2°C). The equilibrium concentration was determined by UV-visible spectroscopy (AJ Micronal, modelo AJX-3000PC) at a corresponding wavelength (λ) of 665 nm.

The data were analyzed using the Langmuir and Freundlich isotherm models [11, 12]. The Langmuir model is described as:

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

where q_{eq} is the equilibrium concentration of AC (mg g⁻¹), C_e is the equilibrium concentration in the solution (mg L⁻¹), q_m is the maximum adsorption capacity of AC (mg g⁻¹) and K_L is the Langmuir adsorption constant (L mg⁻¹).

The Freundlich model is described as:

$$q_{eq} = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

where K_F is a constant that indicated the relative adsorption capacity ($\text{mg g}^{-1} (\text{L g}^{-1})^{(1/n)}$) and n is related to the intensity of adsorption.

2.11. Iodine number (IN)

The iodine number was defined as the iodine absorbed (in milligrams) by 1 g of AC and determined according to the standard method [13].

2.12. Calculation of the surface area with methylene blue - S_{MB}

The surface area estimated from methylene blue (S_{MB}) was obtained by [14]:

$$S_{MB} = S_{MB}^{\circ} q_m \quad (3)$$

where S_{MB}° is the surface area of methylene blue ($1.93 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$) and q_m is the maximum adsorption capacity of the activated carbon (mg g^{-1}).

2.13. Calculation of the estimated Brunauer, Emmett and Teller (BET) surface area

The surface area, micropore volume and total pore volume of the activated carbons were estimated from the iodine numbers and maximum adsorption of methylene blue values (q_m) [15]. These values were input into the software named Structural Characterization of Activated Carbon - SCAC NUNES et al. NUNES and GUERREIRO [16, 15] to estimate the BET surface area, the micropore volume and the total pore volume of the activated carbons.

3. Results and discussion

3.1. Morphological characteristics

The ACs exhibit porous structures, containing micro and nano pores (Figs. 1-4). The AC extractive-free piassava (Fig. 4) showed a relatively greater porous structure. During carbonization, some compounds were removed or volatilized. However, other phenolic compounds present in the fibers may clog. From the figures, removal of extractives decreased the clogging of pores after carbonization. For unextracted samples (untreated), activation with high temperature and CO₂ facilitated the removal of compounds that remained in the carbonized materials, resulting in a porous structure.

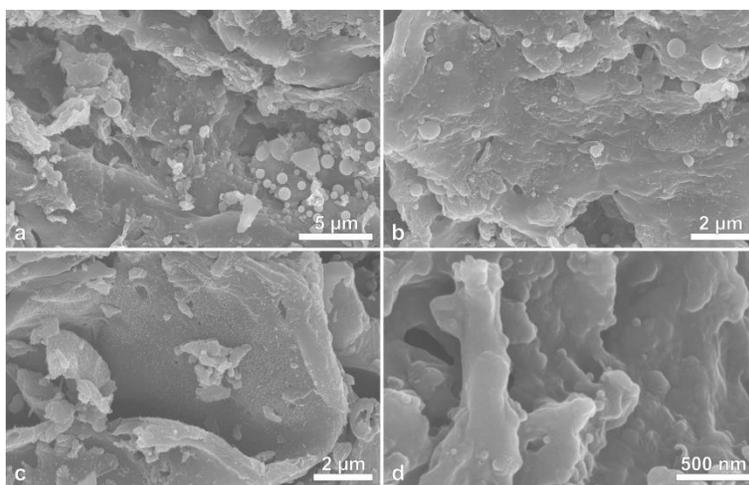


Figure 1. Typical field emission scanning electron micrographs of activated carbons produced from untreated piassava fiber (native): (a-d) surface views of the particles at different magnifications.

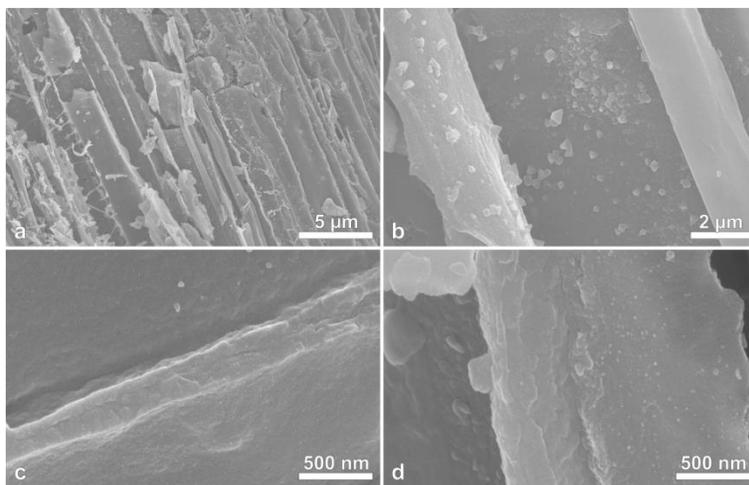


Figure 2. Typical field emission scanning electron micrographs of activated carbons produced with piassava fibers pretreated with corona: (a-d) surface views of the particles at different magnifications.

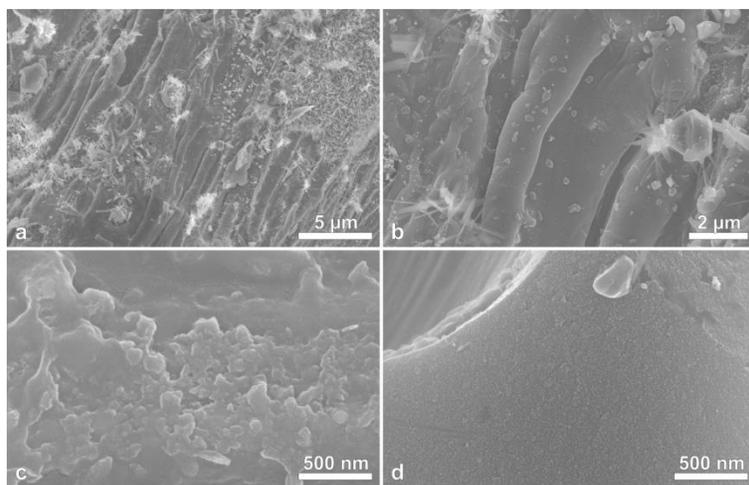


Figure 3. Typical field emission scanning electron micrographs of the activated carbons produced from piassava fibers pretreated by mercerization: (a-d) surface views of the particles at different magnifications.

It is observed that the AC mercerized piassava (Fig. 3a) there is the presence of sodium crystals in the activated carbon structure.

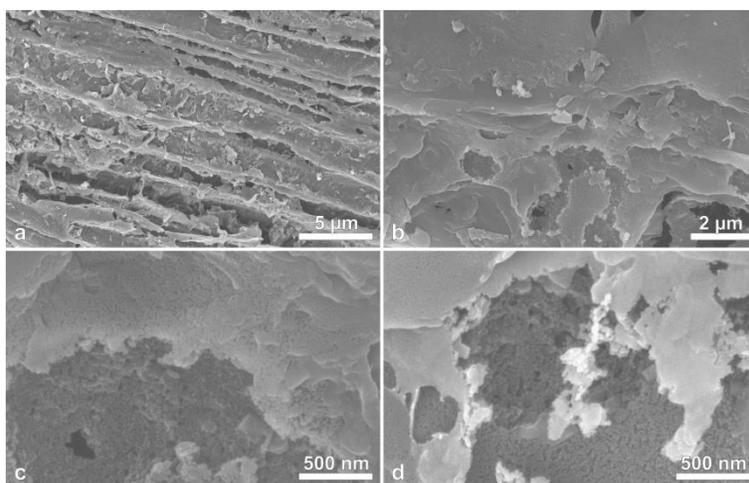


Figure 4. Typical field emission scanning electron micrographs of the activated carbons (ACs) produced from extractive-free piassava fibers: (a-d) views of the particles surface at different magnifications.

The porosity on the external surface of the AC structure was caused by the removal of inorganic materials that clogged the pores. In addition, porous structure after physical activation indicated that CO_2 molecules were become trapped and adsorbed inside these pores [17].

During activation, pores that were previously filled with tar began to open up. The displacement or cracking of the fibers led to increased surface area and adsorption capacity of the AC. COUTO et al. [18] observed that the numbers of meso- and macropores increased after activation. GHOUMA et al. [19] also found heterogeneous macroporosity in their samples, with pore sizes between $10 \mu\text{m}$ to less than $1 \mu\text{m}$.

3.2. Analysis by XRD

XRD was used to evaluate the degree of crystallinity in several materials [20]. Among wood components, only cellulose is crystalline with hemicelluloses and lignin being amorphous species [21]. The XRD pattern (Fig. 5) of pyrolyzed particles had only a diffuse background without significant peak intensity from $2\theta=10^\circ$ to $2\theta=40^\circ$, indicating the presence of amorphous materials. The XRD patterns of the untreated piassava (lignocellulosic starting material-native piassava) had an amorphous broad peak and narrow crystalline peaks that were typical of semi crystalline materials. This lignocellulosic sample exhibited a sharp peak at $2\theta=22.6^\circ$, which was assigned to the (002) lattice plane of cellulose I. The two overlapping weaker diffraction peaks at $2\theta=14.8^\circ$ and $2\theta=16.3^\circ$ were assigned to the (101) and (10-1) lattice planes of cellulose I [22, 23].

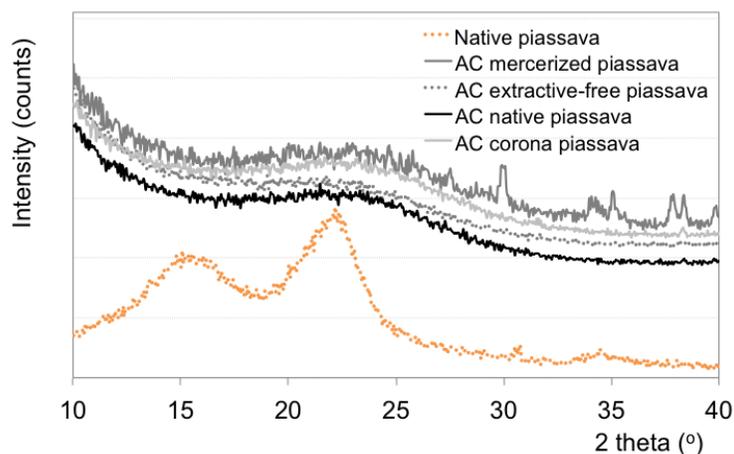


Figure 5. X-ray diffraction (XRD) patterns of the native piassava and ACs from piassava fibers.

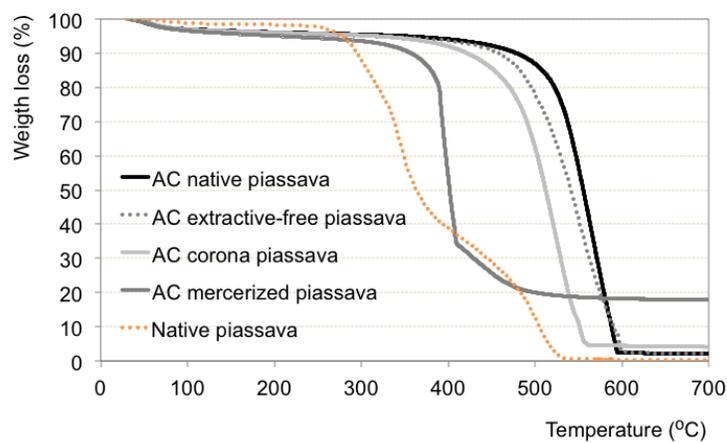
The ACs samples did not have crystalline peaks because crystalline cellulose was converted into pyrolysis products at elevated temperatures (300-350°C), leaving only the amorphous carbon-rich charcoal.

It is noted that AC mercerized piassava has small diffraction peaks, it should probably be the presence of sodium carbonate, since this AC was treated with NaOH.

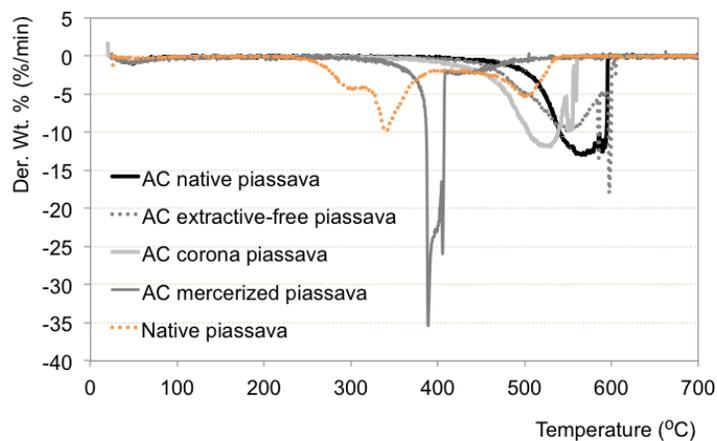
3.3. Thermogravimetry

Thermogravimetric analysis (TGA) of the native piassava sample (untreated) showed different thermal conversion/decomposition stages (Fig. 6a). Differential thermogravimetric analysis (DTGA) (Fig. 6b) also showed that decomposition of the lignocellulosic control occurred in different stages, indicating the presence of components (cellulose, hemicelluloses and lignin) that decomposed at different temperatures.

The activated carbon from mercerized piassava fibers exhibited different thermal degradation behavior, with an onset temperature lower than those of the other activated carbons. This might be due to the sodium species (residual NaOH) acting as a catalyst during thermal degradation. However, the mercerized sample had lower mass loss than the others at the end of the process, with 20% residual mass owing to the residual NaOH in the fibers. It is evident that the presence of sodium species in the material is observed in the thermogravimetric curves, the FESEM image (Fig. 3-a) and diffraction X-ray (Fig. 5) for AC mercerized piassava.



(a)



(b)

Figure 6. (a) Thermogravimetric (TGA) curves; and (b) differential thermogravimetric (DTGA) curves of the native piassava (lignocellulosic starting material) and ACs from piassava fibers.

POLETTO et al. [20] studied thermal degradation under N_2 of different wood species from 25°C to 800°C and found that the main decomposition of cellulose occurred at around 350°C. The de-polymerization of hemicelluloses occurred between 180 and 350°C and the random cleavage of the glycosidic

linkage of cellulose occurred between 275°C and 350°C [24]. The decomposition of lignin and residual lignin occurred between 250°C and 500°C [25].

However, this study used airflow during carbonation of the feedstock, causing the direct combustion of material. The first step was pyrolysis with volatilization of the hemicelluloses and cellulose, with partial conversion of lignin to carbon. The latter step was the auto-combustion of solid charcoal, with more pyrolysis combustion, which led to 0% yield and very low ash content. There were differences between thermal conversions occurring in oxygen and oxygen-free environments. CASTRO et al. [26] studied pyrolysis under N₂ flow of four Amazon wood species and found remaining solid fraction values after heating at 550°C of 17-19% for cumarurana, louro-vermelho, angelim-pedra and jatobá.

The presence of oxygen during thermal decomposition in air caused additional complexities. Oxygen enhanced the degradation of material at low temperatures, caused gas-phase reactions between the released volatile compounds and oxygen, and promoted the combustion of the char residue at high temperatures. Consequently, combustion and pyrolysis could occur at the same time [27].

The dominant DTGA peak observed in the starting lignocellulosic sample occurred at around 300°C. The DTGA peak was due to degradation of hemicelluloses (225-325°C) and residual lignin (250-500°C) [28]. Cellulose probably also starts to degrade, since its degradation range is between 225 and 375°C [25, 28]. The TGA (Fig. 6a) and DTGA curves (Fig. 6b) showed that pyrolysis increased the T_{onset} degradation temperature (T_{onset}) of the particles. These T_{onset} values are also listed in Table 1.

AC samples presented greater thermal stability than the lignocellulosic starting sample (native piassava) because the ACs probably still present residues

of thermally degraded lignin. Lignin started to react at very low temperatures ($\cong 110^{\circ}\text{C}$), but its pyrolysis could occur up to 900°C . Also, lignin was the largest biomass component in charcoal [25]. NGERNYEN et al. [29] prepared activated carbon from *Eucalyptus* and wattle wood char by CO_2 activation and evaluated the effects of activation time and temperature on the extent of char burn-off due to the C- CO_2 gasification reaction. NGERNYEN et al. [29] found that the burn-off increased rapidly after 700°C for activation times longer than 120 min.

2.4. Heat of dehydration by DSC and true density of the ACs

Differential scanning calorimetry (DSC) measured energy flow from a sample to a reference so it could be used to measure the energy changes during dehydration of materials. In a typical DSC curve of lignocellulosic materials (native piassava in Fig. 7), an endothermic peak occurred around 30 and 150°C as also reported elsewhere [30, 31]. The area of this endothermic peak was proportional to the energy (heat of dehydration) required for water to desorb and evaporate (dehydration). The amount of heat required to dehydrate the sample could be regarded as a direct measure of its reactivity with water.

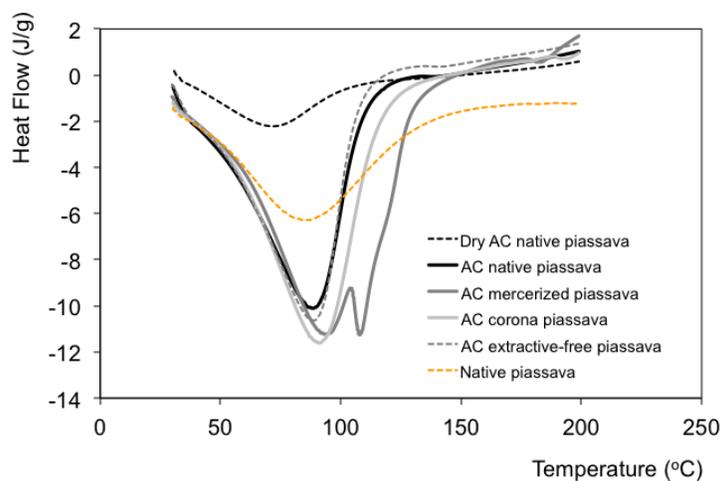


Figure 7. Differential scanning calorimetry (DSC) curves for native piassava and activated carbons (ACs) of fibers with different pretreatments.

This endothermic peak occurred because of the energy required to maintain a temperature difference of zero between the hydrated sample and the reference pan. The activated carbon samples had the largest maximum latent heat of dehydration values (Fig. 7). In comparison, a dry sample showed almost no endothermic peak. Therefore, the energy change (latent heat of dehydration) from DSC, was due to vaporization of water adsorbed by the samples [32, 30, 31]. Water sorption in the sample occurred almost entirely in the porous and amorphous regions since crystalline cellulose absorbed only a very small amount of water. A greater endothermic water vaporization peak could be expected for samples with lower crystallinity due to pyrolysis. Also, dehydration peaks for the pyrolyzed samples occurred at higher temperatures than that for the native sample. ACs had a highly developed nanoporous structure and high specific surface area. In addition, AC had strong reactivity and could adsorb various materials in both gas and liquid phases [33].

