

**UTILIZAÇÃO DA SERRAGEM DE *Eucalyptus*
sp. NA PREPARAÇÃO DE CARVÕES
ATIVADOS**

GABRIELA MARTUCCI DO COUTO

2009

GABRIELA MARTUCCI DO COUTO

**UTILIZAÇÃO DA SERRAGEM DE *Eucalyptus* sp. NA PREPARAÇÃO
DE CARVÕES ATIVADOS**

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

Orientadora

Profa. Dra. Maria Lúcia Bianchi

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2009

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

Couto, Gabriela Martucci do.

Utilização da serragem de *Eucalyptus* sp. na preparação de carvões ativados / Gabriela Martucci do Couto. – Lavras: UFLA, 2009.

89 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2009.

Orientadora: Maria Lúcia Bianchi.

Bibliografia.

1. Carvão ativado. 2. Resíduo. 3. Adsorção. 4. Contaminantes. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 662.93

GABRIELA MARTUCCI DO COUTO

**UTILIZAÇÃO DA SERRAGEM DE *Eucalyptus* sp. NA PREPARAÇÃO
DE CARVÕES ATIVADOS**

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

APROVADA em 9 de outubro de 2009

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho

UFLA

Prof. Dr. Alfredo Napoli

CIRAD

Profa. Dra. Maria Lúcia Bianchi
UFLA
(Orientadora)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

A minha família, em especial aos meus pais, Pedro e Maria.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

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

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade de realização deste trabalho. Ao Departamento de Química, pela utilização do laboratório.

À CAPES, pelo financiamento do trabalho.

A minha orientadora, Maria Lúcia Bianchi, pela grande amizade e carinho, além da dedicação e orientação conferidas ao longo desse tempo.

Aos meus pais, Pedro e Maria José e ao meu irmão Pedro, agradeço por toda dedicação, paciência, carinho, amor em todos esses anos e, também, pela valorização que deram a minha formação e educação.

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

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

Ao Ney, por todos os momentos felizes, pelo apoio e incentivo, além de todo amor e carinho.

Aos professores do programa de Ciência e Tecnologia da Madeira, pelos ensinamentos.

Aos professores Paulo Trugilho e Alfredo Napoli, que muito enriqueceram este trabalho.

Aos colegas de laboratório da Química, em especial à Anelise, que muito me ajudaram, obrigada pela agradável convivência. Foi muito bom ter conhecido e convivido com vocês!

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

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

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

Meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 Eucalipto.....	3
2.2 Resíduos de madeira.....	4
2.3 Carvão Ativado.....	5
2.3.1 Histórico do carvão ativado.....	7
2.3.2 Material precursor.....	9
2.3.3 Produção de carvão ativado.....	10
2.3.3.1 Ativação física.....	10
2.3.3.2 Ativação química.....	11
2.3.4 Propriedades físico-químicas do carvão ativado.....	12
2.3.4.1 Porosidade.....	12
2.3.4.2 Área superficial.....	14
2.3.4.3 Química de superfície.....	15
2.4 Processo de adsorção.....	16
2.4.1 Isoterma de adsorção.....	17
2.4.2 Modelo de Langmuir.....	19
2.4.3 Modelo de Freundlich.....	19
2.4.4 Equação BET.....	19
2.5 Contaminantes em efluentes aquáticos.....	20

2.5.1 Fenol.....	21
2.5.2 Azul de metileno.....	22
2.5.3 Cromo.....	24
2.6 Bio-óleo.....	25
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	27
3.1 Obtenção do material precursor (serragem de eucalipto).....	27
3.2 Caracterização química da serragem de eucalipto.....	27
3.2.1 Determinação de extrativos em álcool tolueno.....	27
3.2.2 Determinação do teor de holocelulose.....	27
3.2.3 Determinação do teor de celulose.....	28
3.2.4 Determinação do teor de hemiceluloses.....	28
3.2.5 Determinação do teor de lignina (Klason).....	28
3.2.6 Determinação do teor de cinzas.....	28
3.3 Preparação dos carvões ativados.....	28
3.3.1 Ativação física com CO ₂ (CA_CO ₂).....	29
3.3.2 Ativação química com K ₂ CO ₃ (CA_K ₂ CO ₃).....	29
3.4 Caracterização dos carvões ativados.....	30
3.4.1 Análise elementar (CHNS).....	30
3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	30
3.4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	31
3.4.4 Difratometria de raios X (XRD).....	31
3.4.5 Área superficial BET (S _{BET}).....	31
3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	31
3.4.7 Cinética de adsorção.....	32
3.4.8 Isotermas de adsorção.....	32
3.4.8.1 Modelo de Langmuir.....	33
3.4.8.2 Modelo de Freundlich.....	33
3.5 Caracterização do bio-óleo.....	34

3.5.1 Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-MS).....	34
3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1 Caracterização da serragem de eucalipto.....	36
4.2 Análise elementar (CHNS).....	37
4.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	38
4.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	43
4.5 Raio X.....	45
4.6 Área superficial BET (S_{BET}).....	46
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
4.8 Cinética de adsorção.....	53
4.8.1 Azul de metileno.....	53
4.8.2 Fenol.....	55
4.8.3 Cr^{+6}	56
4.9 Isotermas de adsorção.....	58
4.9.1 Azul de metileno.....	58
4.9.2 Fenol.....	61
4.9.3 Cr^{+6}	65
4.10 Caracterização do efluente liberado (bio-óleo).....	66
4.10.1 Cromatograma a gás acoplado à espectrometria de massas (CG-MS)....	66
4.10.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	69
5 CONCLUSÕES.....	71
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
CA	Carvão ativado
CA_C	Carvão ativado comercial
CA_CO ₂	Carvão ativado com dióxido de carbono
C _{eq}	Concentração do adsorvato no equilíbrio
CA_K ₂ CO ₃	Carvão ativado com carbonato de potássio
CHNS	Análise elementar: carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre
DFT	Density Functional Theory
DTG	Derivada da termogravimetria
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
K _F	Constante de Freundlich
K _L	Constante de equilíbrio de Langmuir
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
P/P ₀	Pressão relativa
q _{eq}	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q _m	Capacidade máxima de adsorção obtida do modelo de Langmuir
S _{BET}	Área superficial obtida pelo método de Brunnauer, Emmett e Teller (m ² g ⁻¹)
TD	Temperatura de degradação (°C)

TG	Termogravimetria
V	Volume de adsorbato (L)
XRD	Difratometria de raios-X (DRX)
1/n	Intensidade de sorção obtida do modelo de Freundlich
λ	Comprimento de onda (nm)

LISTA DE FIGURAS

		Página
FIGURA 1	Representação esquemática da estrutura do carvão ativado.....	6
FIGURA 2	Balança comercial de carvão ativado no Brasil.....	8
FIGURA 3	Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.....	13
FIGURA 4	Principais funções orgânicas oxigenadas presentes na superfície dos carvões ativados.....	16
FIGURA 5	Isotermas pela classificação BET.....	18
FIGURA 6	Representação estrutural do fenol.....	21
FIGURA 7	Estrutura do corante azul de metileno.....	23
FIGURA 8	Esquema representativo da produção de CA por ativação química.....	30
FIGURA 9	Curvas de TG da serragem de eucalipto e dos carvões ativados, em atmosfera de nitrogênio	39
FIGURA 10	Espectro FTIR da serragem de eucalipto e dos carvões ativados.....	43
FIGURA 11	Difratograma de raios X para os carvões ativados com CO ₂ e com K ₂ CO ₃	45
FIGURA 12	Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K, para os carvões CA_CO ₂ e CA_K ₂ CO ₃	46
FIGURA 13	Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K, para o carvão comercial, CA_C.....	47

FIGURA 14	Distribuição de tamanho de poros do CA_CO ₂	48
FIGURA 15	Distribuição de tamanho de poros do CA_K ₂ CO ₃	49
FIGURA 16	Distribuição de tamanho de poros do CA_C.....	49
FIGURA 17	Micrografia da serragem de eucalipto.....	51
FIGURA 18	Micrografia do carvão ativado fisicamente com CO ₂	51
FIGURA 19	Micrografia do carvão ativado quimicamente com K ₂ CO ₃	52
FIGURA 20	Cinética de adsorção do azul de metileno 50 mg L ⁻¹ (10 mg de CA; 10 mL de solução).....	53
FIGURA 21	Cinética de adsorção do fenol 50 mg L ⁻¹ (10 mg de CA; 10 mL de solução).....	55
FIGURA 22	Cinética de adsorção do Cr ⁺⁶ 50 mg L ⁻¹ (10 mg de CA; 10 mL de solução).....	57
FIGURA 23	Isotermas de adsorção de azul de metileno (10 mg de carvão ativado; 10 mL de solução; temperatura ambiente).....	59
FIGURA 24	Isotermas de adsorção de fenol (10 mg de carvão ativado; 10 mL de solução; temperatura ambiente).....	62
FIGURA 25	Isotermas de adsorção de Cr ⁺⁶ (10 mg de carvão ativado; 10 mL de solução; temperatura ambiente).....	65
FIGURA 26	Cromatograma de CG-MS do efluente do eucalipto.....	66
FIGURA 27	Espectro FTIR do efluente do eucalipto (bio-óleo).....	69

LISTA DE TABELAS

		Página
TABELA 1	Classificação dos poros de acordo com o diâmetro.....	13
TABELA 2	Condições cromatográficas.....	35
TABELA 3	Análise química da serragem de <i>Eucalyptus</i> sp.	36
TABELA 4	Análise elementar da serragem de eucalipto e dos carvões ativados.....	37
TABELA 5	Resultados da análise termogravimétrica.....	42
TABELA 6	Parâmetros de Langmuir para adsorção de azul de metileno nos carvões ativados.....	60
TABELA 7	Parâmetros de Freundlich para adsorção de fenol nos carvões ativados CA_C e CA_K ₂ CO ₃	63
TABELA 8	Parâmetros de Langmuir para adsorção de fenol no carvão ativado CA_CO ₂	63
TABELA 9	Alguns compostos identificados na análise de cromatografia a gás.....	67

RESUMO

COUTO, Gabriela Martucci. **Utilização da serragem de *Eucalyptus* sp. na preparação de carvões ativados.** 2009. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras¹.

O objetivo do presente trabalho foi utilizar as serragens de eucaliptos, resíduos da indústria madeireira, como material precursor na preparação de carvões ativados (CA) e testá-los como adsorventes de compostos orgânicos e íons metálicos. Inicialmente o material precursor foi caracterizado através de análises químicas relativas ao teor de celulose, lignina, hemiceluloses, cinzas e extrativos, bem como algumas análises instrumentais como análise elementar (CHNS-O), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram preparados carvões ativados fisicamente com dióxido de carbono (CA_CO₂) e quimicamente com carbonato de potássio (CA_K₂CO₃). Os materiais obtidos foram caracterizados por CHNS-O, TGA, FTIR, difratometria de raios X (XRD), adsorção/dessorção de N₂ para cálculo da área BET (área superficial) e MEV. Os carvões preparados também foram testados quanto à capacidade de adsorção de contaminantes em meio aquoso como azul de metileno (AM), fenol e íons Cr⁺⁶. Durante a carbonização do CA_CO₂, o efluente da pirólise da serragem de eucalipto (bio-óleo) foi recolhido e caracterizado por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG-MS) e por FTIR. Pela análise de CHNS-O, verificou-se o aumento dos teores de carbono e a diminuição dos teores de oxigênio e hidrogênio, após a pirólise e a ativação do carvão de eucalipto. Pela análise de TGA, observou-se a maior estabilidade térmica dos carvões ativados em relação à serragem. As análises de FTIR confirmaram a carbonização dos materiais. Os difratogramas de raios X apresentaram-se típicos de materiais amorfos. Os carvões ativados produzidos apresentam natureza predominantemente microporosa e o CA_K₂CO₃ apresentou maior área superficial que o CA_CO₂. De acordo com as micrografias obtidas observou-se que os carvões ativados apresentaram maior volume de poros que a serragem de eucalipto. O CA_K₂CO₃ foi mais efetivo na adsorção de AM e de fenol se comparado ao CA_CO₂. A adsorção de Cr⁺⁶ não foi efetiva para nenhum dos carvões ativados produzidos. A análise do bio-óleo por FTIR demonstra a presença de uma gama de compostos oxigenados, confirmados pela análise de CG-MS.

¹ Comitê Orientador: Maria Lúcia Bianchi - UFLA (Orientadora); Mário César Guerreiro - UFLA (Co-orientador)

ABSTRACT

COUTO, Gabriela Martucci. **Utilization of sawdust of *Eucalyptus* sp. for activated carbons preparation.** 2009. 89p. Dissertation (Master's degree in Ciência e Tecnologia da Madeira) – Federal University of Lavras, Lavras¹.

The aim of this study was to use the eucalyptus sawdust, waste timber industry, in the preparation of activated carbons (AC) and test them as adsorbents of organic compounds and metal ions. Initially, the *Eucalyptus* sp sawdust was characterized by chemical analysis like cellulose, lignin, hemicelluloses, ash and extractives content as well as some instrumental analysis like elementary analysis (CHNS-O), thermogravimetric analysis (TGA) infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electronic microscopy (SEM). The activated carbons were prepared by physical activation with carbon dioxide (AC_CO₂) and by chemical activation with potassium carbonate (AC_K₂CO₃). The materials were characterized by CHNS-O, TGA, FTIR, XRD, adsorption/desorption for calculate the BET surface area and SEM. The resulting activated carbons were also tested for their ability of adsorption of contaminants in water and methylene blue (MB), phenol and Cr⁺⁶. During the carbonization of AC_CO₂, the effluent from the pyrolysis of sawdust (bio-oil) was collected and characterized by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and FTIR. After pyrolysis and activation of charcoal, the analysis of CHNS-O showed an increase in carbon content and decrease in levels of oxygen and hydrogen. In the analysis of TGA, we observed higher thermal stability of activated carbons in relation to the sawdust. The FTIR analysis confirmed the carbonization of the materials. The X-ray diffraction showed typical amorphous materials. The ACs produced in this work are predominantly microporous and AC_K₂CO₃ showed higher surface area than AC_CO₂. The micrographs obtained showed that the activated carbons had higher pore volume than the sawdust. The AC_K₂CO₃ was more effective in adsorption of phenol and MB compared to AC_CO₂. The adsorption of Cr⁺⁶ was not effective for any of the activated carbons produced. The analysis of bio-oil by FTIR shows the presence of a range oxygenated compounds, confirmed by analysis of GC-MS.