The AC native piassava, AC corona piassava, AC mercerized piassava and AC extractive-free piassava, had latent heat of dehydration values of $213\pm 3 \text{ J g}^{-1}$, $222\pm 1 \text{ J g}^{-1}$, $226\pm 78 \text{ J g}^{-1}$ and $254\pm 15 \text{ J g}^{-1}$, respectively (Table 1). T_{onset} degradation temperature and true density values of the samples are also shown in Table 1. The density of the AC samples increased greatly in relation to native piassava due to the new porous structures formed by the capture of CO_2 .

Table 1. Critical weight loss temperature (T_{onset}) determined by thermogravimetry analysis (TGA), heat of dehydration determined by differential scanning calorimetry (DSC) and true density determined by gas pycnometer for the piassava particles and activated carbons obtained under different pretreatment conditions.

Materials	T_{onset} (°C)	Heat of dehydration (J g ⁻¹)	True density (g cm ⁻³)
Native piassava	272	174±19	1.42±0.00
AC native piassava	519	213±3	2.12±0.20
AC corona piassava	469	222±11	2.16±0.21
AC mercerized piassava	384	226±78	2.22±0.16
AC extractive-free piassava	491	254±15	2.12±0.20

The removal of carbon atoms during the activation step led to the creation of new pores and enlargement of existing pores. The high activation temperature and the increased CO₂ concentration resulted in an increase in the burn-off level and led to greater pore development in the ACs than native piassava [29].

An increase in carbonization temperature resulted in bonding fractures and condensation reactions inside the fiber, forming a graphite-like structure. The high temperature also resulted in a complete aromatic ring of graphite structures and a higher true density [33].

2.5. Moisture sorption isotherms of the ACs

Moisture adsorption–desorption isotherms of the activated carbons (ACs) are shown in Figure 8. The evaluation of isotherms of moisture sorption and its

dynamics in native and modified woody biomass have been performed elsewhere for understanding the relations of lignocellulosics with water [34, 35].

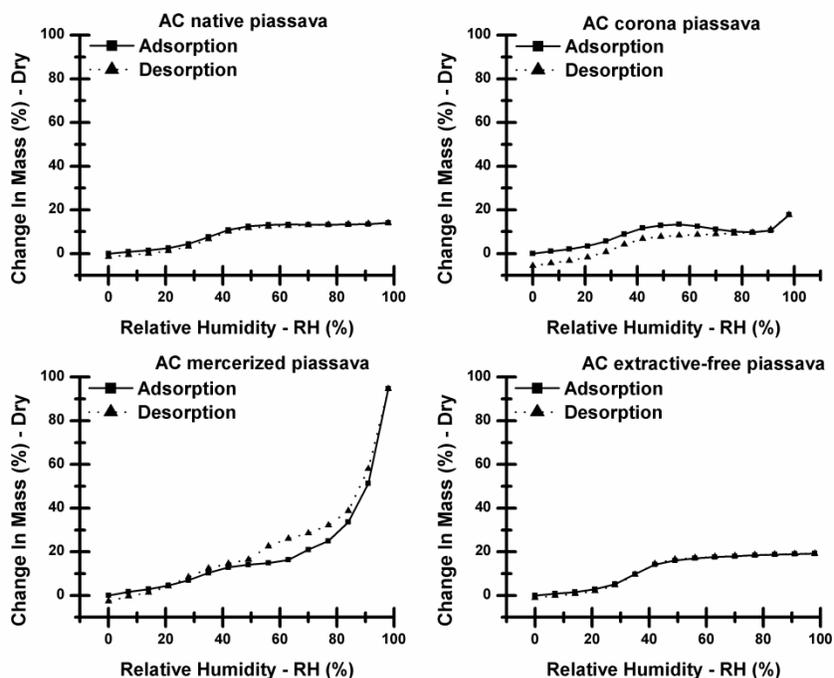


Figure 8. Moisture sorption isotherms for the different activated carbon (ACs).

Dynamic vapor sorption (DVS) was performed to investigate the effects of the different fiber pretreatments on structural changes and affinity for water in the ACs. The AC from mercerized piassava fibers showed high adsorption of H_2O with a mass increase of 100%. This might be due to an increase in the number of OH^- groups in the AC.

The AC native piassava and AC extractive-free samples showed similar behavior without hysteresis. In contrast, the AC corona and AC mercerized exhibited some hysteresis. Water adsorption/desorption hysteresis in swell-able porous materials had been attributed to irreversible water phase change,

irreversible absorbent swelling and capillary condensation–evaporation processes in pores where vapor condensed in the pores and became trapped [36].

The presence of a small hysteresis in materials with high swelling and sorption properties might be due to weakly associated fiber chains and weakly bound water. In comparison, a small hysteresis in materials with lower swelling and sorption properties might be due to strongly associated chains and bound water [35].

2.6. Adsorption of methylene blue

The adsorption isotherms of methylene blue for the ACs with different pretreatments are shown in Fig. 9.

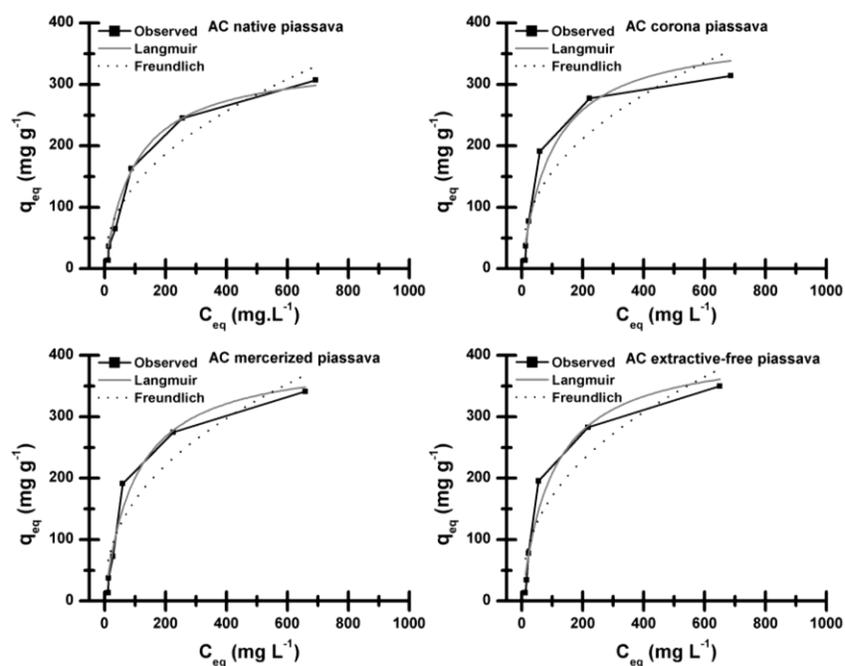


Figure 9. Methylene blue dye adsorption isotherms of activated carbons (ACs) from piassava with different pretreatments, comparison with Langmuir and Freundlich curves.

The Langmuir model assumed monolayer coverage of dyes over a homogenous adsorbent surface without further adsorption occurring in the occupied sites. In comparison, the Freundlich isotherm was used to describe heterogeneous adsorption. The model did not assume homogenous site energies or limited adsorption and showed a continual increase in the concentration of dye on the adsorbent surface [37].

The AC extractive-free piassava showed the highest maximum adsorption capacity. Adsorption isotherms could also be used to predict how adsorbate molecules were distributed in the solid/liquid interface at chemical equilibrium [38]. The isotherms in Fig. 9 can be classified as type I (type Langmuir). According to the International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC this type of isotherm indicates high affinity between adsorbate and adsorbent. The Langmuir and Freundlich parameters for the ACs are presented in Table 2.

Table 2. Langmuir and Freundlich parameters for the adsorption of methylene blue by the activated carbons (ACs) obtained in this study.

Activated carbons (ACs)	Langmuir parameters			Freundlich parameters		
	q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
AC native piassava	341.4	0.01	0.98	16.6	0.46	0.93
AC corona piassava	387.9	0.01	0.95	22.8	0.42	0.85
AC mercerized piassava	401.5	0.01	0.97	23.2	0.43	0.88
AC extractive-free piassava	416.5	0.01	0.96	24.5	0.42	0.88

q_m = maximum quantity of adsorption (mg g^{-1}); K_L = Langmuir constant (L mg^{-1}); R^2 = correlation coefficient; K_F = Freundlich constant (mg g^{-1}) (L g^{-1}) $^{1/n}$; $1/n$ = Freundlich parameter.

The Langmuir model showed better fit to the isotherm data than the Freundlich model from the R^2 (Q_e vs. C_e) values. The better fit of the Langmuir model indicated that adsorption occurred on a homogeneous surface [39]. The ACs in this study had higher maximum methylene blue removal capacity than those of other ACs found in the literature (Table 3).

Table 3. Maximum quantity of adsorption (q_m) of methylene blue dye by various ACs

Raw material	Type of activation	q_m (mg g^{-1})	Reference
Piassava of Bahia (<i>Attalea funifera</i>)	Steam (H_2O)	176	[1]
	CO_2	35	
	ZnCl_2	276	
Rejected tea	NaOH	242	[40]
Cashew nut shell	KOH	69	[41]
Buriti shells	ZnCl_2	275	[38]
Pineapple (PLAC-B)	leaves ZnCl_2	288	[37]
Orange peel	ZnCl_2	150	[42]
	K_2CO_3		

2.7. Surface area of the ACs

Table 4 shows the iodine numbers (IN), surface areas estimated from the adsorption of methylene blue (S_{MB}) and estimated BET surface areas (Est- S_{BET}) of the ACs.

Table 4. Textural characterization parameters of the activated carbons (ACs) from piassava with different pretreatments.

Activated carbons (ACs)	S_{BM} ($m^2 g^{-1}$)	IN ($mg g^{-1}$)	Est- S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)
AC native piassava	658.9	408.2	492±54	0.82±0.10	0.59±0.09
AC corona piassava	748.7	433.3	529±58	0.91±0.12	0.79±0.13
AC mercerized piassava	774.9	327.4	447±49	0.93±0.12	0.83±0.13
AC extractive-free piassava	803.8	497.9	597±65	0.97±0.12	0.93±0.15

S_{MB} = Surface area estimated of methylene blue; IN= Iodine number; Est- S_{BET} = Estimated BET surface area; V_{total} = Estimated total pore volume; V_{micro} = Estimated micropore volume.

Pretreatment of the piassava fibers resulted in an increase in surface area and volume of pores than native piassava. AC Extractive-free shows the highest surface areas compared to other pretreatments. This was probably due to the removal of volatile components prior to carbonization and activation, which clogged the pores in the other samples. Also, AC from mercerized piassava presented the lowest surface area.

The development of pore structure in the AC during activation followed three main steps: (1) opening of unreachable pores, (2) creation of new pores and (3) enlargement of existing pores [44]. Methylene blue adsorption studies were widely used to evaluate adsorbents because the dye served as a model visible pollutant and as an indicator of mesoporosity. Also, the iodine number

was a measure of the capacity of adsorbents for removing color and indicates microporosity [43].

The estimated surface areas ($\text{Est-S}_{\text{BET}}$) of ACs in this study were mostly lower than those of ACs found in literature (Table 5).

Table 5. Brunauer, Emmett and Taller (BET) surface area of various types of activated carbons (ACs).

Raw material	Type of Activation	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Reference
	CO_2	475	
Piassava from Bahia (<i>Attalea funifera</i>)	Steam (H_2O)	658	[1]
	ZnCl_2	1190	
Tea seed shell	ZnCl_2	1530	[39]
(<i>Thymelaea hirsuta</i>) wood	H_3PO_4	1496	[44]
Pineapple leaves (PLAC-B)	ZnCl_2	915	[37]
	ZnCl_2	1215	
Orange peel	K_2CO_3	1352	[42]
	N_2	287	
Woody biomass gasification	CO_2	737	[43]
	Steam (H_2O)	776	

Most of the ACs in Table 5 were produced using chemical activation. These ACs typically had superior properties to physically activated ACs. Also,

MANEERUNG et al. [44] found that the ACs produced from physical activation with CO₂ and H₂O vapor at 900°C had higher surface areas than those in this study. The authors found that ACs prepared from steam activation had higher degrees of graphitization than those prepared from CO₂ activation. The starting material and all other parameters of the activation process (gas flow, ratio of activating agent, residence time and type of oven) also affected the properties of the AC.

The CAs from piassava fibers showed smaller surface area when compared to the literature, but showed higher maximum adsorption capacity. Also, the CAs were activated physically, this is important, since in the physical process there is less energy consumption in the activated carbon production and demonstrating that the activation time, CO₂ flow rate, piassava fibers and pretreatments used in this work influenced the physical properties positively.

4. Conclusion

Activated carbon (AC) was successfully prepared by physical activation, using CO₂, from Amazon piassava fiber with different pretreatments. The pretreatment in the piassava fibers were effective, increasing the values of activated carbons properties compared to the native fibers. The AC from mercerized piassava had higher reactivity with moisture, lower crystallinity and higher thermal stability compared to the other ACs. SEM images showed the formation of nanoscale pores after the activation process. ACs from Amazon piassava fibers showed the potential as a sustainable alternative for the removal of dyes from wastewater based on their high methylene blue adsorption values. Also, the methylene blue adsorption isotherms showed good fit to the Langmuir model, which is an indicative that adsorption occurred on a homogeneous surface. The ACs extractive-free piassava showed high values of maximum

adsorption of methylene blue, iodine number, estimated surface area from methylene blue adsorption and estimated BET surface area.

Acknowledgments

Authors have no conflict of interest to declare. For their financial support, the authors thank Fundação Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (RH-Doutorado - 005/2012), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Process n. BEX 14459/13-2), Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq – Process n. 201900/2014-9), Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) and the United States Department of Agriculture (USDA). Thanks also to Rede Brasileira de Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos (RELIGAR), and Graduate Program in Wood Science and Technology (UFLA), Brazil.

References

- [1] Avelar FF, Bianchi ML, Gonçalves M, Mota EGda. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. *Bioresour Technol* 2010; 101(12):4639-4645.
- [2] Dabioch M, Skorek R, Kita A, Janoska P, Pytlakowska K, Zerzucha P, et al. A study on adsorption of metals by activated carbon in a large-scale (municipal) process of surface water purification. *Cent Eur J Chem* 2013; 11(5):742-753.
- [3] Nam SW, Choi DJ, Kim SK, Her N, Zoh KD. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *J Hazard Mater* 2014; 270:144–152.
- [4] Srinivasakannan C, Abu Bakar MZ. Production of activated carbon from rubber wood sawdust. *Biomass Bioenergy* 2014; 27(1):89-96.

- [5] Soleimani M, Kaghazchi T. Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste. *Bioresour Technol* 2008; 99(13):5374-5383.
- [6] Dermibas E, Kobya M, Sulak MT. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. *Bioresour Technol* 2008; 99(13):5368-5373.
- [7] Aquino RCMP. Desenvolvimento de compósitos de fibras de piaçava da espécie *Attalea Funifera* Mart e matriz de resina poliéster. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, Tese de Doutorado, 2005.
- [8] Martins AF, Cardoso AL, Stahl JA, Diniz J. Low temperature conversion of rice husks eucalyptus sawdusts and peach stones for the production of carbon-like adsorbent. *Bioresour Technol* 2006; 98(5):1095-1100.
- [9] Tonoli GHD, Teixeira EM, Corrêa AC, Marconcini JM, Caixeta LA, Pereira-da-Silva MA, et al. Cellulose micro/nanofibers from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. *Carbohydr. Polym* 2012; 89:80-88.
- [10] Tonoli GHD, Holtman KM, Glenn G, Fonseca AS, Wood D, Williams T, et al. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. *Cellulose* 2016; 1-18 (in press).
- [11] Senthilkumar S, Kalaamani P, Porkodi K, Varadarajan PR, Subburaam CV. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresour Technol* 2006; 97(14):1618-1625.
- [12] Kumar KV, Sivanesan S. Equilibrium data: isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm for methylene blue onto activated carbon. *J Hazard Mat* 2006; 134(1-3):237-244.

- [13] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. ASTM D 4607-94 (2011): Standard test method for determination of iodine number of activated carbon. Philadelphia: ASTM Committee on Standards, 2011. p. 5
- [14] Stavropoulos GG, Zabaniotou AA. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Micropor Mesopor Mat* 2005; 82(1-2):79–85.
- [15] Nunes CA, Guerreiro MC. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. *Quím Nova* 2011; 34(3):472-476.
- [16] Nunes CA, Guerreiro MC, Fonseca EB. Structural Characterization of activated Carbon. Universidade Federal de Lavras. Brasil. 2010.
- [17] Rashidi NA, Yusup S, Hameed BH. Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon. *Energy* 2013; 61:440-446.
- [18] Couto GM, Dessimoni ALA, Bianchi ML, Perígolo DM, Trugilho PF. Use of sawdust *Eucalyptus* sp in the preparation of activated carbons. *Ciênc Agrotec* 2012; 36(1):69-77.
- [19] Ghouma I, Jeguirim M, Dorge S, Limousy L, Ghimbeu CM, Ouederni A. Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature. *Comptes Rendus Chimie* 2015; 18(1):63–74.
- [20] Poletto M, Zattera AJ, Forte MMC, Santana RMC. Thermal decomposition of wood: influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresour Technol* 2012; 109:148–153.
- [21] John MJ, Thomas S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydr Polym* 2008; 71(3):343–364.

- [22] Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie Int Edit* 2005; 44(22):2-37.
- [23] Besbes I, Vilar MR, Boufi S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydr Polym* 2011; 84(3):975-983.
- [24] Kim HS, Kim S, Kim HJ, Yang HS. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. *Thermochim Acta* 2006; 451(1-2):181–188.
- [25] Órfão JJM, Antunes FJA, Figueiredo JL. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model. *Fuel* 1999; 78(3):349–358.
- [26] Castro JP, Perígolo DM, Bianchi ML, Mori FA, Fonseca AS, Alves ICN, et al. Use of Amazonian species for aging distilled beverages: physical and chemical wood analysis. *Cerne* 2015; 21(2):319-327.
- [27] Garcia-Maraver A, Salvachúa D, Martínez MJ, Diaz LF, Zamorano M. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. *Waste Manage* 2013; 33(11):2245–2249.
- [28] Prins MJ, Ptasinski KJ, Janssen FJJG. Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. *J Analys Appl Pyrol* 2006; 77(1):28-34.
- [29] Ngernyen Y, Tangsathitkulchai C, Tangsathitkulchai M. Porous properties of activated carbon produced from Eucalyptus and Wattle wood by carbon dioxide activation. *Korean J Chem Eng* 2006; 23(6):1046–1054.
- [30] Ciolacu D, Ciolacu F, Popa VI. Amorphous cellulose - structure and characterization. *Cellulose Chem Technol* 2011; 45(1-2):13-21.

- [31] Chan CH, Zakaria S, Ahmad I, Dufresne A. Production and characterisation of cellulose and nano-crystalline cellulose from kenaf core wood. *BioResources* 2013; 8(1):785-794.
- [32] Bertran MS, Dale BE. Determination of cellulose accessibility by differential scanning calorimetry. *J Appl Polym Sc* 1986; 32(3):4241-4253.
- [33] Su C, Zeng ZL, Peng CC, Lu CH. Effect of temperature and activators on the characteristics of activated carbon fibers prepared from viscose-rayon knitted fabrics. *Fiber Polym* 2012; 13(1):21-27.
- [34] Engelund ET, Thygesen LG, Svensson S, Hill CAS. A critical discussion of the physics of wood–water interactions. *Wood Sci Technol* 2013; 47(1):141-161.
- [35] Williams DL, Hodge DB. Impacts of delignification and hot water pretreatment on the water induced cell wall swelling behavior of grasses and its relation to cellulolytic enzyme hydrolysis and binding. *Cellulose* 2014; 21(1):221–235.
- [36] Boki K, Ohno S. Moisture sorption hysteresis in kudzu starch and sweet-potato starch. *J Food Sci* 1991; 56(1):125–127.
- [37] Mahamad MN, Zaini MAA, Zakaria ZA. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. *Int Biodeter Biodegr* 2015; 102:274-280.
- [38] Pezoti O, Cazeta AL, Souza IPAF, Bedin KC, Martins AC, Silva TL, Almeida V.C. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). *J Ind Eng Chem* 2014; 20(6):4401–4407.
- [39] Gao JJ, Qin Ye-Bo, Zhou T, Cao Dong-dong, Xu P, Hochstetter D, et al. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from tea (*Camellia sinensis* L.) seed shells: kinetics, equilibrium and

- thermodynamics studies. *J Zhejiang Univ SCI B (Biomedicine & Biotechnology)* 2013; 14(7):650-658.
- [40] Nasuha N, Hameed BH. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chem Eng J* 2011; 166(2):783–786.
- [41] Kumar P, Ramalingam S, Sathishkumar K. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low-cost adsorbent. *Korean J Chem Eng* 2011; 28(1):149–155.
- [42] Köseoglu E, Akmil-Basar C. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Adv Powder Technol* 2015; 26(3):811–818.
- [43] Maneerung T, Liewb J, Daic Y, Kawia S, Chongd C, Wanga CH. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresour Technol* 2016; 200:350–359.
- [44] Omri A, Benzina M. Activated carbons prepared from *Thymelaea hirsuta* wood: Sustainable adsorbents for polyvinyl alcohol. *Environ Prog Sustai Energy* 2016; 35:70-79.

**ARTIGO 2 - INFLUÊNCIA DE PRÉ-TRATAMENTOS DA FIBRA DE
PIAÇAVA NAS PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO**

ARTIGO FORMATADO DE ACORDO COM A NBR 6022 (ABNT, 2003).

Jonnys Paz Castro ^{a*}, Maria Lucia Bianchi ^b, Alfredo Napoli ^c, Paulo Fernando Trugilho ^a, Gustavo H. D. Tonoli ^a.

^a *Departamento de Ciências Florestais (DCF), Universidade Federal de Lavras - UFLA, C.P. 3037, 37200-000, Lavras, MG, Brasil. *email: jonnys_33@hotmail.com*

^b *Departamento de Química (DQI), Universidade Federal de Lavras - UFLA, C.P. 3037, 37200-000, Lavras, MG, Brasil.*

^c *Unidade de pesquisa em Biomassa, Madeira, Energia e Bioprodutos (UPR BioWooEB), Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agrônômica para o Desenvolvimento - CIRAD, 73 Rue Jean François Breton, 34398 cedex5, Montpellier, França*

RESUMO

A procura por fontes alternativas de matéria-prima barata e abundante, para produção de adsorventes, vem crescendo e o carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados no mundo, principalmente, para remoção de poluentes e contaminantes do meio aquoso. Com isso, objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes pré-tratamentos nas fibras da piaçava da Bahia (*Attalea funifera* Martius) e piaçava da Amazônia (*Leopoldinia piassaba*) nas características e propriedades de carvões ativados obtidos dessas fibras tratadas. Os carvões ativados (CAs) foram produzidos, por meio da ativação física, usando CO₂ a 800°C a partir das fibras de piaçava pré-tratadas (corona-descarga elétrica e remoção de extrativos). Foram avaliadas a composição química das fibras e dos carvões vegetais, além das propriedades físico-químicas e capacidade de adsorção dos carvões ativados. Os resultados mostraram que os CAs preparados a partir das fibras de piaçava apresentam potencial para utilização como adsorventes. A composição química das diferentes espécies fibrosas afeta as características físico-químicas dos adsorventes produzidos já que os CAs de piaçava da Amazônia apresentaram melhores propriedades que os produzidos com as fibras de piaçava da Bahia. Os CAs de piaçava promoveram maior adsorção de azul de metileno que de fenol. O pré-tratamento de remoção dos extrativos das fibras proporcionou melhores propriedades aos CAs que o pré-tratamento corona.

Palavras-chave: Fibras vegetais. Ativação física. Adsorção. Área BET.

1 INTRODUÇÃO

Carvões ativados (CAs) são amplamente utilizados em muitos processos de remediação ambiental em virtude de sua alta capacidade de adsorção. Eles podem remover uma grande variedade de poluentes presentes nos ambientes aquosos por possuírem elevada área de superfície, rica em diferentes grupos funcionais com afinidades para diversos adsorbatos (AVELAR et al., 2010). O uso de CAs no tratamento de efluentes resulta, principalmente, em melhora do sabor, cheiro e cor da água (DABIOCH et al., 2013).

Várias matérias-primas são utilizadas na produção de CAs tais como madeiras, ossos, cascas de coco, endocarpo de coco da baía, bagaço de cana-de-açúcar, sementes de frutas e outros (DERMIBAS; KOBYA; SULAK, 2008; SOLEIMANI; KAGHAZCHI, 2008). A escolha do precursor e das condições de ativação possibilita projetar CAs para diferentes aplicações (NABAIS et al., 2011). Toda matéria-prima carbonácea tem potencial de ser aproveitada para a fabricação de CA, contudo nem todas são economicamente viáveis.

A fibra de piaçava tem grande importância econômica no Brasil, principalmente, no estado da Bahia, que possui produção em larga escala, o que gera grandes quantidades de resíduos. Esses resíduos são descartados no ambiente ou queimados em caldeiras para geração de energia.

A produção de CA, a partir de rejeitos sólidos, pelo princípio da conversão térmica, pode ser vantajosa, especialmente, quando o material precursor é abundante e a sua deposição se torna um problema ambiental (MARTINS et al., 2006). A indústria de CA tem utilizado, nas últimas décadas, alguns resíduos agrícolas e industriais como precursores com o objetivo de valorizar essas matérias-primas ou subprodutos (NABAIS et al., 2011).

Avelar et al. (2010) afirmaram que a fibra de piaçava é um bom precursor, para produção de CA, porém o estudo foi realizado apenas com a

fibra da piaçava da Bahia (*Attalea funifera* Martius) e sem nenhum pré-tratamento nas fibras.

Esta fibra apresenta uma textura lisa e impermeável em decorrência de sua composição química, que pode influenciar nas propriedades do CA. Assim, o estudo dos possíveis efeitos do pré-tratamento das fibras pode indicar a melhor forma de produzir o CA com certas características físico-químicas desejáveis.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes pré-tratamentos nas fibras da piaçava da Bahia (*Attalea funifera* Martius) e piaçava da Amazônia (*Leopoldinia piassaba*) nas propriedades dos carvões ativados produzidos a partir dessas fibras.

2 METODOLOGIA

2.1 Material precursor

Foram utilizadas duas espécies de fibras: piaçava da Amazônia (*Leopoldinia piaçava*) e piaçava da Bahia (*Attalea funifera*). As fibras da piaçava da Amazônia (PA) foram coletadas de uma área de extração e manejo de floresta nativa no estado do Amazonas, no município de São Gabriel da Cachoeira (AM). As fibras de piaçava da Bahia (PB) foram obtidas com resíduos da indústria de vassouras SÃO JOSÉ LTDA, situada no município de João Monlevade, MG. Para a etapa da carbonização, as fibras foram moídas e utilizadas com granulometria de 60 mesh.

2.2 Pré-tratamento do material precursor

As fibras de PA e PB apresentam, em sua superfície, uma camada cerosa que lhe proporciona uma textura lisa e impermeável, parte do material passou por pré-tratamentos antes da carbonização e ativação. Os pré-tratamentos visam à limpeza da superfície das fibras com a remoção destes componentes cerosos e outros extrativos. O objetivo é aumentar a permeabilidade das fibras e verificar a influência do pré-tratamento nos processos de adsorção dos carvões ativados produzidos. Foram utilizados 2 métodos de pré-tratamentos, os quais serão descritos, a seguir.

2.3 Tratamento corona

As fibras de PA e PB com granulometria de 60 mesh foram submetidas à descarga elétrica produzida pelo instrumento Corona Plasma Tech (CORONA BRASIL, PT-1 modelo). Uma voltagem de 10 kV foi aplicada às fibras durante 10 min. A distância entre a amostra e o suporte de descarga foi de 2 cm. Após o pré-tratamento com Corona as amostras foram chamadas de PA-COR e PB-COR.

2.4 Remoção dos Extrativos

As fibras foram embaladas em papel filtro e colocadas em soxhlet de extração com uma solução 2:1 tolueno:etanol, durante 8 h. Após esta etapa, a solução de tolueno:etanol foi removida e substituída por etanol puro, para nova extração em soxhlet, durante mais 6 h. As amostras, em seguida, foram lavadas com água destilada quente durante 3 h. Finalmente, as amostras foram colocadas na estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24 h. Após o pré-tratamento, para remoção dos extrativos, as amostras foram denominadas de PA-SE e PB-SE.

2.5 Análise química do material precursor

As análises químicas das fibras de PA e PB *in natura* (IN), ou seja, sem tratamento, foram determinadas conforme as normas presentes na Tabela 1.

Tabela 1 - Normas utilizadas para análise química das fibras de piaçava.

Análise	Normas
Holocelulose	Browing (1963)
Celulose	Kennedy; Phillips e Williams (1987)
Extrativos totais	NBR 14853 - Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (2010a)
Lignina insolúvel	NBR 7989 - Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (2010b)
Lignina solúvel	Goldschimid (1971)
Cinzas	NBR 13999 - Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (2003)

A determinação do teor de hemiceluloses foi realizada pela diferença entre os teores de holocelulose e celulose, conforme a Equação 1.

$$\text{Hemiceluloses (\%)} = \text{Holocelulose (\%)} - \text{Celulose (\%)} \quad (1)$$

2.6 Produção dos carvões vegetais (CVs) e carvões ativados (CAs)

As fibras de piaçava *in natura* (PA-IN e PB-IN) e com os diferentes pré-tratamentos (PA-COR, PB-COR, PA-SE e PB-SE) foram, primeiramente, pirolisadas em um forno tipo mufla (Quimis, modelo Q318S) onde as fibras foram colocadas dentro de cadinhos de porcelana devidamente tampados. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de $100^{\circ}\text{C h}^{-1}$ até a temperatura atingir o valor de 550°C , permanecendo, assim, por 60 min. Os carvões vegetais produzidos (CVs) foram ativados em forno elétrico cilíndrico (Sanchis, tubular 2023), com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até atingir 800°C , com um tempo de residência de 120 min, utilizando CO_2 com fluxo de 150 mL min^{-1} .

2.7 Análise elementar

A análise elementar (CHNS-O) foi executada em um analisador elementar modelo VARIO MICROCUBE ELEMENTAR, seguindo a metodologia descrita por Paula et al. (2011), para as fibras de piaçava, carvões vegetais e ativados. Para esta análise foram utilizadas amostras com granulometria de 270 mesh.

O teor de oxigênio foi obtido por diferença conforme a Equação 2.

$$\text{O (\%)} = 100 - \text{C (\%)} - \text{H (\%)} - \text{N (\%)} - \text{S (\%)} - \text{Cz (\%)} \quad (2)$$

em que O é o teor de oxigênio, C é o teor de carbono, H é o teor de hidrogênio, N é o teor de nitrogênio, S é o teor de enxofre e Cz é o teor de cinzas (determinado pela norma NBR 13999, 2003).

2.8 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Para o conhecimento dos grupos funcionais das fibras da piaçava, dos carvões vegetais e carvões ativados, foi realizada a análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em equipamento

Digilab Excalibur, série FTS 3000, na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Foram utilizadas amostras com granulometria de 270 mesh.

2.9 Testes de adsorção

Os carvões ativados obtidos foram testados na adsorção dos compostos orgânicos azul de metileno e fenol em granulometria de 60 mesh. As isotermas de adsorção foram obtidas, empregando-se 10 mg de adsorvente e 10 mL das soluções, em diferentes concentrações de adsorbato, os quais foram mantidos sob agitação de 100 rpm, durante 24 horas, à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). A determinação da concentração de equilíbrio foi realizada em um UV-visível (AJ Micronal, modelo AJX-3000PC) a 665 nm para o azul de metileno e a 270 nm para o fenol.

Foram preparadas curvas de calibração com soluções de concentrações variando de 0-1000 mg L^{-1} (25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg L^{-1}), para o azul de metileno e fenol. A quantidade de adsorbato que foi adsorvida, por unidade de massa de adsorvente, foi calculada pela Equação 3.

$$q_{\text{eq}} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}}) \cdot V}{m} \quad (3)$$

em que C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial, C_{eq} (mg L^{-1}) é a concentração no equilíbrio, V (mL) é o volume de adsorbato e m (g) é a massa de adsorvente.

Os dados foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os ajustes das isotermas de adsorção permitem avaliar se o carvão ativado adsorve em monocamada ou multicamadas.

O modelo de Langmuir é dado pela Equação 4.

$$Q_{eq} = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (4)$$

em que C_e é a concentração da solução no equilíbrio (mg.L^{-1}), Q_e é a quantidade adsorvida por unidade de massa do solvente (mg g^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}).

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

O modelo de Freundlich é apresentado na Equação 5.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

em que C_e é a concentração do adsorbato na fase líquida, Q_e é a concentração do adsorbato na fase sólida e K_F e $1/n$ são os coeficientes de Freundlich.

2.10 Cálculo da área da superfície com azul de metileno – S_{AM}

A área superficial estimada a partir de azul de metileno (S_{AM}) foi obtida pela Equação 6 (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005):

$$S_{AM} = S_{AM}^0 \cdot q_m \quad (6)$$

em que S_{AM}^0 é a área da superfície de azul de metileno ($1,93 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$) e q_m é a capacidade máxima de adsorção do carvão ativado (mg g^{-1}).

2.11 Índice de Iodo

O índice de iodo (mg g^{-1}) é a quantidade em mg de iodo adsorvido por grama de carvão ativado numa solução aquosa.

Solução de Iodo

Preparou-se uma solução mista de I_2/I^- contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de iodo e $3,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de iodeto. A solução preparada foi titulada com solução de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando-se amido como indicador.

Para esse procedimento foram utilizados carvões com granulometria de 60 mesh. Foram colocados 10 mg de carvão ativado, em 100 mL de solução de I_2/I^- , durante 4 h de agitação a 175 rpm. Após esse período, a solução foi filtrada e uma alíquota de 20 mL foi titulada com solução de tiosulfato de sódio, para determinação da concentração final da solução.

Finalmente calculou-se a quantidade adsorvida pelo carvão de acordo com a Equação 7:

$$IN = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m_{CA}}$$

(7)

em que IN é o índice de iodo (mg g^{-1}), C_i é a concentração inicial (mol L^{-1}) da solução de iodo, C_f é a concentração final (mol L^{-1}) de solução de iodo, V é o volume de solução de iodo (100 mL) e m_{CA} é a massa (g) do carvão ativado utilizado.

2.12 Cálculo da área de superfície BET estimada

A área superficial, o volume de microporos e o volume total de poros de carvões ativados podem ser estimados baseando-se nos valores do número de iodo e adsorção de azul do metileno desses materiais (NUNES; GUERREIRO, 2011). Os valores de Índice de Iodo e de adsorção máxima de azul de metileno (q_m) foram inseridos no software Structural Characterization of activated Carbon - SCAC (NUNES; GUERREIRO, 2011; NUNES; GUERREIRO; FONSECA,

2010) para a estimativa da área da superfície, do volume de microporos e do volume total de poros dos carvões ativados produzidos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição química das fibras

A composição química das fibras de piaçavas (PA-IN e PB-IN), utilizadas na preparação dos carvões ativados, está descrita na Tabela 2. As fibras apresentam baixo teor de cinzas e alto teor de lignina, essas são características importantes para a produção de carvão ativado. Alto teor de lignina proporciona maior rendimento e contribui no teor de carbono fixo ao final da carbonização e ativação.

Tabela 2 - Composição química das fibras de piaçava da Amazônia e da Bahia

Fibras	Composição química (%)				
	Celulose	Hemiceluloses	Lignina	Extrativos	Cinzas
PA-IN	19,30±0,08	20,83*	55,86±0,36	3,41±0,23	0,59±0,02
PB-IN	27,51±0,08	26,03*	45,93±1,49	1,48±0,09	0,76±0,08

*Calculado por diferença

A fibra da piaçava da Amazônia (PA-IN) apresentou maiores teores de lignina e extrativos, enquanto a piaçava da Bahia (PB-IN) maiores teores de celulose, hemiceluloses e cinzas. Os resultados encontrados neste trabalho, para a composição química da PB, estão de acordo como os obtidos por Schuchard et al. (1995), que encontraram valores de 0,8; 0,7; 45; 28,6 e 25,8 para cinzas, extrativos, lignina (Klason), celulose e hemiceluloses, respectivamente.

3.2 Composição elementar

Os valores da composição elementar das fibras de piaçava, carvões vegetais e ativados podem ser observados na Tabela 3.

O teor de carbono foi maior para PA-IN, uma vez que essa espécie possui maior teor de lignina, quando comparada com PB-IN. A PA-IN

apresentou, ainda, maior teor de N (%) quando comparada com PB-IN. Após os pré-tratamentos as fibras das duas espécies apresentaram valores semelhantes.

Quanto aos carvões vegetais (CVs), o CV-PA-IN apresentou maior teor de carbono que o CV-PB-IN.

Tabela 3 - Composição elementar das fibras de piaçavas *in natura*, dos carvões vegetais e dos carvões ativados.

Amostras	C (%)	O (%)	N (%)	H (%)
PA-IN	53,13	40,07	1,57	5,22
PA-COR	52,24	41,24	1,37	5,14
PA-SE	52,77	40,66	1,34	5,22
PB-IN	50,61	42,85	1,15	5,39
PB-COR	52,28	41,18	1,05	5,49
PB-SE	52,76	40,74	1,01	5,49
CV-PA-IN	78,22	16,76	2,42	2,57
CV-PA-COR	74,34	20,51	2,34	2,79
CV-PA_SE	73,37	21,24	2,79	2,57
CV-PB-IN	69,44	26,69	1,38	2,47
CV-PB-COR	79,50	16,27	1,47	2,75
CV-PB-SE	78,23	17,63	1,41	2,72
CA-PA-IN	82,03	13,53	2,52	1,82
CA-PA-COR	84,48	11,86	1,85	1,77
CA-PA-SE	82,66	13,51	1,96	1,85
CA-PB-IN	83,38	13,66	1,39	1,52
CA-PB-COR	81,37	15,65	1,37	1,51
CA-PB-SE	82,45	14,79	1,40	1,27

C(%): Carbono; O (%): Oxigênio; H (%): Hidrogênio; N (%): Nitrogênio; PA: Piaçava Amazônia; PB: Piaçava da Bahia; CV: Carvão Vegetal; CA: Carvão Ativado; IN: *in natura*; COR: Corona; SE: sem extrativos.