¹Guidance committee: Maria Lúcia Bianchi (Major Professor); Mário César Guerreiro – UFLA (Co-adviser).

1 INTRODUÇÃO

Dados do setor florestal madeireiro nos mostram que, infelizmente, a madeira não é devidamente aproveitada, já que muitas vezes o rendimento máximo no desdobro encontra-se inferior a 50%, gerando resíduos que causam sérios impactos ambientais quando descartados de maneira inadequada (Vieira, 2006).

Os aspectos normativos para a gestão ambiental numa sociedade globalizada incentivam a minimização e a não geração de resíduos. Assim, a reutilização e a reciclagem, bem como a recuperação de matéria e energia agregadas aos resíduos podem trazer benefícios ambientais e econômicos (Schneider, 2003).

Uma das possibilidades de utilização desses resíduos é na fabricação de carvão ativado, que possui alta capacidade de adsorção, possibilitando sua utilização na recuperação de produtos químicos, remoção de compostos orgânicos e metais, remoção de contaminantes presentes em meio aquoso, em processos de purificação, desodorização do ar, tratamento d'água, refino do açúcar, como suporte de catalisadores e outros (Schetino et al., 2007).

O carvão ativado é o nome comercial de um grupo de carvões que se caracterizam por ter uma estrutura porosa e uma superfície interna elevada. São materiais carbonáceos porosos que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente (Claudino, 2003). Os carvões ativados têm se destacado no emprego de processos de remediação de áreas contaminadas, pois, além da sua elevada área superficial, possuem também diversos grupos funcionais superficiais com afinidades para vários adsorvatos.

A produção de carvão ativado no Brasil mostra-se insuficiente frente às suas reais necessidades, tendo que importar o produto já que ele possui enormes mercados consumidores, abrangendo desde as empresas de abastecimento de água potável à população, empresas de fármacos até as de transporte de gases, entre outras, com inúmeras formas de utilização (Borges et al., 2003).

Nesse contexto, o presente trabalho foi realizado com o objetivo geral de preparar e caracterizar carvões ativados produzidos a partir de serragens de eucaliptos provenientes de serrarias. Os objetivos específicos foram: preparar carvão ativado fisicamente com CO_2 e carvão ativado quimicamente com K_2CO_3 ; testar os carvões ativados preparados como adsorventes de compostos orgânicos e íons metálicos (azul de metileno, fenol e Cr^{+6}) e comparar os carvões ativados produzidos com um carvão ativado comercial.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Eucalipto

O eucalipto foi introduzido no Brasil, em 1904 com o objetivo de suprir as necessidades de lenha, postes e dormentes das estradas de ferro, na região Sudeste. Na década de 50, passou a ser usado como matéria prima no abastecimento das fábricas de papel e celulose. Apresenta-se como uma espécie vegetal de rápido crescimento e adaptada para as situações edafo-bioclimáticas brasileira. Teve um crescimento expressivo durante o período dos incentivos fiscais, nas décadas de 60, 70 e perdurou até meados dos anos 80. Esse período foi considerado um marco na silvicultura brasileira devido aos efeitos positivos que gerou no setor (Embrapa, 2003).

O gênero *Eucalyptus* se apresenta como um dos mais importantes para produção de madeira em árvores de rápido crescimento, não só pela capacidade produtiva e adaptabilidade a diversos ambientes de clima e solo, mas também pela grande diversidade de espécies, tornando possível atender aos requisitos tecnológicos dos mais diferentes segmentos de produção industrial. Nenhuma outra espécie florestal conseguiu reunir tantas vantagens e, por isso, é um dos gêneros mais plantados no mundo, fazendo parte da economia de mais de cem países (Oliveira et al., 2008).

Segundo dados da Sociedade Brasileira de Silvicultura (2009), há no Brasil 6,5 milhões de hectares de florestas plantadas e, desse total, 4,26 milhões de hectares são plantados com eucalipto.

Porém, a partir do desenvolvimento de técnicas para utilização da madeira de eucalipto para uso sólido, verificaram-se problemas tecnológicos inerentes a esta matéria-prima que causam desperdício no seu processamento e embora as técnicas estejam mais adequadas que há algumas décadas, o

desperdício na indústria madeireira dessa e de outras espécies ainda é considerável (Vieira, 2006).

2.2 Resíduos de madeira

Resíduo é qualquer material considerado inútil, supérfluo, e/ou sem valor, gerado pela atividade humana, e a qual precisa ser eliminada. É qualquer material cujo proprietário elimina, deseja eliminar ou necessita eliminar (Oliveira et al., 2008).

Segundo Lima & Silva (2005) todo processo de transformação da madeira gera resíduos, em menor ou maior quantidade, sendo que somente 40 a 60% do volume total de uma tora são aproveitados. Estes resíduos industriais podem ser classificados em três tipos: i) serragem, que é um resíduo encontrado na maioria das indústrias de madeira e é gerado principalmente pelo processo de usinagem com serras; ii) cepilho, que é um resíduo encontrado geralmente em indústrias beneficiadoras da madeira como, por exemplo, a indústria de móveis, gerado pelo processamento em plainas; iii) lenha, que engloba os resíduos maiores como aparas, refilos, casca, roletes entre outros e também pode ser encontrada em todas as indústrias de madeira.

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

A produção de madeira serrada no Brasil consome em torno de 33,5 milhões de metros cúbicos em toras, gerando aproximadamente metade desse volume em resíduos que são descartados ou reciclados apenas parcialmente (Wander, 2001).

Estima-se que uma serraria de porte médio destinada a produzir 2.000 metros cúbicos de madeira serrada de eucalipto por mês gera, aproximadamente, 78 toneladas de serragem e 132 toneladas de casca (Wander, 2001).

A produção de serragens nas serrarias é de grande importância tendo em vista o custo de estocagem. Embora possa ser utilizada para fins como forragem em granjas, queima para produção de energia, produção de briquetes e para compostagem, o volume residual ofertado é consideravelmente superior ao volume demandado (Oliveira et al., 2008).

2.3 Carvão Ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo de estrutura porosa e apresenta uma pequena quantidade de heteroátomos, principalmente oxigênio, ligado aos átomos de carbono. É caracterizado por possuir uma elevada área superficial específica e porosidade altamente desenvolvida, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto em fase líquida como gasosa (Gorgulho et al., 2008).