Observa-se, na Tabela 3, aumento na percentagem de carbono e decréscimo do conteúdo de hidrogênio e oxigênio no processo de conversão térmica. A fase de pirólise torna possível a obtenção de um produto com maior teor de carbono devido à volatilização de compostos contendo hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (SEKIRIFA et al., 2013). Os pré-tratamentos influenciaram, principalmente, na composição elementar dos carvões vegetais.

3.3 Espectrometria na região do infravermelho (FTIR)

A análise do espectro, na região do infravermelho, foi utilizada para caracterizar os grupos funcionais das fibras *in natura*, dos carvões vegetais e dos carvões ativados com os diferentes pré-tratamentos (Figura 1). Os espectros das fibras com e sem pré-tratamentos, para ambas as espécies, foram os que apresentaram diferenças em suas bandas, indicando que houve certa modificação no material em virtude dos pré-tratamentos aplicados.

O espectro dos carvões vegetais e os carvões ativados não apresentaram diferenças significativas.

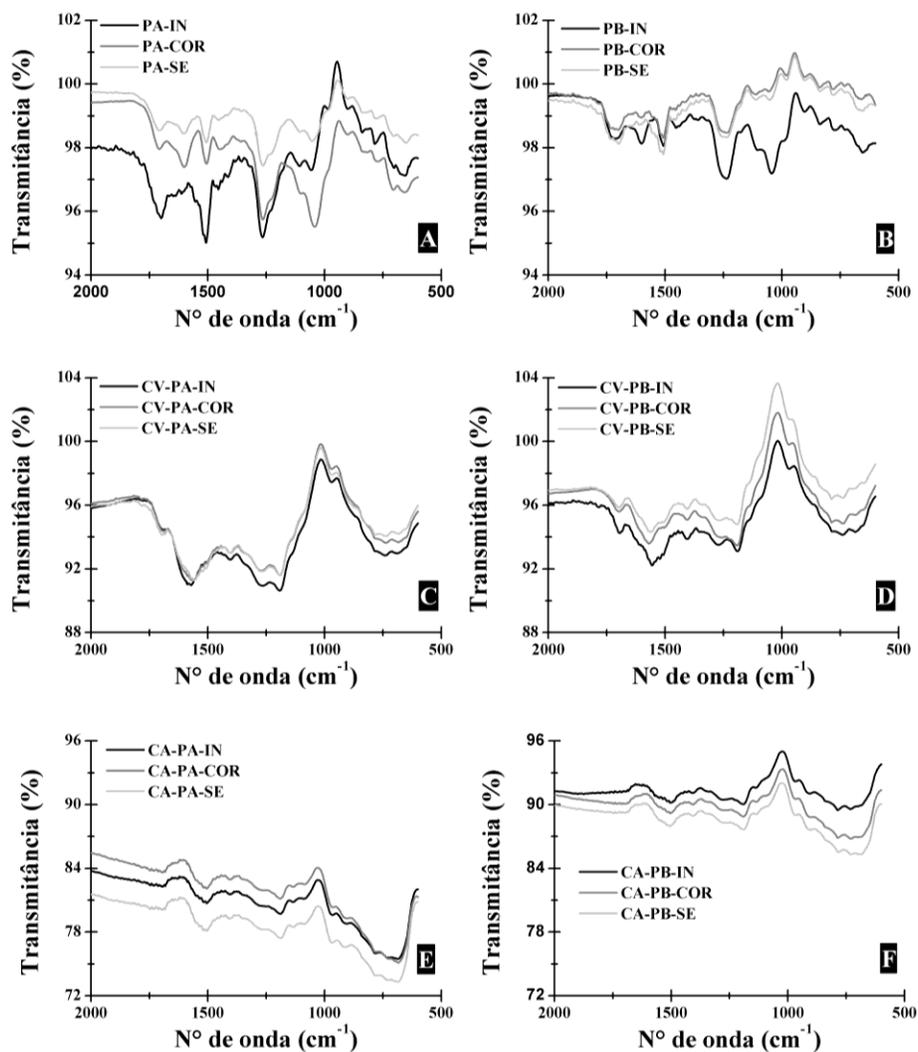


Figura 1. Espectros de Infravermelho: A-B: Fibras de Piaçava; C-D: Carvão Vegetal; E-F: Carvão Ativado. PA: Piaçava da Amazônia; PB: Piaçava da Bahia; CV: Carvão Vegetal; CA: Carvão Ativado; IN: *in natura*; COR: Corona; SE: sem extrativos.

A análise do espectro, na região do infravermelho (Figura 1), para os carvões vegetais e carvão ativados, sugere que as fibras passaram por uma completa carbonização e ativação, uma vez que não puderam ser identificadas

bandas próximas de 2900 cm^{-1} , características do estiramento C-H (SALES et al., 2015). A presença da banda em, aproximadamente, 1650 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de anéis aromáticos, típicos de materiais carbonáceos (PEREIRA et al., 2008).

Na Tabela 4 verificam-se as bandas na região do infravermelho, os grupos funcionais e componentes.

Tabela 4 - Bandas e grupos funcionais referentes aos espectros de FTIR

Bandas (cm^{-1})	Grupos Funcionais	Componentes
1730 -1740	-COOH	Lignina
1500 – 1530	Anel aromático	Lignina
1000 -1050	-C-O-	Celulose, hemiceluloses e lignina
	-C-O-C-	Celulose e hemiceluloses
900	-OH	Celulose, água

Estes resultados indicam que a superfície dos carvões ativados preparados contém, principalmente, grupos hidroxilas (-OH) e carboxílicos (-COOH) (MANEERUNG et al., 2016).

3.4 Testes de adsorção

As isotermas de adsorção de azul de metileno e fenol, para os carvões ativados de piaçava, são mostradas nas Figuras 2 e 3.

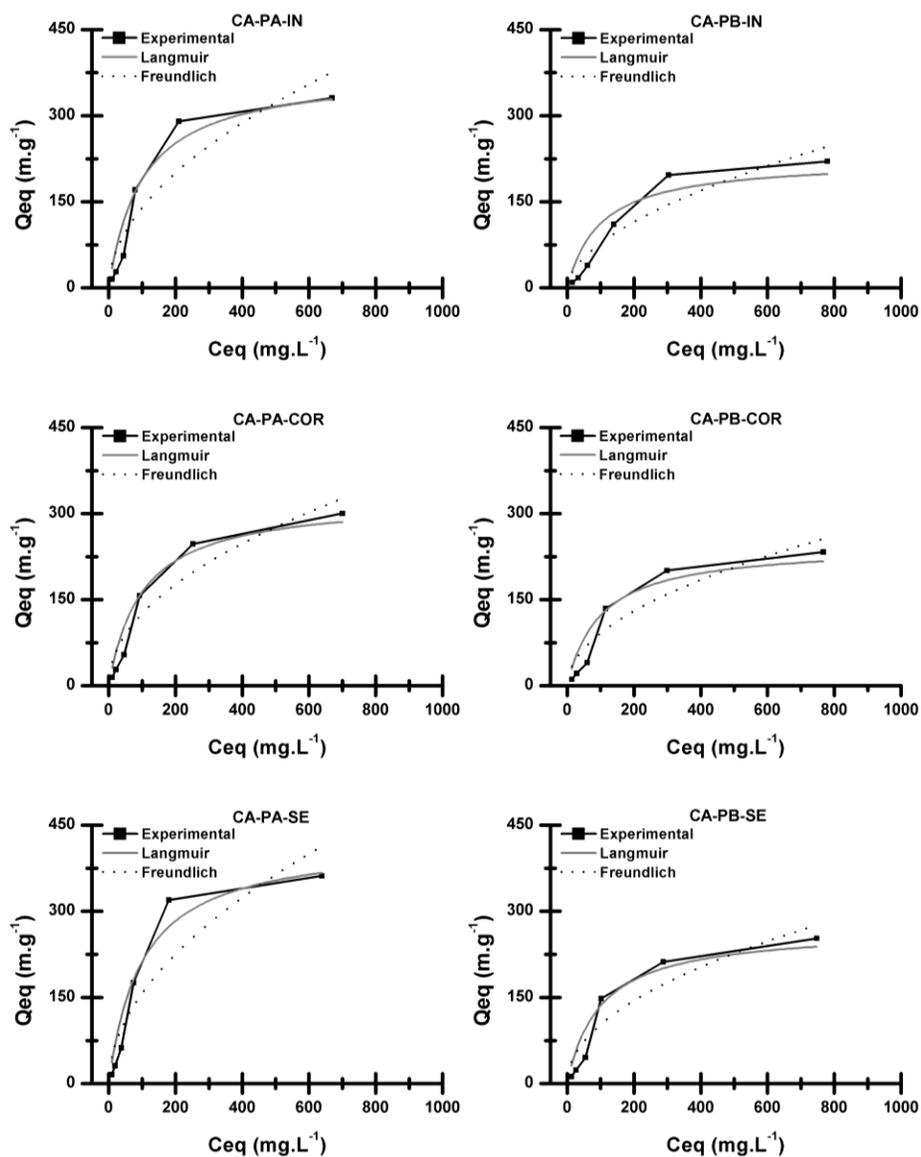


Figura 2. Curvas de Langmuir e Freundlich e isotermas de adsorção de azul de metileno em carvões ativados (CAs) de piaçavas *in natura* e pré-tratadas. PA: Piaçava Amazônia; PB: Piaçava da Bahia; CA: Carvão Ativado; IN: in natura; COR: Corona; SE: sem extrativos.

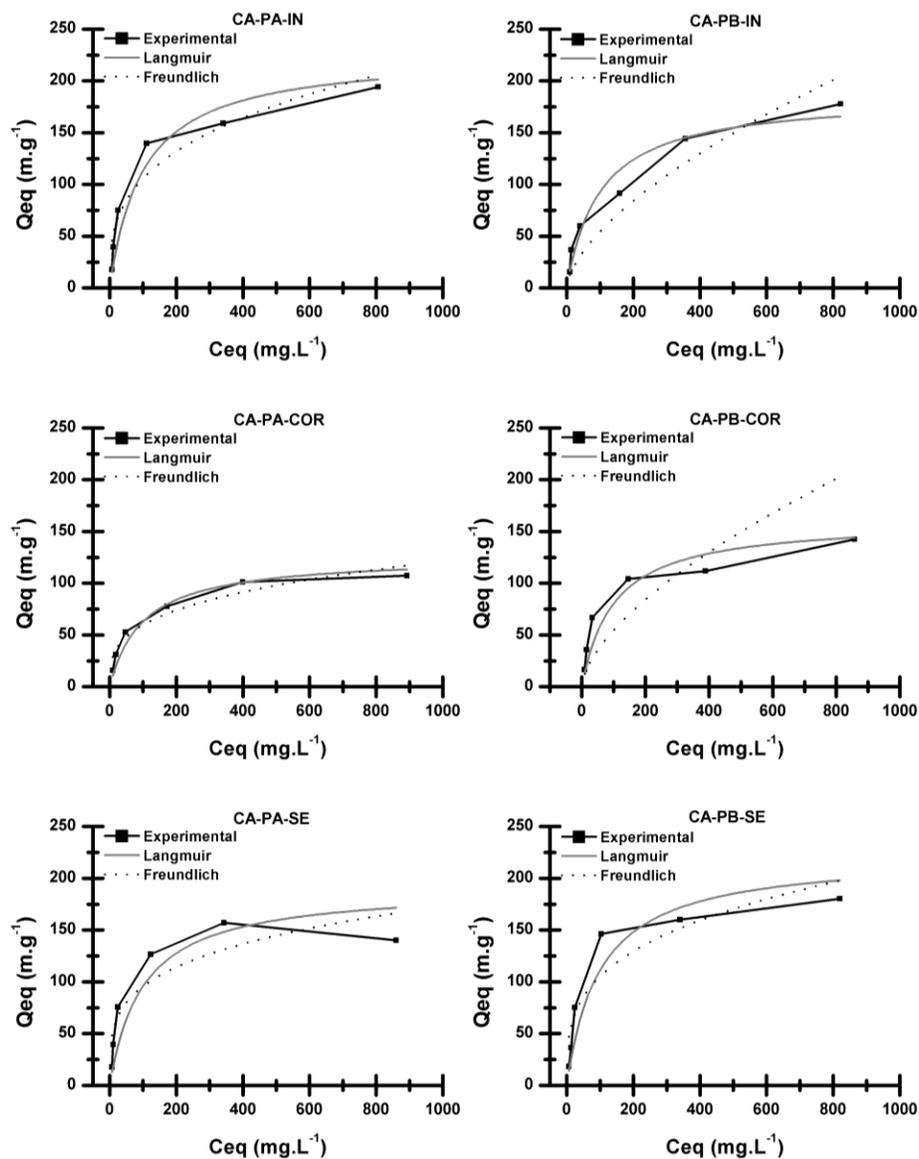


Figura 3. Curvas de Langmuir e Freundlich e isotermas de adsorção de fenol em carvões ativados (CAs) de piaçava *in natura* e pré-tratadas. PA: Piaçava Amazônia; PB: Piaçava da Bahia; CA: Carvão Ativado; COR: Corona; SE: sem extrativos.

O modelo de Langmuir é referente à adsorção em monocamada em uma superfície adsorvente homogênea. O modelo Freundlich é usado para descrever uma adsorção heterogênea, que ocorre em multicamadas. Este modelo não assume nem energia de sítio homogêneo e nem nível limitado de adsorção e, por conseguinte, se a concentração de corante aumenta, o mesmo acontece com a adsorção do corante na superfície do adsorvente (MAHAMAD; ZAINI; ZAKARIA, 2015).

As isotérmicas de adsorção, também, podem ser utilizadas para prever como as moléculas de adsorbato foram distribuídas na interface sólido/líquido no estado de equilíbrio químico (PEZOTI et al., 2014). A isoterma de adsorção é uma importante ferramenta que revela a relação específica entre as moléculas de adsorbato e os adsorventes carbonáceos (OMRI; BENZINA, 2016).

As isotérmicas, na Figura 2, podem ser classificadas como tipo I (tipo Langmuir). De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* - IUPAC este tipo de isoterma indica alta afinidade entre adsorbato e adsorvente.

Os parâmetros de Langmuir e Freundlich, para azul de metileno e fenol dos CAs, estão apresentados na Tabela 5. Observa-se, neste estudo, que os CAs produzidos adsorveram maior quantidade de azul de metileno que fenol e que houve influência dos tratamentos no processo de adsorção desses compostos.

Tabela 5 - Parâmetros Langmuir e Freundlich para a adsorção de azul de metileno e fenol nos carvões ativados das fibras de piaçava *in natura* e pré-tratadas

Compostos	Carvões Ativados	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
		q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Azul de Metileno	CA-PA-IN	377,80	0,010	0,93	12,70	0,520	0,84
	CA-PA-COR	326,46	0,010	0,94	13,18	0,489	0,90
	CA-PA-SE	424,54	0,010	0,94	14,15	0,55	0,83
	CA-PB-IN	223,70	0,010	0,86	5,89	0,560	0,88
	CA-PB-COR	245,08	0,010	0,90	8,98	0,500	0,88
	CA-PB-SE	270,20	0,010	0,91	10,64	0,492	0,88
Fenol	CA-PA-IN	226,34	0,010	0,92	24,32	0,319	0,92
	CA-PA-COR	125,94	0,010	0,94	14,51	0,307	0,94
	CA-PA-SE	191,41	0,010	0,79	29,11	0,257	0,80
	CA-PB-IN	185,74	0,010	0,95	3,03	0,292	0,85
	CA-PB-COR	160,84	0,010	0,88	18,93	0,303	0,92
	CA-PB-SE	222,16	0,010	0,89	26,46	0,299	0,86

PA: Piaçava Amazônia; PB: Piaçava da Bahia; CA: Carvão Ativado; IN: *in natura*; COR: Corona; SE: sem extrativos. q_m = capacidade máxima de adsorção de adsorbato adsorvida no CA (mg.g^{-1}); K_L = Constante Langmuir (L.mg^{-1}); R^2 = coeficiente de correlação; K_F = Constante Freundlich [$(\text{mg L}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$]; $1/n$ = parâmetro Freundlich

Os CAs produzidos com a piaçava da Amazônia possuem os maiores valores de capacidade de adsorção para o azul de metileno se comparado aos CAs de piaçava da Bahia. Observa-se, também, que os CAs produzidos com fibras sem extrativos tiveram maior adsorção.

Para o azul de metileno, o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados de isoterma que o modelo Freundlich quando comparados os valores de R_2 (Q_e vs. C_e). Isto indica que ocorreu adsorção sobre uma superfície

homogênea (GAO et al., 2013), exceto para o CA-PB-IN que foi melhor ajustado para o modelo Freundlich.

Quando comparados os valores de R_2 (Q_e vs. C_e), para adsorção de fenol, o CA-PA-IN e CA-PA-COR foram iguais para os modelos de Langmuir e Freundlich. O CA-PB-IN e CA-PB-SE apresentaram melhores ajustes no modelo de Langmuir, enquanto o CA-PA-SE e CA-PB-COR tiveram melhores ajustes no modelo Freundlich. O CA-PA-IN e CA-PB-SE produzidos possuem os maiores valores de capacidade de adsorção para fenol se comparado aos outros CAs. Observa-se, também, que os CAs produzidos com fibras tratadas com corona tiveram menor adsorção. A capacidade de adsorção é influenciada, também, pela química de superfície, ou seja, a presença de grupos funcionais e heteroátomos na estrutura dos CAs. A composição química pode ser um dos fatores que afetam a química de superfície dos CAs, além dos pré-tratamentos que, notoriamente, indicam influência nas propriedades do CAs. Para o fenol, diversos fatores podem contribuir, para essas diferentes adsorções, bem como para o modelo de melhor ajuste que explique a adsorção para esse composto.

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

Os CAs de piaçava tiveram maior capacidade de remoção de azul de metileno ($223-424 \text{ mg g}^{-1}$) se comparados a alguns CAs encontrados na literatura (Tabela 6). Para a adsorção de fenol, os CAs de piaçavas ($125-226 \text{ mg g}^{-1}$) foram equiparáveis aos CAs reportados na literatura ($145-278 \text{ mg g}^{-1}$), conforme observado na Tabela 6.

Tabela 6 - Adsorção de azul de metileno e fenol por diferentes CAs reportados na literatura

Compostos	Material precursor	Tipo de ativação	q _m (mg g ⁻¹)	Referências
Azul de metileno	Piaçava da Bahia (<i>Attalea funifera</i>)	Vapor (H ₂ O)	176	Avelar et al. (2010)
		CO ₂	35	
		ZnCl ₂	276	
	Rejeitos de folha de chá	NaOH	242	Nasuha e Hameed (2011)
	Casca de castanha	KOH	69	Kumar, Ramalingam e Sathishkumar (2011)
	Cascas de buriti	ZnCl ₂	275	Pezoti et al. (2014)
Fenol	Folhas de abacaxi (PLAC-B)	ZnCl ₂	288	Mahamad et al. (2015)
		ZnCl ₂	150	Köseoğlu e Akmil-Başar (2015)
		K ₂ CO ₃		
Fenol	Piaçava da Bahia (<i>Attalea funifera</i>)	Vapor (H ₂ O)	196	Avelar et al. (2010)
		CO ₂	137	
		ZnCl ₂	171	
	Palha de soja (ZnS12510)	ZnCl ₂	278	Miao et al. (2013)
	Casca de coco	Vapor (H ₂ O)	145	Zhang, Huo e Liu, (2015)

Em estudo de Avelar et al., 2010, os autores afirmam que os carvões ativados produzidos a partir de fibras de piaçava têm alta capacidade de adsorção para alguns compostos, na maioria das vezes, melhor que o carvão ativado comercial utilizado para comparação no estudo destes autores.

3.5 Área superficial estimada dos CAs

Na Tabela 7 estão demonstrados os valores de índice de iodo (IN), área superficial estimada com a adsorção de azul de metileno (S_{AM}) e área superficial BET estimada (S_{BET}- Est) dos ACs.

O desenvolvimento da estrutura de poros no CA, durante a ativação, segue três etapas principais: (1) abertura de poros inacessíveis, (2) a criação de novos poros e (3) alargamento dos poros existentes (MANEERUNG et al., 2016). Estudos de adsorção de azul de metileno foram amplamente utilizados para avaliar adsorventes, pelo fato do corante ser um poluente modelo indicador de mesoporosidade. A capacidade de adsorventes para remoção de cor pode ser avaliada pela adsorção de iodo a partir de soluções aquosas utilizando condições de ensaio referido como índice de iodo. Isso indica o seu nível de ativação e área de superficial disponível para microporos (KÖSEOĞLU; AKMIL-BASAR, 2015).

Tabela 7 - Caracterização textural dos carvões ativados das fibras de piaçavas com os diferentes pré-tratamentos

Carvões Ativados	S_{AM} ($m^2 g^{-1}$)	IN ($mg g^{-1}$)	$S_{BET-Est}$ ($m^2 g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)
CA-PA-IN	729,15	508,36	588± 64	0,90± 0,11	0,76± 0,12
CA-PA-COR	630,07	513,69	570± 62	0,80 ± 0,10	0,56 ± 0,09
CA-PA-SE	819,36	572,09	668± 73	1,00 ± 0,13	0,99 ± 0,16
CA-PB-IN	431,74	525,42	533± 58	0,61± 0,08	0,61± 0,08
CA-PB-COR	473,00	539,08	553± 60	0,65± 0,08	0,33± 0,05
CA-PB-SE	521,49	574,93	592± 65	0,70± 0,09	0,40± 0,06

S_{AM} = Área superficial do Azul de Metileno; IN= índice de Iodo; $S_{BET-Est}$ Área superficial BET estimada; V_{total} = volume total de poros estimado; V_{micro} = Volume de microporos estimado.

Os pré-tratamentos nas fibras de piaçavas resultaram em aumento da área superficial e volume de poro. O CA produzido a partir de fibras sem extrativos apresentou as maiores áreas superficiais, sendo bom material precursor na preparação de carvões ativados. Durante o processo de extração, ocorre a remoção de alguns compostos fenólicos, o que evita a obstrução dos poros durante os processos de carbonização e ativação. O tratamento corona,

também, mostrou-se promissor para alterar e melhorar as qualidades dos carvões produzidos.

A diferença entre as propriedades dos carvões ativados produzidos com a piaçava da Amazônia e da Bahia deve estar associada à composição química das matérias-primas *in natura*, conforme apresentado na Tabela 2, o que pode influenciar nas características dos carvões obtidos, bem como na formação de poros e na área superficial do material.

As áreas superficiais estimadas (S_{BET} - Est) dos CAs, neste estudo, foram, em sua maioria, inferiores aos dos CAs encontrados na literatura (Tabela 8). Porém a maioria dos trabalhos reportados realizou ativação pelo processo químico. Geralmente os carvões ativados quimicamente apresentam área superficial superior aos carvões ativados fisicamente. No entanto, quando comparados com os estudos que, também, realizaram ativação física encontram-se valores da mesma magnitude.

Tabela 8 - Área superficial BET de vários tipos de CAs encontrados na literatura

Biomassa	Tipo de Ativação	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Referências
Piaçava da Bahia (<i>Attalea funifera</i>)	CO ₂	475	Avelar et al. (2010)
	Vapor (H ₂ O)	658	
	ZnCl ₂	1190	
Casca de sementes de chá	ZnCl ₂	1530	Gao et al. (2013)
Madeira de <i>Thymelaea hirsuta</i>	H ₃ PO ₄	1496	Omri e Benzina (2016)
Folhas de abacaxi (PLAC-B)	ZnCl ₂	915	Mahamad, Zaini e Zakaria (2015)
	ZnCl ₂	1215	
Casca de laranja	K ₂ CO ₃	1352	Köseoğlu e Akmil-başar (2015)
	N ₂	287	
Resíduos de gaseificação de biomassa	CO ₂	737	Maneerung et al. (2016)
	Vapor (H ₂ O)	776	

Os CAs de piaçava, de ambas as espécies, apresentaram área BET maior quando comparados ao de Avelar et al. (2010) ativado com CO₂ e Maneerung et al. (2016) ativado com N₂. No entanto os CAs de piaçavas apresentaram valores de áreas inferiores aos carvões ativados fisicamente (CO₂ e vapor H₂O) com uma temperatura de 900°C encontrados por Maneerung et al. (2016). Em ativações físicas à temperatura elevada como 900°C, ocorre a redução brusca no rendimento dos CAs. Segundo Maneerung et al. (2016), a área da superfície de um CA aumenta com o aumento da temperatura do processo e da quantidade de agente de ativação. O grau de grafitização dos CAs preparados a partir de ativação com vapor é mais elevado do que os preparados a partir de ativação com CO₂.

Para os CAs, produzidos com piaçavas, fica evidente que as diferenças químicas entre as espécies e os dois tratamentos utilizados (Corona e remoção de extrativos) influenciaram nas propriedades dos carvões. Porém destaca-se que os CAs apresentaram propriedades equiparáveis a outros encontrados na literatura. Os CAs, deste trabalho, foram ativados fisicamente, o que é uma vantagem, visto que não há necessidade de lavagem extra e nem a utilização de reagentes com altos custos.

4 CONCLUSÃO

Os carvões ativados (CAs) foram preparados a partir de fibras de piaçava da Amazônia e da Bahia por ativação física com CO₂ mostrando potencial para utilização como adsorvente. Verificou-se que os pré-tratamentos aplicados às fibras influenciaram nas propriedades do CAs.

Foi evidenciado que as diferenças na composição química das espécies afetam as características físico-químicas dos carvões ativados produzidos. Os CAs apresentaram maior capacidade de adsorção de azul de metileno que fenol, conforme as isotermas de adsorção e os parâmetros Langmuir e Freundlich. A remoção dos extrativos das fibras proporcionou melhores propriedades aos CAs que o tratamento corona. Os CAs produzidos, neste trabalho, apresentaram boas propriedades, para utilização como adsorventes, quando comparados a outros trabalhos publicados, principalmente, os carvões ativados produzidos com fibras de piaçava sem extrativos. Os CAs de piaçava da Amazônia apresentaram propriedades melhores quando comparados com os CAs produzidos com piaçava da Bahia.

Este estudo contribui com informações relevantes sobre as características dos carvões ativados produzidos com fibras de piaçavas *in natura* e pré-tratadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (RH-Doutorado - 005/2012), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Process n. BEX 14459/13-2), ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq – Process n. 201900/2014-9), Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro. Agradecem, também, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência da Madeira e Tecnologia da Universidade Federal de Lavras - UFLA, Brasil, à Biomass, Wood, Energy, Bioproducts Research Unit do Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement - CIRAD.

REFERÊNCIAS

- ABUSSAUD, B. et al. Sorption of phenol from waters on activated carbon impregnated with iron oxide, aluminum oxide and titanium oxide. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 213, p. 351–359, Jan. 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13999**: papel, cartão, pastas celulósicas e madeira - determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C: método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2003. 4 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14853**: madeira: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona: método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2010a. 3 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7989**: pasta celulósica e madeira - determinação de lignina insolúvel em ácido: método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2010b. 6 p.
- AVELAR, F. F. et al. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 101, n. 12, p. 4639–4645, June 2010.
- AVELAR, F. F. **Utilização de fibras de piaçava (*Attalea funifera*) na preparação de carvões ativados**. 2008. 72 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.
- BROWING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. 574 p.
- DABIOCH, M. et al. A study on adsorption of metals by activated carbon in a large-scale (municipal) process of surface water purification. **Central European Journal Chemistry**, Warsaw, v. 11, n. 5, p. 742-753, Feb. 2013.
- DERMIBAS, E.; KOBYA, M.; SULAK, M. T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, n. 13, p. 5368–5373, Sept. 2008.
- FENG, J. et al. Using activated carbon prepared from *Typha orientalis* Presl to remove phenol from aqueous solutions. **Ecological Engineering**, Amsterdam, v. 84, p. 209-217, Nov. 2015.

GAO, J. J. et al. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from tea (*Camellia sinensis* L.) seed shells: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. **Journal of Zhejiang University. Science B**, Hangzhou, v. 14, n. 7, p. 650-658, July 2013.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: John Wiley Interprice, 1971. p. 241-298.

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

KÖSEOĞLU, E.; AKMIL-BAŞAR, C. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. **Advanced Powder Technology**, Amsterdam, v. 26, n. 3, p. 811–818, May 2015.

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

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SATHISHKUMAR, K. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low-cost adsorbent. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Seoul, v. 28, n. 1, p. 149–155, Jan. 2011.

MAHAMAD, M. N.; ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, Z. A. Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Amsterdam, v. 102, p. 274-280, Aug. 2015.

MANEERUNG, T et al. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 200, p. 350–359, Jan. 2016.

MARTINS, A. F. et al. Low temperature conversion of rice husks eucalyptus sawdusts and peach stones for the production of carbon-like adsorbent. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 98, n. 5, p. 1095-1100, Mar. 2006.

MIAO, Q. et al. Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 44, n. 3, p. 458–465, May 2013.

NABAIS, J. M. V. et al. Production of activated carbons from almond shell. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 92, n. 2, p. 234-240, Feb. 2011.

NASUHA, N.; HAMEED, B. H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 166, n. 2, p. 783–786, Jan. 2011.

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

NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C.; FONSECA, E. B. **Structural characterization of activated carbon**. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2010.

OMRI, A.; BENZINA, M. Activated carbons prepared from *Thymelaea hirsuta* wood: sustainable adsorbents for polyvinyl alcohol. **Environmental progress & Sustainable energy**, Hoboken, v. 35, n. 1, p. 70–79, Jan. 2016.

PAULA, L. R. et al. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, Lavras, v. 17, n. 2, p. 237-246, abr./jun. 2011.

PEREIRA, E. et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl_3 como agente ativante. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, July 2008.

PEZOTI, O. et al. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl_2 -activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, New York, v. 20, n. 6, p. 4401- 4407, Nov. 2014.

SALES, P. F. de et al. Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: a busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 7, n. 4, p. 1174-1188, jan. 2015.

SCHUCHARDT, U. et al. Piassava fibers (*Attalea funifera*). 1. Chemical analysis, extraction and reactivity of its lignin. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucuresti, v. 29, n. 6, p. 704-712, May 1995.

SEKIRIFA, M. L. et al. Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 99, p. 155–160, Jan. 2013.

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

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.

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

**ARTIGO 3 - ADSORÇÃO DE POLUENTES UTILIZANDO CARVÕES
ATIVADOS OBTIDOS A PARTIR DE FIBRAS PRÉ-TRATADAS DE
PIAÇAVAS**

ARTIGO FORMATADO DE ACORDO COM A NBR 6022 (ABNT, 2003).

Jonny Paz Castro ^{a*}, Alfredo Napoli ^b, Daniel Pioch^b, Abdelaziz Baçaoui^c,
Abdelrani Yaacoubi^c, Paulo Fernando Trugilho^a, Gustavo H. D. Tonoli ^a, Maria
Lucia Bianchi ^d.

^a *Departamento de Ciências Florestais (DCF), Universidade Federal de Lavras
- UFLA, C.P. 3037, 37200-000, Lavras, MG, Brasil. *email:
jonnys_33@hotmail.com*

^b *Unidade de pesquisa em Biomassa, Madeira, Energia e Bioprodutos
(UPR BioWooEB), Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa
Agrônômica para o Desenvolvimento - CIRAD, 73 Rue Jean François Breton,
34398 cedex5, Montpellier, França*

^c *Departamento de Química, Faculdade de Ciência-Semlalia, Universidade
Cadi Ayyad, C.P 2390, Marraquexe, Marrocos*

^d *Departamento de Química (DQI), Universidade Federal de Lavras - UFLA,
C.P. 3037, 37200-000, Lavras, MG, Brasil.*

RESUMO

O carvão ativado é muito utilizado em vários setores de inúmeras indústrias, principalmente, para remover poluentes e contaminantes de efluentes aquosos. Estudos, em busca de fontes alternativas de precursores para produção de carvões ativados, vêm crescendo em virtude da alta demanda pelo produto e dos gastos com a importação de grandes volumes desse material. Assim, utilização de fibras de piaçava na produção de carvões ativados torna-se uma alternativa. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção de diferentes compostos por carvões ativados produzidos a partir de fibras pré-tratadas de piaçava da Bahia (*Attalea funifera* Martius) e piaçava da Amazônia (*Leopoldinia piassaba*). Os carvões ativados (CAs) foram produzidos por meio da ativação física usando CO₂ a 800°C e vapor de H₂O a 850°C, além da ativação química com KOH a 800°C a partir das fibras de piaçava *in natura* (sem tratamento) e fibras modificadas por dois diferentes tipos de pré-tratamentos: corona e remoção de extrativos. Foi avaliada a capacidade de adsorção em equilíbrio para o corante azul de metileno; iodo; cromo (VI) e herbicida (ácido 2,4-diclorofenoxiacético). Para a avaliação dos diferentes carvões, testes de comparação múltipla e análise de componentes principais foram utilizados. Os resultados mostraram que os CAs preparados a partir das fibras de piaçava apresentam potencial para utilização como adsorventes. Os carvões apresentaram um bom potencial para adsorção de iodo e de 2,4-D. Foi observado que os carvões ativados com KOH apresentaram maiores capacidades de adsorção, na maioria dos testes realizados, exceto para adsorção Cr⁺⁶. Os CAs produzidos com a piaçava da Amazônia apresentaram valores maiores de capacidades de adsorção de azul de metileno em relação aos produzidos com as fibras de piaçava da Bahia.

Palavras-chave: Fibras vegetais. Herbicida (2,4-D). Cromo (VI). PCA. Corona.

1 INTRODUÇÃO

A extensa aplicação de carvão ativado em tratamentos de água ocorre, principalmente, devido ao seu custo relativamente baixo se comparado a outros adsorventes e ao alto desempenho em processos de adsorção (DABIOCH et al., 2013). Esses adsorventes são amplamente utilizados em processos de remediação ambiental em razão de sua grande área superficial e diferentes grupos funcionais presentes na sua superfície, que proporcionam alta capacidade de adsorção (AVELAR et al., 2010). Nam et al. (2014) relataram que o aumento da quantidade e tempo de contato do carvão ativado (CA) com uma solução com micropoluentes permitiram mais interações adsorvente/adsorbato e aumento da remoção dos micropoluentes presentes na solução contaminada.

Alguns resultados, envolvendo estudos sobre o fenômeno da adsorção, pesquisas sobre a modificação da superfície de CA e outros trabalhos realizados com o objetivo de compreender as propriedades físico-químicas dos CA, fizeram desse adsorvente um material amplamente utilizado nos processos de purificação de água (DABIOCH et al., 2013). Estudos de adsorção de azul de metileno, corante aromático heterocíclico já foram realizados para avaliar adsorventes pelo fato do corante ser um poluente modelo indicador de mesoporosidade (AHMED, 2016; KÖSEOĞLU; AKMIL-BASAR, 2015). Com isso, verifica-se que alguns carvões ativados têm estrutura mesoporosa e adsorvem moléculas de tamanho médio, tais como as do corante azul de metileno (ITODO et al., 2010).

A microporosidade do adsorvente e capacidade de adsorção de micropoluentes pode ser avaliada por meio da adsorção de iodo a partir de soluções aquosas utilizando condições de um ensaio referido como índice de iodo (KÖSEOĞLU; AKMIL-BASAR, 2015). Este é o parâmetro fundamental utilizado, para caracterizar o desempenho de carvões ativados, indicando o nível de ativação e a área superficial disponível para microporos (tamanho de poros de até 2 nm) por adsorção de iodo a partir da solução. Quanto maior a adsorção de

iodo, maior será o grau de ativação do carvão (ITODO et al., 2010; KÖSEOĞLU; AKMIL-BASAR, 2015).

Os CAs são muito utilizados na remediação ambiental, sendo na remoção de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (herbicida 2,4-D) ou na remoção de metais como o Cromo (Cr^{+6}) do meio aquoso. A contaminação da água por esses dois poluentes citados é considerada um grave problema ambiental, pois esses poluentes modificam a química da água e são tóxicos à flora aquática, aos animais e aos seres humanos. Além disso, tanto o 2,4-D como o Cr^{+6} são considerados cancerígenos (DABIOCH et al., 2013; TANG, L. et al., 2015).

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é utilizado, na agricultura, no controle de grande variedade de ervas daninhas de folhas largas e gramíneas em culturas como cana-de-açúcar e cacau, sendo preferido a outros devido ao seu baixo custo e boa seletividade (HAMEED, SALMAN; AHMAD, 2009). A Organização Mundial da Saúde identifica o 2,4-D como moderadamente tóxico (Classe II) para seres humanos e animais e recomenda $70 \mu\text{g L}^{-1}$ como a concentração máxima permitida na água potável. Quando em contato com o corpo, por um longo tempo, pode causar irritação moderada a grave na pele e nos olhos, além de ser potencialmente cancerígeno (NJOKU; HAMEED, 2011; OVA; OVEZ, 2013; TANG et al, 2015; XI; MALLAVARAPU; NAIDU, 2010).

O cromo está distribuído no ambiente e existe em dois estados de oxidação comuns, Cr^{+3} e Cr^{+6} . O Cr^{+3} ocorre naturalmente e é considerado não tóxico, enquanto Cr^{+6} é altamente tóxico e cancerígeno (LIU et al., 2012). O Cr^{+6} é amplamente produzido na galvanização, acabamento metálico, curtimento de pele, cimento, tintura e indústrias de fotografia, então, torna-se importante conceber tecnologias eficientes para evitar a poluição do meio ambiente com Cr^{+6} (HUANG et al., 2014).