A estrutura do carvão ativado é basicamente constituída por uma base grafítica em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais (Snoeyink et al., 1967). Segundo Rodríguez-Reinoso (1998) a estrutura de um carvão ativado pode ser visualizada como faixas de compostos aromáticos, ligadas entre si, assemelhando-se a uma mistura de “raspas de madeira” com espaços vazios de dimensões variáveis entre as camadas constituindo os poros (Figura 1).



FIGURA 1 Representação esquemática da estrutura do carvão ativado (Adaptado de Rodríguez-Reinoso, 1998).

O carvão ativado é largamente utilizado como adsorvente tanto na fase líquida como na fase gasosa (Yang, 2003), e seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície.

Carvões ativados são classificados em três tipos: granular, fibroso e pó, de acordo com o tamanho e a forma dos poros e cada tipo tem uma aplicação específica (Srinivasakannan & Abu Bakar, 2004). O carvão ativado tem sido usado como sorvente para muitas finalidades. Tem-se verificado muitas aplicações na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos de soluções bem como em processos de purificação de gás. Alguns trabalhos relatados na literatura são: remoção de metsulfuron (herbicida orgânico sintético) de soluções aquosas (Kim et al., 2001), remoção de surfactantes (ácido octanóico e ácido dodecanóico) de córregos decorrentes de indústrias (Kim et al., 2005), adsorção de íons metais pesados (Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ca^{+2} , Pb^{+2} e Hg^{+2}) de soluções aquosas (Xiao and Thomas, 2005), e adsorção de compostos orgânicos voláteis como cloropentafluoroetano (CFC-115) (Moon et al., 1998), 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (CFC-113) (Kim et al., 2002) e diclorometano (Kim et al., 2002) de resíduos gasosos.

2.3.1 Histórico do carvão ativado

A primeira aplicação do carvão ativado no setor industrial ocorreu na Inglaterra em 1794, quando foi usado como agente de descoloração na indústria de produção de açúcar. Este evento marcou o início dos estudos do carvão ativado utilizado em fases líquidas. A primeira aplicação em grande escala em fases gasosas ocorreu em meados do século dezenove quando, em 1854, o prefeito de Londres ordenou a instalação de filtros de carvão vegetal em todos os sistemas de ventilação dos esgotos para eliminar os odores desagradáveis e em 1872 máscaras gasosas com filtros de carvão foram usadas em indústrias químicas para impedir a inalação de vapores de mercúrio (Bandosz, 2006).

O termo adsorção foi utilizado pela primeira vez em 1881 por Kayser para descrever a captação de gases por carvões. Na mesma época, R. von Ostrejko descobriu os carvões ativados como são conhecidos atualmente e em 1901 patenteou dois diferentes métodos de produção, que hoje são a base dos processos de ativação física e ativação química utilizados industrialmente (Castro, 2009). A primeira Guerra Mundial estimulou o desenvolvimento tanto da produção quanto da aplicação do carvão ativado, que foi usado para melhorar a qualidade de máscaras para proteção contra gases venenosos.

Atualmente, os carvões ativados têm sido usados em tratamentos como purificação, desintoxicação, desodorização, filtração, descoloração, desclorificação, remoção ou modificação de sabor e concentração de uma infinidade de materiais e substâncias líquidas e gasosas (Coutinho et al., 2000). Essas aplicações fazem do carvão ativado um produto de grande interesse para muitos setores econômicos em diversas áreas, como: alimentícia, farmacêutica, química, petrolífera, nuclear, automobilística, mineração, no tratamento de água potável, água industrial e do ar atmosférico (Mussatto & Roberto, 2004).

Os principais precursores do carvão ativado produzidos em escala comercial são as madeiras de pinus e de eucalipto e o endocarpo do

coco-da-baía. As madeiras de pinus e de eucalipto também são muito utilizadas na produção de papel e celulose. Com isto, o Brasil se encontra, atualmente, em falta de matéria-prima para produção de carvão ativado, tendo que importar este produto.

Embora o carvão ativado venha desempenhando um papel muito importante, nas mais diversas áreas do Brasil, este possui uma produção inferior à crescente demanda desse insumo, como pode ser observado na Figura 2. Assim, os estudos na preparação de carvão ativado produzidos a partir de resíduos agro florestais podem nos trazer, além de benefícios ambientais, soluções na busca por matéria-prima mais barata e abundante.

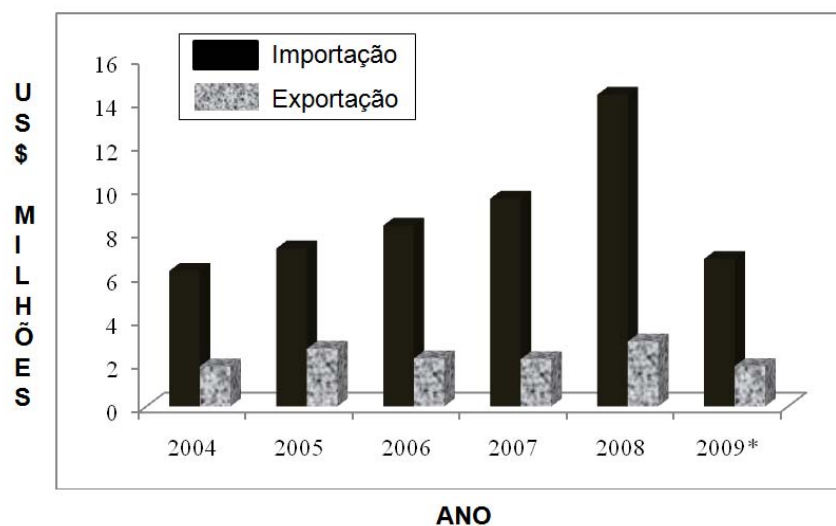


FIGURA 2 Balança comercial de carvão ativado no Brasil.

Fonte: MDIC, *Aliceweb*. (2009* = valores referentes somente ao período de janeiro a junho de 2009).

2.3.2 Material precursor

O carvão ativado pode ser produzido, teoricamente, de qualquer material carbonáceo rico em carbono (Juan & Ke-Qiang, 2009). Entretanto, algumas características devem ser levadas em consideração na escolha do material precursor como: o precursor deve apresentar alto teor de carbono e baixo teor de matéria inorgânica (cinzas). Outros importantes fatores a serem considerados são o custo e a disponibilidade do material precursor. Existe uma grande variedade de materiais carbonáceos que são utilizados com sucesso na produção de carvão ativado, sendo que os principais materiais utilizados industrialmente são a casca de coco, o carvão mineral e a madeira (Bandosz, 2006).