A fibra de piaçava tem grande importância econômica no Brasil, principalmente, no estado da Bahia, que possui produção em larga escala, o que

gera grandes quantidades de resíduos. Esses resíduos são descartados no ambiente ou queimados em caldeiras para geração de energia.

A indústria de CA tem utilizado como matéria-prima, nas últimas décadas, alguns resíduos agrícolas e industriais com o objetivo da valorização desses materiais ou subprodutos (NABAIS et al., 2011). Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção de diferentes compostos químicos por carvões ativados produzidos a partir de fibras pré-tratadas de piaçava da Amazônia (*Leopoldinia piassaba*) e piaçava da Bahia (*Attalea funifera* Martius).

2 METODOLOGIA

2.1 Material precursor

Foram utilizadas duas espécies de fibras de piaçava, a da Amazônia (*Leopoldinia piaçava*) e a da Bahia (*Attalea funifera*). As fibras da piaçava da Amazônia (PA) foram coletadas de uma área de extração e manejo de floresta nativa, no estado do Amazonas, no município de São Gabriel da Cachoeira (AM). As fibras de piaçava da Bahia (PB) foram obtidas a partir de resíduos da indústria de vassouras SÃO JOSÉ LTDA, situada no município de João Monlevade, MG. Na etapa de pré-tratamento, utilizaram-se pedaços das fibras de PA e PB. Para as etapas de carbonização e ativação do material carbonizado, as fibras foram moídas e utilizadas com granulometria de 60 mesh.

2.2 Pré-tratamento do material precursor

As fibras das piaçavas (PA e PB) apresentam, em sua superfície, uma camada cerosa que lhes proporciona uma textura lisa e impermeável. Para tentar remover essa camada e deixar a superfície mais susceptível às transformações que ocorrerão, durante as etapas de carbonização e ativação do material, foram realizados dois diferentes tipos de pré-tratamentos, antes da carbonização e ativação. Os pré-tratamentos visam à limpeza da superfície das fibras com a remoção destes componentes cerosos e outros extrativos. O objetivo é aumentar a permeabilidade das fibras e verificar a influência dos pré-tratamentos no processo de adsorção de Cr^{+6} , ácido 2,4-diclorofenoxiacético, iodo e azul de metileno pelos carvões ativados preparados. Foram utilizados 2 pré-tratamentos, os quais serão descritos, a seguir.

2.3 Tratamento corona

As fibras das piaçavas com granulometria de 60 mesh foram submetidas à descarga elétrica produzida pelo instrumento Corona Plasma Tech (CORONA

BRASIL, PT-1 modelo). Uma voltagem de 10 kV foi aplicada às fibras durante 10 min. A distância entre a amostra e o suporte de descarga foi de 2 cm.

2.4 Remoção dos Extrativos

As fibras moídas (granulometria de 60 mesh) foram embaladas em papel filtro e colocadas em soxhlet de extração com uma solução 2:1 tolueno:etanol, durante 8 h. Após esta etapa, a solução de tolueno:etanol foi removida e substituída por etanol puro, para nova extração em soxhlet, durante mais 6 h. As amostras, em seguida, foram lavadas com água destilada quente durante 3 h. Finalmente, as amostras foram secas em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24 h.

2.5 Produção dos carvões ativados (CAs)

Para ativação física, as fibras das piaçavas (granulometria de 60 mesh) *in natura* (sem tratamento) e com os diferentes pré-tratamentos foram, primeiramente, pirolisadas em um forno tipo mufla, onde foram colocadas dentro de cadinhos de porcelana devidamente tampados, produzindo-se, então, os carvões vegetais. No processo de carbonização, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 100°C h^{-1} , até temperatura de 550°C , com um tempo de residência de 60 min. A ativação com CO_2 foi realizada, em forno elétrico cilíndrico com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, até temperatura de 800°C , com um tempo de residência de 120 min, utilizando CO_2 com fluxo de 150 mL min^{-1} . Para a ativação com o vapor d'água, os carvões vegetais foram ativados, em forno elétrico cilíndrico com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, até atingir 850°C , com um tempo de residência de 120 min, utilizando vapor de H_2O com fluxo de $0,1 \text{ mL min}^{-1}$. Após as ativações, os carvões ativados fisicamente foram lavados com água destilada, filtrados e secos em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24 h.

A ativação química das fibras das piaçavas *in natura* e com os diferentes pré-tratamentos foi realizada com hidróxido de potássio (KOH) como agente ativante. As fibras foram impregnadas com KOH 1:2 (fibras: KOH, m/m),

durante 120 min, sob agitação a 60°C, em 25 mL de água destilada. Após o período de impregnação, as fibras foram secas em estufa a 103± 2°C e ativadas em forno elétrico cilíndrico com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, até atingir 800°C, com um tempo de residência de 120 min, utilizando N₂ com fluxo de 200 mL min⁻¹. Após a ativação, os carvões foram lavados com solução de HCl (0,1 mol L⁻¹), durante 120 min sob agitação e, em seguida, lavados com água destilada em ponto de ebulição. Os carvões preparados foram filtrados e lavados com água destilada e secos em estufa a 103± 2°C durante 24 h.

Para a realização dos testes de adsorção, os carvões ativados preparados foram moídos em almofariz e pistilo de porcelana e peneirados em peneiras com granulometria de 200 mesh. Para todos os testes de adsorção, foram utilizados carvões ativados com granulometria de 200 mesh. Na Tabela 1 encontra-se a nomenclatura usada, para diferenciar cada carvão ativado (CA), produzido neste trabalho.

Tabela 1 - Diferentes carvões ativados produzidos

Carvões ativados (CA)	Fibras (piaçava)	Tratamento	Tipo de ativação	Agente Ativante
CA-PA-IN	Amazônia	<i>in natura</i> *	Física	CO ₂
CA-PA-COR	Amazônia	Corona	Física	CO ₂
CA-PA-SE	Amazônia	Sem extrativos	Física	CO ₂
CA-PB-IN	Bahia	<i>in natura</i>	Física	CO ₂
CA-PB-COR	Bahia	Corona	Física	CO ₂
CA-PA-SE	Bahia	Sem extrativos	Física	CO ₂
CA-PA-IN	Amazônia	<i>in natura</i>	Física	H ₂ O
CA-PA_COR	Amazônia	Corona	Física	H ₂ O
CA-PA-SE	Amazônia	Sem extrativos	Física	H ₂ O
CA-PB-IN	Bahia	<i>in natura</i>	Física	H ₂ O
CA-PB-COR	Bahia	Corona	Física	H ₂ O
CA-PA-SE	Bahia	Sem extrativos	Física	H ₂ O
CA-PA-IN	Amazônia	<i>in natura</i>	Química	KOH
CA-PA_COR	Amazônia	Corona	Química	KOH

CA-PA-SE	Amazônia	Sem extrativos	Química	KOH
CA-PB-IN	Bahia	<i>in natura</i>	Química	KOH
CA-PB-COR	Bahia	Corona	Química	KOH
CA-PA-SE	Bahia	Sem extrativos	Química	KOH

**in natura*: material que não passou por nenhum processo de pré-tratamento

2.6 Adsorção de azul de metileno

Os carvões ativados obtidos foram testados na adsorção de azul de metileno, utilizando-se 10 mg de adsorvente em 100 mL de solução com concentração de 300 mg L⁻¹ de adsorbato, os quais foram mantidos sob agitação de 200 rpm, durante 4 horas, à temperatura ambiente (25±2°C) e, após esse período, filtrados. A determinação da concentração de equilíbrio foi realizada em um espectrofotômetro UV-visível (Secoman, Uviline 9400) a 665 nm.

A quantidade de adsorbato (mg) adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio q_{eq} (mg g⁻¹) foi calculada pela Equação 1.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (1)$$

em que C_0 (mg L⁻¹) é a concentração inicial do adsorbato, C_{eq} (mg L⁻¹) é a concentração do adsorbato no equilíbrio, V (mL) é o volume de solução de adsorbato e m (g) é a massa de adsorvente.

2.7 Índice de Iodo

O índice de iodo (mg g⁻¹) é a quantidade em mg de iodo adsorvido por grama de carvão ativado numa solução aquosa.

Preparou-se uma solução mista de I₂/I⁻ contendo 1,0x10⁻³ mol L⁻¹ de iodo e 3,6x10⁻³ mol L⁻¹ de iodeto. A solução preparada foi titulada com solução

de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando-se amido como indicador.

Para esse procedimento foram utilizados carvões com granulometria de 200 mesh. Foram colocados 10 mg de carvão ativado em 100 mL de solução de I_2/I^- durante 4 h de agitação a 175 rpm. Após esse período, a solução foi filtrada e uma alíquota de 20 mL foi titulada com solução de tiosulfato de sódio para determinação da concentração final da solução.

Finalmente calculou-se a quantidade adsorvida pelo carvão de acordo com a Equação 2:

$$\text{IN} = \frac{(\text{C}_i - \text{C}_f) \cdot V}{m_{\text{CA}}}$$

(2)

em que IN é o índice de iodo (mg g^{-1}), C_i é a concentração inicial (mol L^{-1}) da solução de iodo, C_f é a concentração final (mol L^{-1}) de solução de iodo, V é o volume de solução de iodo (100 mL) e m_{CA} é a massa (g) do carvão ativado utilizado.

2.8 Adsorção de Cr^{+6}

Os carvões ativados obtidos foram testados para adsorção de Cr^{+6} , utilizando-se 10 mg de adsorvente em 100 mL de uma solução 70 mg L^{-1} do adsorbato em pH 6. Essa mistura foi mantida sob agitação de 200 rpm, durante 4 horas, à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Após esse período, o material foi filtrado. Retirou-se uma alíquota de 0,4 mL do filtrado, colocou-se em balão volumétrico de 50 mL e completou-se o volume com água destilada. Preparou-se uma solução complexante dissolvendo-se 0,04 g de difenilcarbazida em uma mistura de 80 mL de solução de H_2SO_4 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 20 mL de etanol (95%). À

solução contendo o adsorbato foram adicionados 3,5 mL da solução complexante e deixados em repouso por 5 minutos para total reação da solução, até atingir uma coloração rosa. A determinação da concentração de equilíbrio foi realizada em um espectrofotômetro UV-visível (Secoman, Uviline 9400) utilizando o comprimento de onda de 540 nm.

A quantidade de adsorbato adsorvida pelo adsorvente no equilíbrio - q_{eq} (mg g^{-1}) foi calculada conforme a Equação 1.

2.9 Adsorção de ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D)

Para o teste de adsorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D), este trabalho baseou-se no experimento realizado por Hameed, Salman e Ahmad (2009) e Njoku et al. (2015). Foram adicionados 10 mg de carvão ativado em 100 mL de uma solução 200 mg L^{-1} de 2,4 D, que foram deixados sob agitação de 200 rpm por 8 h. Após esse período o material foi filtrado. A determinação da concentração no equilíbrio foi realizada em um espectrofotômetro UV-visível (Secoman, Uviline 9400) em comprimento de onda de 284 nm. A quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa do adsorvente - q_{eq} (mg g^{-1}) foi calculada conforme a Equação 1.

2.10 Análises estatísticas

2.10.1 Avaliação do experimento

Para análise estatística, o delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC), disposto em esquema fatorial do tipo $2 \times 3 \times 3$ (piaçavas, pré-tratamentos e tipos de ativação), com três repetições. Para as comparações múltiplas, foi utilizado o teste de Tukey em nível de 5% de significância. Caso as interações sejam significativas, indicando a existência de dependência entre os fatores, será realizado seu desdobramento e avaliação de um efeito dentro do outro. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o *software* R 2.11.0 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2008).

2.10.2 Análise de Componentes Principais

A Análise de Componentes Principais (*PCA*, do inglês, *Principal Component Analysis*) é uma ferramenta estatística multivariada que permite extrair, de um determinado conjunto de dados informações relevantes para o seu entendimento. A *PCA* gera dois novos conjuntos de dados chamados de escores e pesos, os quais trazem, respectivamente, informações sobre as amostras e as variáveis. A interpretação dos dados gerados na *PCA* é facilitada por meio da análise gráfica. Os gráficos apresentam informações que expressam as inter-relações que podem existir entre as amostras e as variáveis, facilitando a interpretação multivariada de todo o conjunto de dados (CORREIA; FERREIRA, 2007; MATOS et al., 2003; NUNES, 2011).

Os dados obtidos dos extratos foram analisados pela Análise dos Componentes Principais. Uma matriz $m \times n$ (em que m é o número de amostras e n é o número de variáveis) foi utilizada na *PCA*. Para cada tipo de ativação, uma matriz foi construída, utilizando os diferentes tipos de carvão, totalizando 6 amostras por matriz (CA-PA-IN; CA-PA-COR; CA-PA-SE; CA-PB-IN; CA-PB-COR; CA-PB-SE), com as seguintes variáveis: Adsorção de azul de metileno (AM); Cromo (Cr^{+6}); ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D) e índice de iodo (I_2). Os dados foram autoescalados e a *PCA* foi executada. As rotinas da *PCA* foram realizadas no *software Chemoface* (NUNES et al., 2012).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 encontra-se o resumo da análise de variância dos três fatores analisados (piaçavas, pré-tratamentos e tipos de ativação) para azul de metileno (AM), Índice de Iodo (I_2), Cromo (Cr^{+6}) e ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D).

Tabela 2 - Resumo da análise de variância para azul de metileno (AM), Índice de Iodo (IN), Cromo (Cr^{+6}) e ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D)

FV	GL	Quadrado médio			
		AM	IN	Cr^{+6}	2,4 D
Piaçavas (P)	1	13005*	12591*	1733*	1690*
Tratamentos (T)	2	12053*	20269*	220*	11214*
Ativação (A)	2	164635*	1424119*	240*	1237628*
P X T	2	939*	1862*	533*	13768*
PXA	2	4820*	16938*	333*	4790*
T X A	4	2310*	23291*	519*	5858*
P x T x A	4	620*	5885*	965*	12436*
Resíduo	36	61*	157*	1*	38*
CV (%)		4,92	1,26	2,18	1,86

*Significativo, pelo teste F, a 5% de probabilidade; CV (%): Coeficiente de variação.

A análise de variância mostrou que houve interação significativa nos três fatores, ou seja, houve dependência entres os fatores analisados para todas as características. Interação significativa indica que existe dependência entre os fatores e que se deve fazer o seu desdobramento e avaliação de um efeito dentro do outro.

3.1 Testes de adsorção

3.1.1 Azul de metileno

Na Tabela 3 observa-se a quantidade de azul de metileno adsorvida pelos carvões ativados, com os diferentes tratamentos e tipos de ativação para as duas espécies de piaçava. Os carvões ativados pelo processo químico obtiveram maiores capacidades de adsorção quando comparados aos carvões ativados fisicamente.

Tabela 3 - Valores médios e teste de comparação múltipla das interações nos diferentes tratamentos e tipos de ativação para cada espécie de piaçava, na adsorção de azul de metileno pelos carvões ativados (CAs)

Carvões ativados (CA)	Piaçavas	Tratamentos	Tipo de ativação		
			CO ₂	Vapor H ₂ O	KOH
Adsorção q_{eq} (mg g ⁻¹)					
CA-PA-IN	Amazônia	<i>in natura</i>	96 b B	99 c B	237 c A
CA-PA-COR		Corona	95 b C	117 b B	298 b A
CA-PA-SE		Sem extrativos	114 a C	150 a B	365 a A
CA-PB-IN	Bahia	<i>in natura</i>	57 b C	115 b B	209 b A
CA-PB-COR		Corona	77 a C	116 b B	224 b A
CA-PB-SE		Sem extrativos	83 a C	137 a B	272 a A

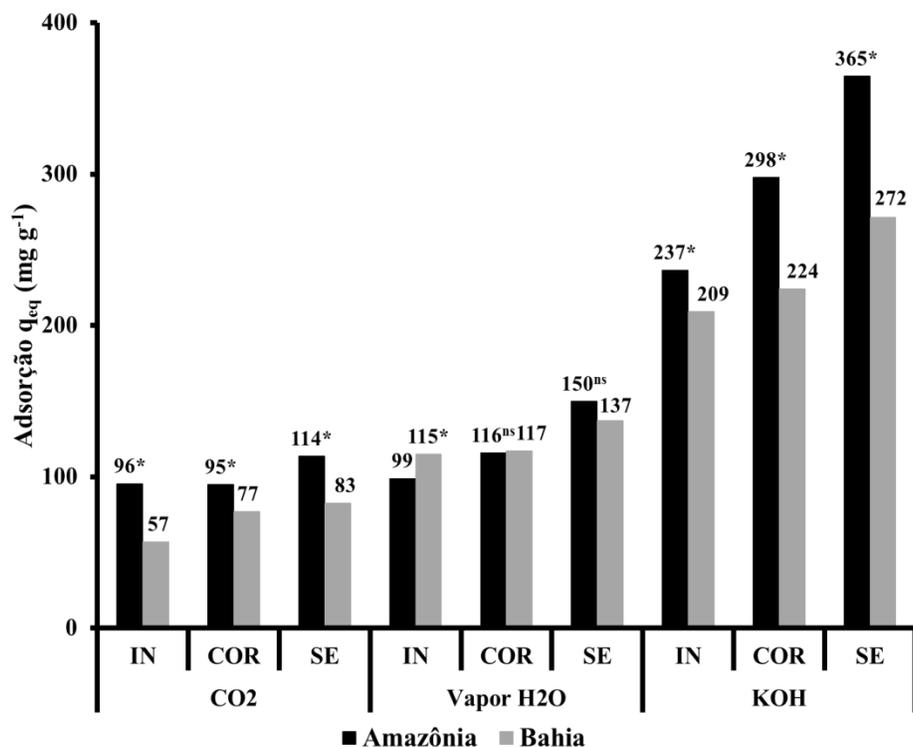
Médias seguidas de mesmas letras minúsculas, nas colunas, e maiúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de significância.

Os CAs obtiveram uma adsorção relativamente baixa, porque não atingiram o equilíbrio na adsorção. Isso deve ter ocorrido pelo fato do tempo 4 h, sob agitação, ser insuficiente para proporcionar a capacidade de adsorção em equilíbrio. Segundo Nam et al. (2014), se a dosagem e tempo de contato do adsorvente com a solução poluída forem aumentados, a remoção de micropoluentes pode ser maior.

Para a piaçava da Amazônia, o CA-PA-SE ativado com KOH, preparado com a fibra de piaçava sem extrativos, possui maior q_{eq} que os demais carvões produzidos. Na ativação com CO_2 , o CA-PA-COR e CA-PA-IN não diferem, sendo estes os carvões com menor adsorção de azul de metileno, juntamente com o CA-PA-IN ativado com vapor H_2O .

Para a piaçava da Bahia, o CA-PB-SE ativado com KOH, preparado com a fibra de piaçava sem extrativos, também, possui maior q_{eq} que os demais carvões produzidos para a espécie da Bahia. Os CA-PB-COR, na ativação com vapor de H_2O e com KOH, não foram diferentes do CA-PB-IN, que indica que, nesse caso, o tratamento Corona não influenciou nas características de adsorção de azul de metileno. Porém, na ativação com CO_2 , o CA-PB-COR e o CA-PB-SE foram semelhantes, estatisticamente, ou seja, houve influência do tratamento Corona nesse tipo de ativação.

A variação e a comparação múltipla das médias de adsorção de azul de metileno entre as espécies, dentro de cada grupo de tratamento e tipo ativação, são observadas na Figura 1.



*Valores, dentro de cada grupo, diferem entre si estatisticamente pelo teste Tukey a 5% de significância.

^{ns} Valores, dentro de cada grupo, não diferem entre si estatisticamente pelo teste Tukey a 5% de significância.

Figura 1. Quantidade de azul de metileno (mg) adsorvida por grama de carvão ativado no equilíbrio (q_{eq}). 10 mg de CA, 100 mL de solução de azul de metileno 300 mg L^{-1} , 200 rpm, 4 h, 25°C .

Nas ativações com CO_2 e com KOH, a piaçava da Amazônia apresentou maior adsorção em relação à piaçava da Bahia em todos os tratamentos. Na ativação com vapor de H_2O com as fibras *in natura*, a piaçava da Bahia apresentou maior adsorção em relação à piaçava da Amazônia, porém, nos tratamentos Corona e sem extrativos, não houve diferença entre as espécies.

Diversos estudos relataram a aplicação de carvão ativado para remoção de azul de metileno de meios aquosos (REZA; HMARUZZAMAN, 2015).

Ahamed (2016), reportando outros autores, afirma que a alta capacidade de adsorção de corantes por carvões ativados pode ser obtida por modificação no material precursor.

3.1.2 Índice de Iodo

Na Tabela 4 estão descritos os valores de índice de iodo para todos os carvões ativados preparados.

Tabela 4 - Valores médios e teste de comparação múltipla das interações nos diferentes tratamentos e tipos de ativação para cada espécie de piaçava, para o índice de iodo dos carvões ativados (CAs)

Carvões ativados (CA)	Piaçavas	Tratamentos	Ativação		
			CO ₂	Vapor H ₂ O	KOH
			Índice de iodo (mg g ⁻¹)		
CA-PA-IN	Amazônia	<i>in natura</i>	707 c C	847 c B	1326 b A
CA-PA-COR		Corona	736 b C	965 b B	1380 a A
CA-PA-SE		Sem extrativos	785 a C	993 a B	1347 b A
CA-PB-IN	Bahia	<i>in natura</i>	721 b C	842 c B	1291 a A
CA-PB-COR		Corona	743 b C	928 b B	1308 a A
CA-PB-SE		Sem extrativos	788 a C	1040 a B	1150 b A

Médias seguidas de mesma letras minúsculas, nas colunas, e maiúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de significância.

Avaliando os CAs de piaçava da Amazônia, observa-se que, nas ativações físicas (CO₂ e Vapor H₂O), os materiais obtidos de fibras sem extrativos foram os que apresentaram maiores índices, seguidos dos CAs obtidos de fibras tratadas com Corona e sem tratamentos. Na ativação com KOH, a remoção de extrativos não afetou na adsorção desse composto, pois seu índice de iodo foi, estatisticamente, semelhante ao carvão obtido com o material sem

tratamento. Já o CA obtido de material pré-tratado com Corona obteve o maior índice de iodo.

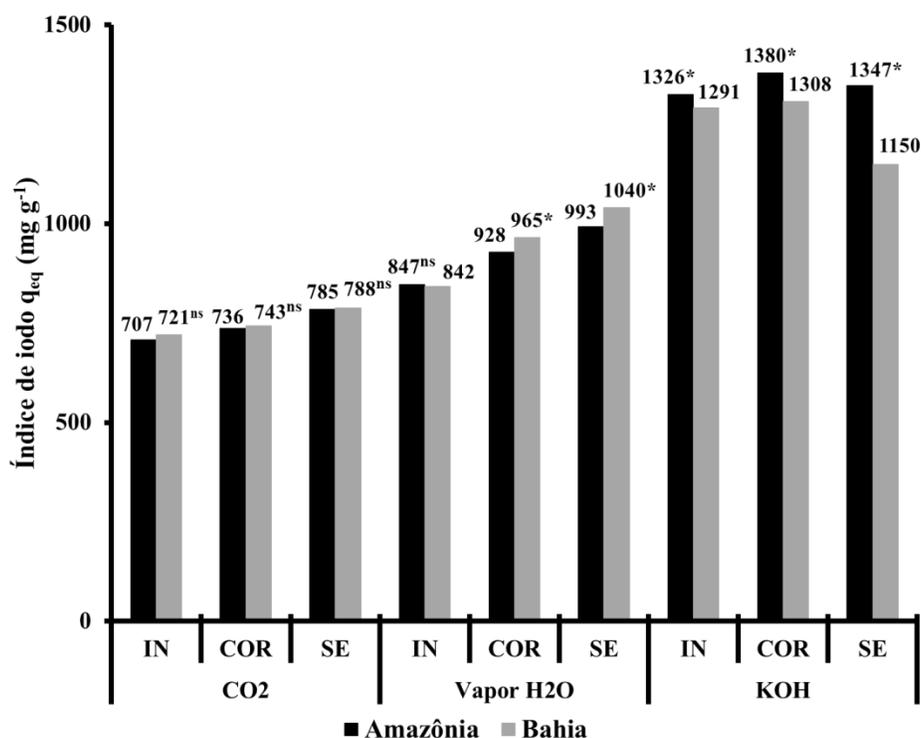
Para a piaçava da Bahia, ativada quimicamente com KOH, a remoção de extrativos não proporcionou melhor adsorção de iodo em relação aos CAs ativados, oriundos de fibras *in natura* e com tratamento Corona, sendo estes dois últimos semelhantes estatisticamente. Dentro da ativação com CO₂ e Vapor de H₂O, a remoção dos extrativos influenciou na adsorção das moléculas de iodo.

Os carvões ativados quimicamente obtiveram maiores índices de iodios que os ativados fisicamente, independentes dos pré-tratamentos e das espécies de piaçava.

Para o índice de iodo entre as espécies, dentro de cada grupo de tratamento e tipo ativação, Figura 2, verificou-se que, para ativação com CO₂, independente dos tratamentos, as espécies não influenciaram, ou seja, elas foram semelhantes estatisticamente.

Para carvões ativados com vapor de H₂O sem tratamentos (*in natura*), as espécies não influenciaram, porém, no tratamento Corona e remoção de extrativos, os CAs de piaçava da Bahia obtiveram maiores índices de iodo que os CAs obtidos de piaçava da Amazônia.

Na ativação com KOH e independente dos tratamentos, os CAs obtidos de piaçava da Amazônia foram os que tiveram maiores índices de iodo em relação aos obtidos de piaçava da Bahia. Além disso, considerando as análises estatísticas na Tabela 4 e Figura 2, é possível afirmar que o CA-PA-COR ativado com KOH foi o carvão que obteve maior índice de iodo.



*Valores, dentro de cada grupo, diferem entre si estatisticamente pelo teste Tukey a 5% de significância.

^{ns} Valores, dentro de cada grupo, não diferem entre si estatisticamente pelo teste Tukey a 5% de significância.

Figura 2. Índice de iodo (mg g^{-1}) dos carvões ativados. 10 mg de CA, 100 mL de solução de I_2/I^- , 175 rpm, 4 h, 25°C.

Adsorventes com alto índice de iodo têm melhor desempenho na remoção de contaminantes de tamanho pequenos, ou seja, até 2 nm, sendo este um parâmetro fundamental utilizado para caracterizar carvão ativado (ITODO et al., 2010). A adsorção de moléculas de iodo indica o nível de ativação e área de superfície disponível para microporos (KÖSEOĞLU; AKMIL-BASAR, 2015). Os valores encontrados são comparáveis com outros carvões ativados preparados a partir de diferentes precursores, os valores frequentemente relatados estão entre 500 e 1200 mg g^{-1} (ITODO et al., 2010).

O índice de iodo elevado, principalmente o dos carvões ativados com KOH, indica que as fibras de piaçava são precursores eficientes para a preparação de carvão ativado com alto volume de microporos.

3.1.3 Cromo (IV) - Cr⁺⁶

Os valores médios da quantidade de Cr⁺⁶ adsorvida pelos carvões ativados produzidos estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores médios e teste de comparação múltipla para as interações nos diferentes tratamentos e tipos de ativação para cada espécie de piaçava, na adsorção de Cr⁺⁶ pelos CAs

Carvões ativados (CA)	Piaçavas	Tratamentos	Ativação		
			CO ₂	Vapor H ₂ O	KOH
			Adsorção q _{eq} (mg g ⁻¹)		
CA-PA-IN	Amazônia	<i>in natura</i>	63 a A	49 a C	61 a B
CA-PA-COR		Corona	32 c C	35 c B	56 b A
CA-PA-SE		Sem extrativos	60 b A	39 b B	34 c C
CA-PB-IN	Bahia	<i>in natura</i>	47 b B	75 a A	48 b B
CA-PB-COR		Corona	66 a B	38 c C	73 a A
CA-PB-SE		Sem extrativos	47 b C	65 b B	72 a A

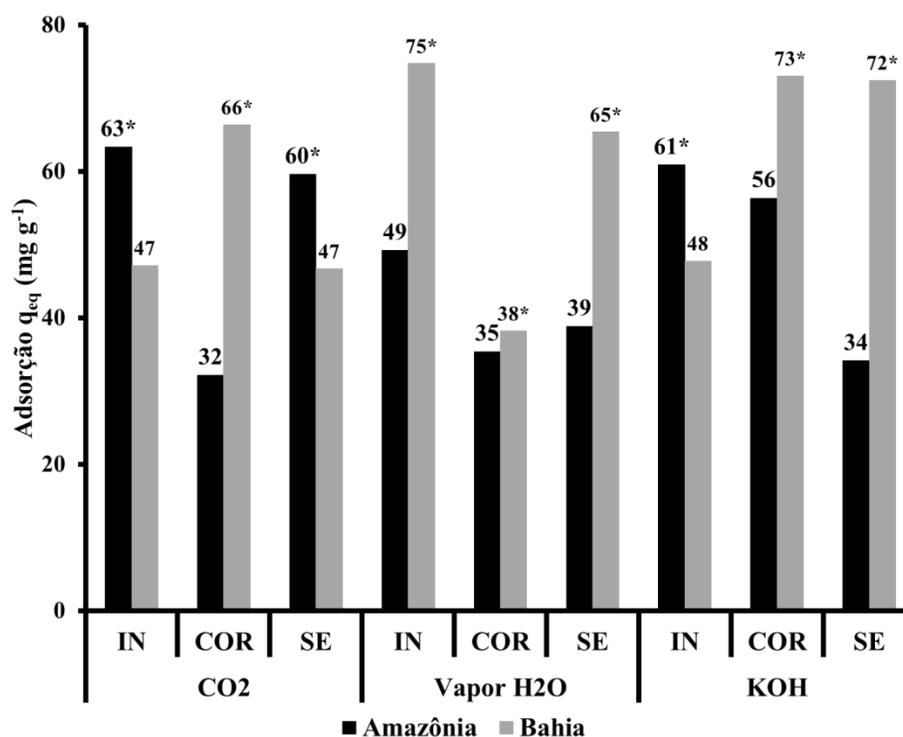
Médias seguidas de mesmas letras minúsculas, nas colunas, e maiúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de significância.

O CAs-PA-IN foram os que obtiveram maiores valores de adsorção de Cr⁺⁶ e a ativação com CO₂ foi a mais efetiva para os CAs *in natura* e sem extrativos.

O CA-PB-COR apresentou maior adsorção quando ativado com CO₂ e o CA-PB-IN quando ativado com vapor de H₂O. Na ativação com KOH, o CA-PB-COR e CA-PB-SE foram os que apresentaram maiores adsorções. Os CAs ativados quimicamente foram os que tiveram maiores valores nos tratamentos

Corona, enquanto para os CAs *in natura* a ativação com vapor de H₂O gerou adsorventes de Cr⁺⁶ mais efetivos.

Observa-se, na Figura 3, as concentrações de equilíbrio de Cr⁺⁶ para os carvões ativados produzidos, em que se podem avaliar as diferenças entre espécies para cada tipo de ativação e pré-tratamento.



*Valores, dentro de cada grupo, diferem entre si estatisticamente pelo teste Tukey a 5% de significância.

Figura 3. Quantidade de Cr⁺⁶ (mg) adsorvida por grama de carvão ativado no equilíbrio (q_{eq}), 10 mg de CA, 100 mL de solução de Cr⁺⁶ 70 mg L⁻¹, agitação de 200 rpm, 4 h, 25°C, pH=6.

Para a ativação com CO₂, somente no tratamento com Corona os CAs de piaçava da Bahia obtiveram maiores adsorções em relação aos CAs de piaçava da Amazônia. Na ativação com vapor de H₂O, em todos os pré-tratamentos, os

CAs de piaçava da Amazônia adsorveram menos Cr^{+6} que os CAs de piaçava da Bahia. Na ativação com KOH, os CAs da piaçava da Bahia, nos tratamentos Corona e sem extrativos, adsorveram mais Cr^{+6} que os CAs de piaçava da Amazônia, porém, entre os CAs de fibras sem tratamentos (*in natura*), os obtidos de piaçava da Amazônia obtiveram maior adsorção de Cr^{+6} em relação aos obtidos de piaçava da Bahia.

Na adsorção do Cr^{+6} , os CAs obtidos de fibras de piaçava, com os diferentes pré-tratamentos e tipos de ativação, apresentaram grande diferenças de adsorção, isso pode ser uma evidência que os CAs apresentam química de superfície e pHs diferentes.

A faixa de pH ideal, para maximizar a capacidade de adsorção de cromo, está entre 6 e 7, isto está relacionado com a compensação entre o aumento de ionização do Cr^{+6} , favorecida por pH mais elevado e mais baixa competição com íons OH, favorecidas pelo menor pH (DI NATALE, et al., 2015). Assim, os grupos funcionais (ácido-base), presentes nas superfícies de cada carvão, também, podem influenciar na adsorção de Cr^{+6} . Liu et al. (2014) verificaram que, após o bloqueio dos grupos carboxílicos (-COOH) e hidroxílicos (-OH), a eficiência de remoção do Cr^{+6} e Cr total pelos carvões ativados aumentou, indicando a importância da atração eletrostática na remoção Cr^{+6} .

Yang, Yu e Chen (2015), estudando a adsorção de cromo (IV) com carvões ativados a partir de sementes, encontraram capacidade máxima de adsorção de 35 mg g^{-1} em solução com pH 3. A remoção do Cr^{+6} é influenciada de forma significativa pelo pH da solução e pela temperatura (BARKAT et al., 2009; DI NATALE et al., 2015; LIU et al., 2014).

Valores de adsorção descritos na literatura para diferentes adsorventes variam entre 3 e 170 mg g^{-1} conforme citado por Yang, Yu e Chen (2015). Portanto, os CAs obtidos pelas fibras de piaçava mostraram maior ou

equiparável capacidade de adsorção em relação a outros CAs encontrados na literatura.

3.1.4 Ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D)

Os valores médios de adsorção (q_{eq}) para o pesticida 2,4 D podem ser observados na Tabela 6, na qual é possível verificar as diferenças estatísticas entre os CAs para cada pré-tratamento e tipo de ativação para cada espécie de piaçava.

Tabela 6 - Valores médios e teste de comparação múltipla para as interações nos diferentes tratamentos e tipos de ativação para cada espécie de piaçava, na adsorção de 2,4 D pelos CAs

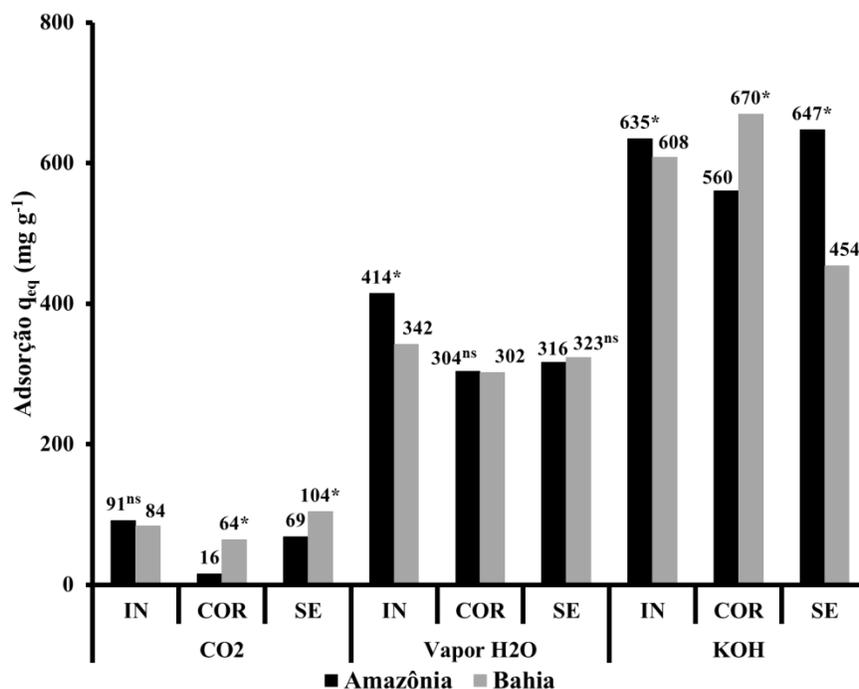
Carvões ativados (CA)	Piaçavas	Tratamentos	Ativação		
			CO ₂	Vapor H ₂ O	KOH
			Adsorção Q_{eq} (mg g ⁻¹)		
CA-PA-IN	Amazônia	<i>in natura</i>	91 a C	414 a B	635 b A
CA-PA-COR		Corona	16 c C	304 c B	560 c A
CA-PA-SE		Sem extrativos	69 b C	316 b B	647 a A
CA-PB-IN	Bahia	<i>in natura</i>	84 b C	342 a B	608 b A
CA-PB-COR		Corona	64 c C	302 c B	670 a A
CA-PB-SE		Sem extrativos	104 a C	323 b B	454 c A

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas, nas colunas, e maiúsculas, nas linhas, não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de significância.

Os carvões CA-PA-IN ativado com CO₂ e com vapor de H₂O obtiveram maiores valores médios de adsorção (q_{eq}) de 2,4 D em relação aos materiais pré-tratados. As ativações com vapor de H₂O e KOH mostraram-se mais efetivas na adsorção. O CA-PB-COR ativado com KOH, o CA-PB-IN ativado com vapor de H₂O e o CA-PB-SE ativado com CO₂ foram os CAs com maiores valores de

adsorção para a piaçava da Bahia, avaliando as colunas tratamentos dentro de cada tipo de ativação para a piaçava.

Entre os carvões ativados pelo processo físico, os ativados com vapor de H₂O foram melhores quando comparados com os ativados com CO₂, enquanto os ativados com KOH adsorveram mais que os ativados com CO₂ e H₂O para piaçava da Amazônia e da Bahia. A comparação dos valores de adsorção de 2,4 D, para os carvões ativados de PA e PB, para as diferentes ativações e pré-tratamentos, pode ser observada na Figura 4.



*Valores, dentro de cada grupo, diferem entre si estatisticamente pelo teste Tukey a 5% de significância.