Resíduos de petróleo, carvão natural e madeiras foram, por um longo tempo, os principais materiais precursores na preparação dos carvões ativados (Guo & Lua, 2003), mas recentemente houve um aumento no interesse em se produzir carvões ativados de resíduos agro florestais como sementes de goiaba, cascas de amêndoas, cascas de dendê (Largitte, 2000), cascas de amendoim (Ricordel et al., 2001), bagaço de cana-de-açúcar (Krishnan & Anirudhan, 2002), grãos de sorgo (Diao et al., 2002), cascas de noz (Ahmedna et al., 2004), resíduos de palmeiras (Youssef et al., 2004), resíduos de café (Baquero et al., 2003; Namane et al., 2005; Brum et al., 2008), cascas de espiga de milho (Igwe et al., 2005), cascas de arroz (Kalderis et al., 2008), cascas de noqueira, cascas de avelã, cascas de amêndoas, cascas de pistache (Kazemipour et al., 2008), caroços de tâmara (Bouchelta et al., 2008), caroços de cereja (Olivares-Marin et al., 2008), caroços de damasco (Soleimani et al., 2008), caroços de azeitona (Spahis et al., 2008), cascas de coco (Din et al., 2009), fibras de piaçava (Avelar, 2008), e muitos outros.

Apesar do seu frequente uso, o carvão ativado continua sendo um material caro. Precursores de biomassa são mais baratos, renováveis e se encontram acessíveis abundantemente (Din et al., 2009). Esses materiais são

considerados resíduos e compreendem um problema ambiental. Assim, o aproveitamento desses resíduos sólidos seria importante para a economia nacional, agregando valor aos produtos obtidos de materiais de baixo custo e, simultaneamente, se tornariam uma solução para um problema ambiental (Altenor et al., 2009).

2.3.3 Produção de carvão ativado

O processo de produção do carvão ativado envolve duas etapas principais: a carbonização da matéria-prima em atmosfera inerte e a ativação propriamente dita, que pode ser física ou química.

2.3.3.1 Ativação física

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

A carbonização é uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂, CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os parâmetros importantes que determinam a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima (Soares, 2001).

O processo de ativação ocorre após o processo de pirólise (carbonização) e consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental, na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão (Claudino, 2003). Durante a ativação, o

carbono desorganizado contido no material carbonizado é o primeiro a reagir com os gases do processo de ativação, expondo a superfície dos cristalitos elementares à ação dos gases ativantes. Um maior desenvolvimento da porosidade depende do mecanismo de remoção de carbono através da formação de sítios ativos (Wigmans, 1989). A ativação consiste na retirada de componentes como alcatrão, creosotos e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros (Claudino, 2003).

2.3.3.2 Ativação química

No processo de ativação química, o material a ser ativado é impregnado com substâncias químicas como o ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco, dentre outros, antes ou após a pirólise. 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 cloreto de zinco é a que se tem mostrado mais eficaz, sendo a substância mais usada industrialmente (Gürses et al., 2005).

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

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

De um modo geral, a ativação química gera carvões com poros grandes, sendo mais apropriada a aplicações de adsorção em fase líquida, enquanto a

ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos mais apropriados para o uso em processo de adsorção de gases (Fogler, 1998).

2.3.4 Propriedades físico-químicas do carvão ativado

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 área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (Moreno-Castilla, 2004).

2.3.4.1 Porosidade

A porosidade do carvão é resultado dos diferentes tamanhos e formas dos poros, assim como a profundidade dos mesmos, podendo ser um dos aspectos mais importantes para a avaliação do desempenho dos carvões ativados. A distribuição do tamanho dos poros depende do tipo do material e da maneira de ativação do carvão (Legroui et al., 2005). Baseado nas propriedades de adsorção, a “*International Union of Pure and Applied Chemist*” (IUPAC, 1982) estabelece uma classificação de acordo com sua forma e dimensão.

Quanto à forma, os poros podem ser classificados como abertos ou fechados. O poro aberto corresponde a buracos que se comunicam com a superfície externa. Se o mesmo permite o fluxo de um fluido, o poro é classificado como poro de transporte, podendo apresentar braços (tipo gaiola) que não contribuem para o fenômeno de transporte. O poro fechado corresponde a um buraco isolado (Figura 3).

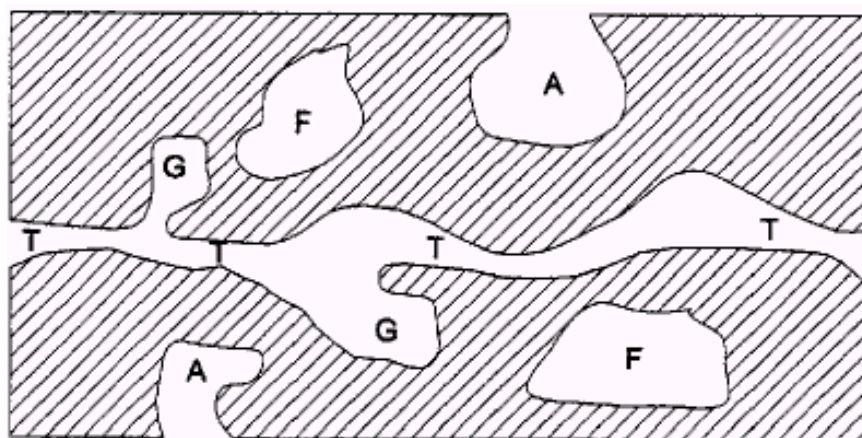


FIGURA 3 Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola (Gregg & Sing, 1982).

Os poros, segundo a IUPAC (1982), podem ser classificados como micro, meso e macroporos, dependendo do tamanho do diâmetro (Tabela 1).

TABELA 1 Classificação dos poros de acordo com o diâmetro

Tipos de poros	Diâmetro (Å)
Microporos	$\Phi_m < 20$
Mesoporos	$20 < \Phi_m < 500$
Macroporos	$\Phi_m > 500$

Os carvões ativados com microporos são utilizados para adsorção de gases e vapores. Os mesoporosos são utilizados para a adsorção de moléculas maiores como corantes, já os macroporosos, normalmente, são utilizados para transporte de moléculas. Em geral, carvões ativados são, principalmente, microporosos, mas, em aplicações em fases líquidas, meso e macroporos são

muito importantes para facilitar o acesso das moléculas do adsorvato para o interior da partícula (Soares, 1998).

2.3.4.2 Área superficial

Em um sólido estão presentes dois tipos de área superficial: externa, constituída pelos espaços existentes entre partículas e interna, formada pela parede de sulcos, poros e cavidades mais profundas que compridas. A área superficial interna representa a maioria da área total dos sólidos (Teixeira et al., 2001).

A área superficial do carvão ativado está diretamente relacionada com a sua capacidade de adsorção, e é frequentemente utilizada como medida para descrever o desenvolvimento dos poros (Suzuki, 1990).

Um dos meios mais comuns na determinação da área específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente usados para esse fim são gases. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor, em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim, um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvido pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies (Coutinho et al., 2001).

A determinação experimental da área da superfície total dos sólidos porosos é realizada pelo método mais importante já elaborado, o método BET. Criado em 1938, por Brunauer, Emmett e Teller, o método é baseado na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na

temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de algumas experiências, determinarem o volume de nitrogênio (V_m) necessário, para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido. A equação de BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, obtém-se o volume da monocamada (V_m), através do volume de gás adsorvido (V), a uma determinada pressão (Coutinho et al., 2001; Suzuki, 1990; Le Page et al., 1987).

A maior parte dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade natural, com área superficial variando entre 10 e 15 $m^2 g^{-1}$. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 $m^2 g^{-1}$ (Claudino, 2003), mas vale ressaltar que existem também os carvões super ativos que também já são produzidos em escala comercial com áreas superficiais de aproximadamente 3000 $m^2 g^{-1}$, que podem ser produzidos como partículas finas ou granulares (Rouquerol et al., 1999; Wang et al., 2001).

2.3.4.3 Química de superfície

O carvão ativado está invariavelmente associado a uma quantidade apreciável de heteroátomos como o oxigênio e o nitrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e componentes inorgânicos (cinzas). Os grupos de oxigênio são os mais importantes e influenciam as características da superfície de um carvão. Quando as moléculas de oxigênio são introduzidas na superfície de um carvão, podem ser adsorvidas fisicamente (reversivelmente) ou quimicamente (irreversivelmente) pela superfície (Reinoso & Sábio, 1998). O oxigênio pode estar presente em várias formas como ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas, aldeídos, cetonas, quinonas, anidridos carboxílicos, éteres, entre outros (Figura 4).

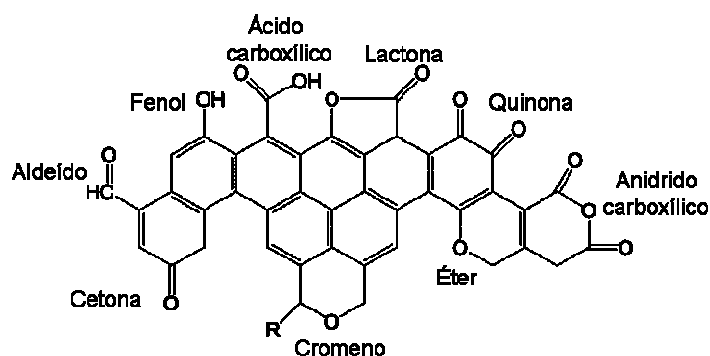


FIGURA 4 Principais funções orgânicas oxigenadas presentes na superfície dos carvões ativados (Smísek & Cerný, 1970).

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

2.4 Processo de adsorção

A adsorção é um processo físico-químico de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente).

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (Ciola, 1981). A adsorção física, ou fisiosorção, ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio soluto, não ocorrendo transferência de elétrons. É um fenômeno reversível, nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorvato é, portanto,

inalterada e as forças atuantes na adsorção física são as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. Na adsorção química, ou quimissorção, ocorrem ligações químicas entre adsorvente e o adsorvato, usualmente covalentes, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida e irreversibilidade da ligação (Atkins, 1999, Mc Bride, 1994; Martinez, 1990).

A adsorção é um dos processos mais utilizados para purificação de substâncias, remoção de cor, odor e impurezas, tratamentos de água, visto que, na maioria das vezes, ela é reversível (Foust et al., 1982). Pode ser afetada por alguns fatores como os tipos de estrutura dos poros, a superfície química, as propriedades do adsorvente, os grupos funcionais e composições químicas que desempenham papel importante no mecanismo e na capacidade de adsorção, a solubilidade do soluto, o pH do meio, a temperatura, o tempo de contato e a agitação (Foust et al., 1980; Sun & Xiangjing, 1997; Tsang et al, 2007).

O estudo de um processo de adsorção requer conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade com que esta se 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).

2.4.1 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção em fase líquida são representadas por curvas de concentração do soluto na fase sólida, em função da concentração do soluto na fase fluida, em uma determinada temperatura. As isotermas são a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. Portanto, as isotermas constituem a primeira informação experimental, que se utiliza para escolher entre diferentes carvões, o mais apropriado para uma aplicação específica. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta

experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente. Elas podem ser convenientemente agrupadas em 5 classes (Figura 5), que representa a classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmet and Teller (classificação BET) (Soares, 2001). Na Figura 5 é mostrado um esboço destes tipos de isotermas. Cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo de poro envolvido. A isoterma do tipo I está relacionada à adsorção em microporos. A isoterma do tipo II está relacionada à adsorção em sistemas não porosos. Nas isotermas do tipo IV a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), consequência da presença de finos capilares. Finalmente, isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

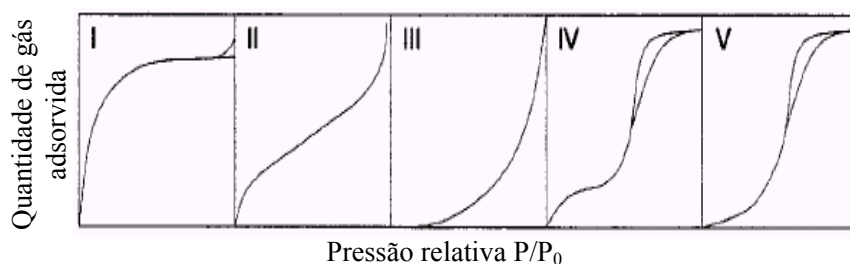


Figura 5 Isotermas pela classificação BET (Soares, 2001)

Os estudos de adsorção se complementam com estudos de cinética de adsorção que descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorvato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção do adsorvato (Zogorsky et al., 1976).

A capacidade do carvão ativado para a retenção de compostos orgânicos é mais comumente avaliada através de isotermas de adsorção nas fases líquidas

(Ania et al., 2002). As isotermas podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato. Essas equações provêm de modelos teóricos, sendo mais utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer-Emmet-Teller).

2.4.2 Modelo de Langmuir

Este modelo foi proposto por Langmuir (Langmuir, 1918) e foi a primeira isoterma a assumir que ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. As principais hipóteses deste modelo são: i) todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente; ii) cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula; iii) a energia de adsorção de cada sítio é igual; iv) quando moléculas ocupam sítios vizinhos a outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas (Schneider, 2008).

2.4.3 Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich foi obtida empiricamente e considerou a adsorção em várias camadas sobre superfícies heterogêneas como os carvões ativados (Özkaya, 2005), apresentando bons resultados. Em muitos casos, o modelo de Freundlich, fornece uma representação de equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor que a isoterma de Langmuir (Fernandes, 2005).

A equação deste modelo sugere que a energia de adsorção decresce logarithmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir (Giles et al., 1960).

2.4.4 Equação BET

A equação BET de Brunauer-Emmet-Teller foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a

área específica de um sólido (Claudino, 2003). Esse modelo obedece às seguintes restrições, de acordo com Peruch (1997): i) a adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis; ii) o equilíbrio é alcançado para cada camada; iii) além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação, no caso da adsorção em fase gasosa, ou precipitação, no caso da adsorção em fase líquida.

A isoterma de BET é descrita na Equação 1:

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

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

Valores negativos das constantes de BET e Langmuir não têm sentido fisicamente. Indicam que estes modelos não se ajustam para explicar o processo de adsorção, ou seja, não seguem as hipóteses consideradas no modelo (Barros, 2001).

2.5 Contaminantes em efluentes aquáticos

Um dos grandes problemas associados à sociedade moderna é a contaminação das águas naturais. Os processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d'água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento (Freire & Zamora, 2000). Dentre as principais aplicações de carvões ativados

destaca-se o emprego na remoção de contaminantes do meio aquoso, que vem sendo cada vez mais utilizados devido ao aumento da complexidade dos componentes indesejáveis presentes nos efluentes aquosos.