^{ns} Valores, dentro de cada grupo, não diferem entre si estatisticamente pelo teste Tukey a 5% de significância.

Figura 4. Quantidade de 2,4 D (mg) adsorvida por grama de carvão ativado no equilíbrio (q_{eq}), 10 mg de CA, 100 mL de solução de 2,4 D 200 mg L⁻¹, agitação de 200 rpm, 8 h, 25°C. pelos diferentes carvões ativados, pH=6.

Na ativação com CO₂, não houve diferenças entre CA-PA-IN e CA-PB-IN, enquanto nos outros tratamentos os CAs de piaçava da Bahia foram melhores que os CAs de piaçava da Amazônia. Na ativação com vapor de H₂O somente para as fibras *in natura*, houve diferença estatística, sendo o CA-PA-IN melhor que CA-PB-IN na adsorção de 2,4 D. O CA-PB-COR adsorveu mais que o CA-PA-COR na ativação com KOH, para os CAs *in natura* e sem extrativos os obtidos de piaçava da Amazônia foram melhores em relação aos obtidos de piaçava da Bahia. O CA-PB-COR ativado com KOH foi o melhor adsorvente para 2,4 D (Tabela 5 e Figura 4).

O presente estudo demonstra que os CAs, preparados a partir de fibras de piaçavas com os diferentes pré-tratamentos e diferentes processos de ativação, podem ser usados como adsorvente para a remoção de 2,4-D a partir de soluções aquosas. Sendo os ativados com KOH os mais indicados, seguidos dos ativados com vapor de H₂O.

Hameed, Salman e Ahmad (2009) encontraram capacidade de adsorção em equilíbrio de (157,46 mg g⁻¹) para a concentração inicial de 200 mg L⁻¹ de 2,4-D, com carvões ativados oriundos de “*date stones*” e ativados quimicamente com KOH com uma razão de impregnação de 1:3 (Precursor:KOH, em peso). Njoku e Hameed (2011) prepararam carvões ativados a partir de espiga de milho por ativação química com H₃PO₄, razão de impregnação de 1:1 em massa e verificaram que capacidade de adsorção em equilíbrio foi de 173 mg g⁻¹ de 2,4-D, na concentração inicial de 200 mg L⁻¹ e em temperatura controlada de 30°C. Njoku et al. (2015), estudando a capacidade de adsorção em equilíbrio da solução 2,4 D, concentração inicial de 200 mg L⁻¹ e, em temperatura de 30°C, por carvões ativados obtidos de “*fruit bunch*” e ativados com H₃PO₄, razão de impregnação de 1:1 em massa, encontraram uma capacidade de adsorção em equilíbrio de 162 mg g⁻¹.

Os carvões ativados produzidos a partir de fibras de piaçava têm alta capacidade de adsorção para alguns compostos como: compostos orgânicos (azul de metileno, fenol e vermelho reativo) e íons metálicos (Cr^{+6} , Cu^{+2} e Zn^{+2}), na maioria das vezes melhor que o carvão ativado comercial (AVELAR et al., 2010).

Segundo Maneerung et al. (2016), a área superficial do carvão ativado aumenta, conforme a temperatura e o agente de ativação e o grau de grafitação dos CAs, preparados a partir de ativação com vapor de H_2O , é mais elevada que os preparados a partir da ativação com CO_2 , o que pode influenciar no processo de adsorção dos diferentes compostos.

A adsorção de azul de metileno, iodo e 2,4 D seguem a mesma tendência para os CAs, CO_2 <vapor de H_2O < KOH , exceto para a adsorção de Cr^{+6} , mostrando que o mecanismo de adsorção para esse composto é diferente.

3.2 Análise de componentes principais (PCA) dos resultados para cada tipo de ativação

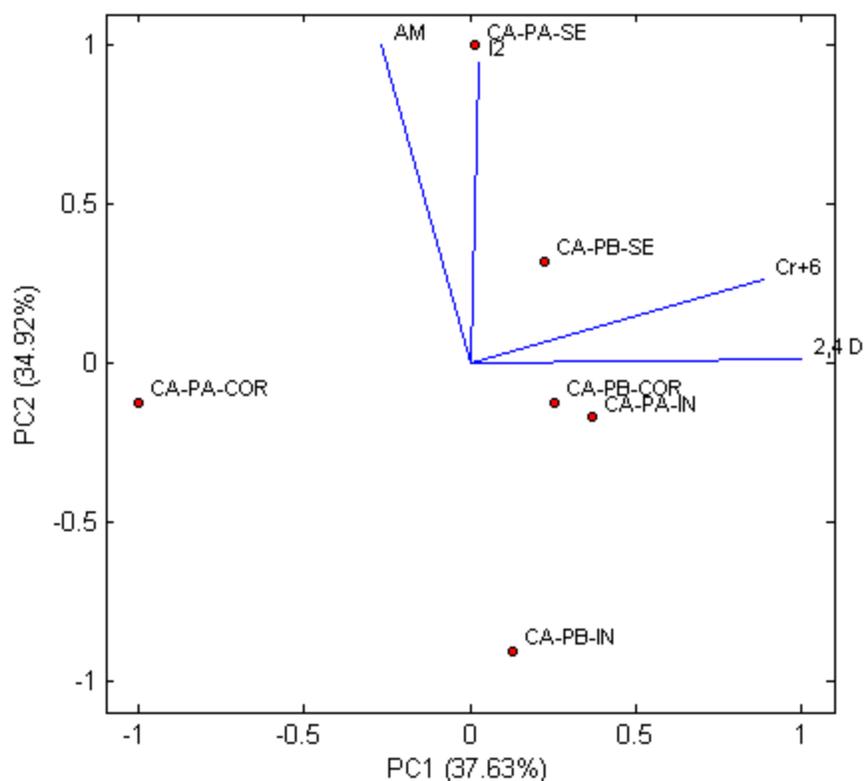
3.2.1 Ativação com CO_2

Na *PCA* dos dados obtidos para ativação com CO_2 foi possível descrever 72,55% da variância total usando 2 componentes principais (PC1 37,63% + PC2 34,92%) (Figura 5).

Os scores representam os tratamentos (pontos) e os pesos representam as variáveis (vetores). Os pontos próximos indicam que os tratamentos são similares e quanto maior o vetor maior a influência dos compostos para diferenciar os tratamentos.

Observa-se, na Figura 5, que o CA-PB-SE se diferencia pelo vetor da variável I_2 , o que indica, nesse caso, que obteve alta adsorção para este composto. O CA-PA-IN e o CA-PB-COR são distintos dos outros CAs pelo fato

de terem menores valores de adsorção de para 2,4 D, isto pode ser confirmado observando a (Tabela 5).

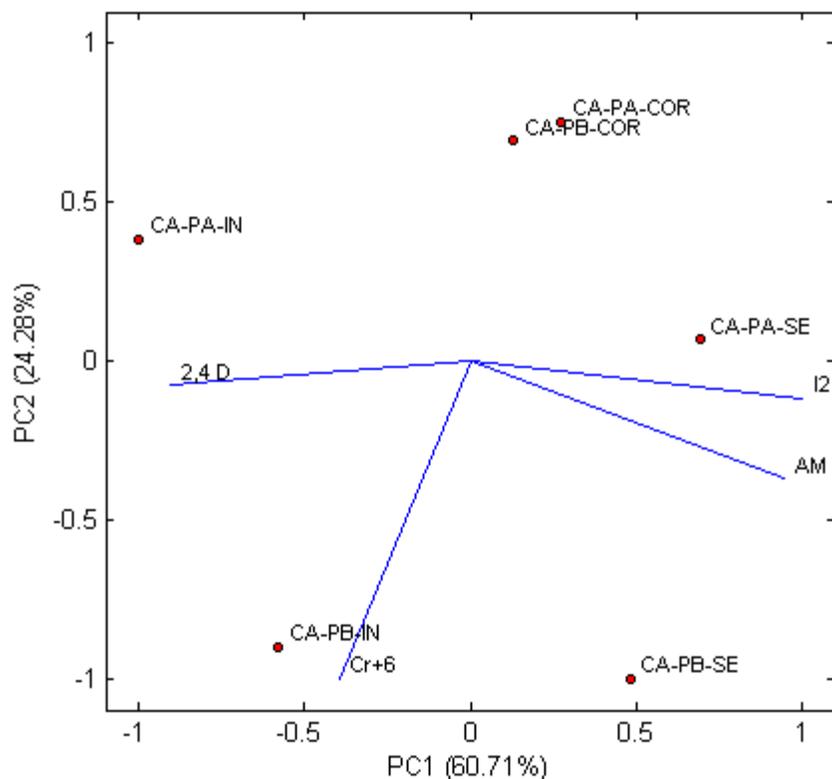


CA: Carvão Ativado; PA: Piaçava Amazônia; PB: Piaçava da Bahia; IN: *in natura*; COR: Corona; SE: sem extrativos.
AM: Azul de metileno; Cr⁺⁶: Cromo (VI); 2,4 D; ácido 2,4 diclorofenoxiacético; I₂: Índice de iodo.

Figura 5. PCA dos carvões ativados com CO₂.

3.2.2 Ativação com vapor H₂O

Na PCA dos dados obtidos para ativação com H₂O, foi possível descrever 84,99% da variância total, usando 2 componentes principais (PC1 60,71% + PC2 24,28%) (Figura 6).



CA: Carvão Ativado; PA: Piaçava Amazônia; PB: Piaçava da Bahia; IN: *in natura*; COR: Corona; SE: sem extrativos.

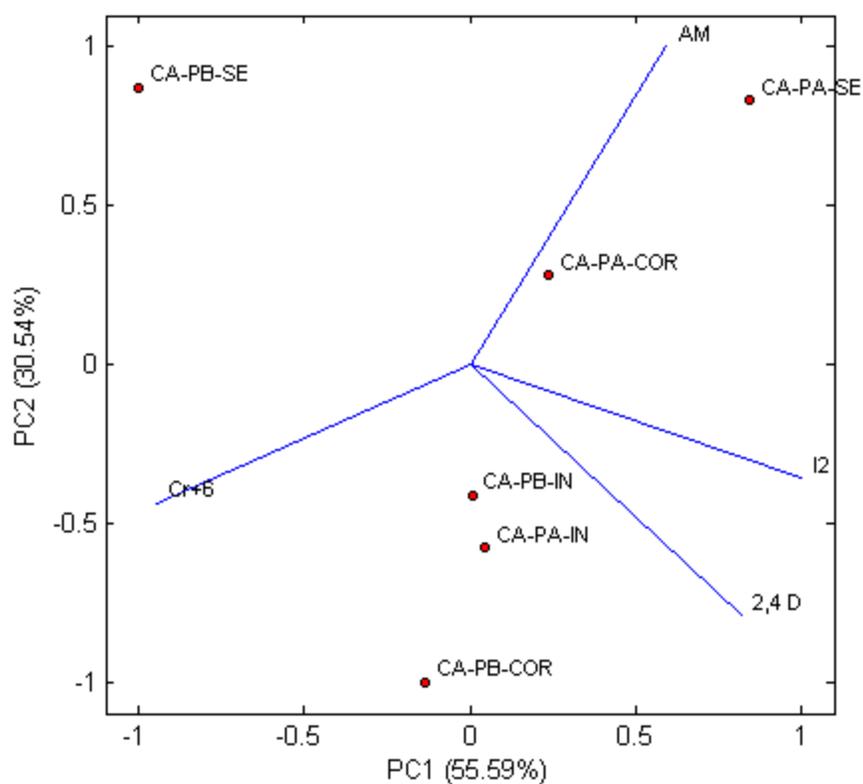
AM: Azul de metileno; Cr⁺⁶: Cromo (IV); 2,4 D; ácido 2,4 diclorofenoxiacético; I₂: Índice de iodo.

Figura 6. PCA dos carvões ativados com H₂O.

Observa-se que os CAs com os tratamentos Coronas são parecidos e apresentam menores valores para todas as variáveis, independente das espécies. O CA-PA-IN diferencia-se pelo fato de ter melhor adsorção de 2,4 D em relação aos outros CAs; o CA-PB-IN obteve maior adsorção de Cr⁺⁶; CA-PB-SE obteve maior adsorção de azul de metileno; e o CA-PA-SE se diferenciou por apresentar alto índice de iodo dentro da ativação com vapor de H₂O.

3.2.3 Ativação com KOH

Na PCA dos dados obtidos para ativação com KOH foi possível descrever 86,13 % da variância total usando 2 componentes principais (PC1 55,59% + PC2 30,54%) (Figura, 7).



CA: Carvão Ativado; PA: Piaçava Amazônia; PB: Piaçava da Bahia; IN: *in natura*; COR: Corona; SE: sem extrativos.

AM: Azul de metileno; Cr⁺⁶: Cromo (VI); 2,4 D; ácido 2,4 diclorofenoxiacético; I₂: Índice de iodo.

Figura 7. PCA dos carvões ativados com KOH.

Os tratamentos CA-PA-IN, CA-PB-IN e CA-PB-COR estão agrupados, isto pelo fato destes tratamentos serem influenciados pelas variáveis de 2,4 D e

Cr⁺⁶; O CA-PA-COR caracterizou-se por apresentar maior índice de iodo dentro da ativação com vapor KOH; o CA-PA-SE apresentou maiores valores de adsorção para azul de metileno; e o CA-PB-SE se diferencia, principalmente, por ter menor adsorção de 2,4 D.

4 CONCLUSÃO

Os carvões ativados foram preparados a partir de fibras de piaçava da Amazônia e da Bahia por ativação física (CO_2 e vapor H_2O) e química com KOH mostrando potencial para utilização como adsorventes.

Verificou-se que o tipo de fibra, pré-tratamentos das fibras e o tipo de ativação influenciam no processo de adsorção dos compostos pelos CAs. Foi evidenciado que os carvões ativados com KOH apresentaram melhores adsorções, na maioria dos testes realizados, exceto para adsorção Cr^{+6} . Entre os carvões ativados fisicamente, os ativados com vapor de H_2O apresentaram maiores adsorções em relação aos ativados com CO_2 para a maioria dos compostos.

Os CAs produzidos com fibras sem extrativos tendem a apresentar maior capacidade de adsorção. Os CAs de piaçava da Amazônia apresentaram melhores capacidades de adsorção para azul de metileno em relação aos produzidos com piaçava da Bahia. Os CAs de piaçava da Bahia apresentaram, em geral, maiores valores de adsorção para o cromo que o da Amazônia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (RH-Doutorado - 005/2012), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Process n. BEX 14459/13-2), ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq – Processo n. 201900/2014-9), Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro. Agradecem, também, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência da Madeira e Tecnologia da Universidade Federal de Lavras - UFLA, Brasil, à Biomass, Wood, Energy, Bioproducts Research Unit do Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement – CIRAD, França e à Université Cadi Ayyad – UCA – Marrocos.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M. J. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 4, n. 1, p. 89-99, Mar. 2016.
- AVELAR, F. F. et al. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 101, n. 12, p. 4639–4645, June 2010.
- BARKAT, M. et al. Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions. **Chemical Engineering and Processing: process intensification**, Lausanne, v. 48, n. 1, p. 38-47, Jan. 2009.
- CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 481-487, mar./abr. 2007.
- DABIOCH, M. et al. A study on adsorption of metals by activated carbon in a large-scale (municipal) process of surface water purification. **Central European Journal Chemistry**, Warsaw, v. 11, n. 5, p. 742-753, May 2013.
- DI NATALE, F. et al. Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 281, n. 8, p. 47-55, Jan. 2015.
- HAMEED, B. H.; SALMAN, J. M.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 163, n. 1, p. 121-126, Apr. 2009.
- HUANG, L. et al. Study on mechanism and influential factors of the adsorption properties and regeneration of activated carbon fiber felt (ACFF) for Cr (VI) under electrochemical environment. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 45, n. 6, p. 2986-2994, Nov. 2014.
- ITODO, A. U. et al. Application of methylene blue and iodine adsorption in the measurement of specific surface area by four acid and salt treated activated carbons. **New York Science Journal**, New York, v. 3, n. 5, p. 25-33, May 2010.

KÖSEOĞLU, E.; AKMIL-BAŞAR, C. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. **Advanced Powder Technology**, Amsterdam, v. 26, n. 3, p. 811–818, May 2015.

LIU, H. et al. Enhancement of Cr (VI) removal by modifying activated carbon developed from *Zizania caduciflora* with tartaric acid during phosphoric acid activation. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 246, n. 15, p. 168–174, 2014.

LIU, W. et al. Preparation and evaluation of activated carbon-based iron-containing adsorbents for enhanced Cr(VI) removal: mechanism study. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 189/190, n. 1, p. 295–302, May 2012.

MANEERUNG, T. et al. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 200, p. 350–359, Jan. 2016.

MATOS, G. D. et al. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 6, p. 38-50, ago./set. 2003.

NABAIS, J. M. V. et al. Production of activated carbons from almond shell. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 92, n. 2, p. 234-240, Feb. 2011.

NAM, S. W. et al. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 270, p. 144-152, Apr. 2014.

NJOKU, V. O. et al. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H_3PO_4 activated langsat empty fruit bunch. **Journal of Environmental Management**, London, v. 154, p. 138-144, May 2015.

NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H_3PO_4 for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 173, n. 2, p. 391-399, Dec. 2011.

NUNES, C. A. **Abordagem quimiométrica da oxidação de glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado**. 2011. 103 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

NUNES, C. A. et al. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, n. 11, p. 2003-2010, Nov. 2012.

OVA, D.; OVEZ, B. 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions via adsorption in the presence of biological contamination. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 1, n. 4, p. 813-821, Dec. 2013.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R**: language and environment for statistical computing. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2008. Disponível em: <<http://www.R-project.org>>. Acesso em: 14 jan. 2015.

REZA, R. A.; AHMARUZZAMAN, M. Comparative study of waste derived adsorbents for sequestering methylene blue from aquatic environment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 3, n. 1, p. 395-404, Mar. 2015.

TANG, L. et al. Rapid adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by iron oxide nanoparticles-doped carboxylic ordered mesoporous carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 445, p. 1-8, May 2015.

XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Adsorption of the herbicide 2, 4-D on organo-palygorskite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 49, n. 3, p. 255-261, July 2010.

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

CONCLUSÃO GERAL

As fibras piaçavas apresentaram potencial para serem utilizadas como precursores na produção de carvões ativados. Os pré-tratamentos nas fibras antes do processo de ativação alteraram as propriedades dos carvões ativados. A remoção dos extrativos das fibras foi o pré-tratamento que proporcionou carvões ativados com melhores propriedades. De um modo geral, os CAs obtidos de piaçava da Amazônia tenderam a apresentar propriedades melhores que o CAs de piaçava da Bahia. Observou-se, com os testes realizados, que as fibras ativadas pelo processo químico foram mais eficazes na adsorção em relação aos obtidos pelo processo físico.

Estudos devem ser realizados visando a outras formas de pré-tratamentos no material precursor, aperfeiçoamento e modificação de parâmetros nas técnicas de pré-tratamentos e otimização das variáveis no processo de ativação para produção de carvões ativados eficientes e economicamente viáveis.