Compostos indesejáveis como fenol, cromo e azul de metileno representam uma variada classe de poluentes normalmente encontrados em efluentes aquáticos.

2.5.1 Fenol

Fenol (Figura 6) é a unidade estrutural básica de uma variedade de compostos orgânicos. Geralmente é introduzido em corpos aquáticos por meio das emissões de efluentes industriais de várias indústrias químicas, de pesticidas, de papel e celulose e indústrias de tintas. Além disso, também contamina águas através de outras indústrias como de gás e coque, resinas, taninos, têxteis, plásticos, borracha, farmacêutica e de petróleo que contêm diferentes tipos de fenóis. Além da atividade industrial, os efluentes aquáticos também contêm fenóis formados do resultado da decomposição dos vegetais (Nabais et al., 2009).

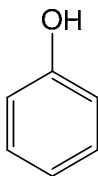


FIGURA 6 Representação estrutural do fenol.

O limite máximo permitido de fenóis totais presentes em efluentes é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 2008). Em vista do grande predomínio dos fenóis nos diferentes efluentes aquáticos e sua toxicidade aos humanos e aos animais, mesmo em concentrações muito baixas, (de acordo Claudino (2003), os compostos fenólicos conferem gosto e odor

desagradável às águas mesmo presentes em concentrações da ordem de partes por bilhão) é essencial a sua remoção antes da descarga nos cursos d'água principais. A adsorção de fenol em carvão ativado pode servir como molécula modelo para adsorção de compostos aromáticos polares pequenos (Su et al., 2005). É usado também como um soluto de referência primária em estudos de adsorção em fase líquida e também é usado para determinar a área superficial específica dos adsorventes (Nevskaia et al., 1999). A adsorção de fenol ocorre em ultramicroporos (diâmetro menor que 0,7 nm) e microporos (diâmetro menor que 2 nm), os quais são maiores que o diâmetro molecular do fenol, que é de 0,62 nm (Daifullah & Girgis, 1998).

Assim, várias metodologias têm sido apontadas para remoção de fenóis, no entanto, a adsorção usando carvão ativado é a mais frequentemente usada. Apesar da existência de diversos trabalhos investigando os processos que influenciam a remoção de fenol por carvões ativados, o mecanismo de adsorção ainda não é completamente entendido. De uma forma geral, a adsorção de fenol em carvão ativado depende de vários fatores como o tipo de precursor usado, natureza física (área superficial, tamanho e volume de poros, conteúdo de cinzas, tamanho das partículas) e grupos funcionais presentes no adsorvente, natureza do adsorvato (polaridade, peso molecular, área, solubilidade) e condições da solução adsorvida (pH, concentração, temperatura) (Nabais et al., 2009).

2.5.2 Azul de Metileno

Os corantes geralmente têm origem sintética e estrutura molecular aromática complexa, que os fazem mais estáveis e de difíceis biodegradação. Hoje, existem mais de 10000 corantes disponíveis comercialmente (Renmin et al., 2005), que são largamente utilizados em indústrias têxteis, de papel, borracha, plástico, couro, cosméticos, farmacêuticas e de alimentos (Yasemin &

Haluk, 2006). A maioria dos corantes é resistente à descolorização, à exposição à luz, à água e, portanto, podem ser altamente poluentes (Peruzzo, 2003).

O azul de metileno, cuja estrutura é apresentada na Figura 7, é um corante catiônico solúvel em água, pouco tóxico, utilizado como composto modelo em reações de oxidação por apresentar forte absorção na região do UV-visível ($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$), alta solubilidade em água e propriedades semelhantes às dos corantes têxteis, sendo de difícil degradação (Ramos, 2008). Também é muito utilizado em estudos de caracterização de adsorventes como indicativo da capacidade de adsorção de moléculas grandes (Bestani et al., 2008). Existem muitas aplicações que incluem tintas de papéis, tintas temporárias de cabelo, corantes de algodão, de lã e revestimento de matéria-prima de papéis. No entanto, o azul de metileno é nocivo para humanos, sendo assim, muito perigoso (Yasemin & Haluk, 2006).

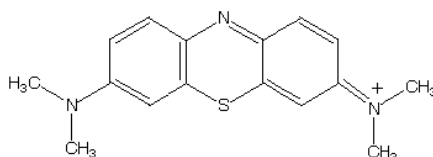


FIGURA 7 Estrutura do corante azul de metileno.

No fim da década de 50, alguns processos foram usados na remoção da cor nos efluentes aquáticos têxteis (Konsowa, 2004). Os métodos convencionais para tratamento de corantes em efluentes aquáticos contaminados são: coagulação e floculação (Panswed & Wongchaisuwan, 1986), oxidação ou ozonização (Malik & Saha, 2003; Koch et al., 2002), separação por membranas (Ciardelli et al., 2000) e adsorção por carvão ativado (Wu & Tseng, 2008; Thinakaran et al., 2008). Recentemente, o carvão ativado foi largamente usado na remoção de corantes em efluentes, no qual teve uma capacidade de sorção

relativamente grande para uma vasta variedade de corantes (Hameed et al., 2007).

2.5.3 Cromo

O cromo e seus compostos estão presentes nas águas residuais de indústria de galvanização, curtimento de couro, indústrias de cimento, mineração, produção de aço e outras ligas metálicas, tintas fotográficas, materiais corrosivos e indústrias de conservas (Amuda et al., 2009).

No ambiente, persistem dois estados de oxidação estável do cromo, Cr^{+3} e Cr^{+6} , no qual possuem toxicidade, mobilidade e biodisponibilidade contrastantes (Nomanbhay & Palanisamy, 2005). Embora o cromo trivalente seja essencial para a nutrição humana, especialmente no metabolismo de glicose, a maioria dos compostos hexavalentes do cromo é tóxica para os animais e seres humanos e são conhecidos por serem cancerígenos (Raji & Anirudhan, 1998). Além disso, enquanto o cromo trivalente é relativamente inofensivo e imóvel, o cromo hexavalente movimenta-se facilmente através de solos e ambientes aquáticos e é um forte agente oxidante capaz de ser adsorvido pela pele.

Os limites máximos são estabelecidos basicamente em função do cromo hexavalente. O cromo exerce efeito prejudicial sobre processos biológicos, atuando sobre enzimas catalisadoras da síntese de proteínas. Microrganismos podem suportar concentrações de apenas miligramas por litro (Naime & Fagundes, 2005). Alguns estudos têm verificado a associação de aumento das taxas de dano de DNA em organismos bioindicadores e altas concentrações de cromo (Tagliari et al., 2006; Bianchi et al., 1983).

Muitos processos têm sido estudados para eliminar o Cr^{+6} de soluções aquosas, e o mais comum é através da redução do Cr^{+6} para Cr^{+3} e, em seguida, precipitação do Cr^{+3} sob condições alcalinas (Kratochvil et al., 1998). Outras tecnologias viáveis incluem precipitação química, filtração com membrana,

troca iônica, extração líquida, adsorção, e outros. No entanto, o método de adsorção é o mais versátil e amplamente utilizados, porque os outros métodos são caros e têm baixa viabilidade em indústrias menores (Hu et al., 2009).

2.6 Bio-óleo

Pirólise é o termo utilizado para caracterizar a decomposição térmica de materiais contendo carbono, na ausência de oxigênio. Assim, madeira, resíduos agrícolas ou qualquer outro tipo de material orgânico durante a queima se decompõe, dando origem a três fases: uma sólida, o carvão vegetal; outra gasosa, e finalmente, a líquida, comumente designada de fração pirolenhosa.

Esta, por sua vez, é conhecida nos meios científicos por ácido pirolenhoso, o termo mais popular é extrato pirolenhoso, mas pode ser denominada também de ácido pirolenhoso, vinagre de madeira, licor pirolenhoso, fumaça líquida e bio-óleo (Campos, 2007).

A composição dos gases e a produção concomitante de combustíveis sólidos (carvão) e líquidos condensáveis (pirolenhosos) dependem dos seguintes fatores: tipo de forno de pirólise rápida, forma de fornecimento de energia ao processo, introdução ou não de vapor d'água junto com o comburente, tempo de retenção da carga, sistema de retirada de gases e outros produtos, da matéria orgânica utilizada (Centro Nacional de Referência em Biomassa - CENBIO, 2002). A proporção relativa das fases varia em função da temperatura, do processo, da espécie da madeira e do tipo de equipamento empregado (Campos, 2007).

Em geral, o produto líquido obtido pela pirólise da madeira é castanho escuro, viscoso e contém uma quantidade considerável de oxigênio. Porém, essas características, em função da espécie utilizada, podem sofrer muita alteração.

A fabricação e utilização do extrato pirolenhoso é muito antiga. Na China existem relatos de sua utilização há milênios e, na Índia, foi muito utilizado para curar doenças. Na Europa, século 17, já havia destilação seca de madeira para produção de alcatrão, com relato de aproveitamento do líquido pirolenhoso. O início da produção do extrato pirolenhoso em maior quantidade ocorreu a partir de 1813 na Inglaterra, para ser utilizado na coloração do linho. Atualmente, os principais países produtores de extrato pirolenhoso são o Japão, China, Indonésia, Malásia, Brasil e Chile, incluindo outros no Sudeste Asiático e na América do Sul (Campos, 2007).

No Brasil sua utilização na agricultura é recente, mas pode ser utilizado na composição de adubos orgânicos e na compostagem, potencializador da eficiência de produtos fitossanitários e absorção de nutrientes em pulverizações foliares, desinfecção de ambientes, eficiente esterilizante, aditivo de alimentos e na área humana o extrato é usado em banhos para lavagem da pele áspera (Campos, 2007).

É uma alternativa de produto natural de fonte renovável sustentável. Vem atraindo a atenção de pesquisadores e técnicos de várias áreas, principalmente alimentícia e agrônômica, como alternativa de um produto mais natural, porém, deve ser produzido rigorosamente dentro das recomendações para a obtenção de um produto de boa qualidade, o mais livre de alcatrão possível (Campos, 2007).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Obtenção do material precursor (serragem de eucalipto)

As amostras de serragens de *Eucalyptus* sp. utilizadas como precursor carbonáceo para a produção dos carvões ativados foram doadas por uma serraria na cidade de Lavras - MG. As serragens foram peneiradas e foi utilizada somente a fração que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na peneira de 60 mesh.

3.2 Caracterização química da serragem de eucaliptos

3.2.1 Determinação de extrativos em álcool-tolueno

Para a determinação de extrativos totais em álcool-tolueno, foi utilizada a norma ABCP M 3/69.

3.2.2 Determinação do teor de holocelulose

A determinação do teor de holocelulose seguiu o método de Browning (1963). Pesou-se cerca de 3 g (com precisão de 0,1 mg) de serragem seca em um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 120 mL de água, 1 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. O erlenmeyer foi tampado com outro de 25 mL invertido e o conjunto foi colocado em banho termostático a 70 ± 2 °C. A adição de ácido acético glacial e clorito de sódio após 60 e 120 minutos foi repetida. Ao final, 3 horas, a mistura foi resfriada lentamente até 5 °C e filtrada em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado. O resíduo sólido (holocelulose) foi lavado com uma porção de água fria e com três porções de metanol, sendo posteriormente seco em estufa a 105 ± 5 °C até peso constante.

3.2.3 Determinação do teor de celulose

O teor de celulose foi determinado através da metodologia de Kennedy et al. (1987). Pesou-se aproximadamente 1g (com precisão de 0,1 mg) da holocelulose seca e adicionou-se 15 mL de KOH 24%. Essa mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 15 horas e, em seguida, filtrada em cadinho de vidro sinterizado previamente tarado. O filtrado contém hemiceluloses dissolvidas. O resíduo sólido, celulose, foi lavado com água até a neutralidade do filtrado, com duas porções de ácido acético 1% e, por último, lavado exaustivamente com etanol comercial. A celulose foi então seca em estufa a 105 ± 5 °C até peso constante.

3.2.4 Determinação do teor de hemiceluloses

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

3.2.5 Determinação do teor de lignina (Klason)

A determinação do teor de lignina foi determinada através da metodologia de Gomide & Demuner (1986) e Goldschimid (1971).

3.2.6 Determinação do teor de cinzas

Para a determinação do teor de cinzas, foi utilizada a norma ABCP M 11/77.

3.3 Preparação dos carvões ativados

Para o preparo dos carvões foram aplicados dois tipos de ativações: ativação física, com CO₂ e ativação química com K₂CO₃. Foi utilizado um carvão comercial (Fluka) (CA_C) para fins de comparação. O CA_C foi ativado fisicamente com vapor d'água e utilizou o pinus como matéria-prima.

3.3.1 Ativação física com CO₂ (CA_CO₂)

No preparo do carvão ativado com CO₂, 10 g de serragem de eucalipto foram previamente pirolisadas em forno tubular com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 500 °C por 3 horas. Durante essa etapa, foi coletado o efluente liberado pela serragem de eucalipto (bio-óleo), que foi caracterizado com cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG-MS) e infravermelho (FTIR).

O carvão foi, então, submetido ao processo de ativação à temperatura de 850 °C (rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹) por 1 hora utilizando-se CO₂ (fluxo de 150 mL min⁻¹) para a produção do CA_CO₂ (Avelar, 2008).

3.3.2 Ativação química com K₂CO₃ (CA_K₂CO₃)

A serragem de eucalipto foi impregnada com o agente ativante K₂CO₃. Para isso, o K₂CO₃ (8 g) foi dissolvido em 100 mL de água destilada e a solução foi colocada em contato com a serragem de eucalipto (8 g) em uma proporção de 1/1 (g de serragem/g de K₂CO₃). A mistura foi aquecida a 80 °C sob agitação, até a secagem do material e, conseqüente incorporação do ativante na matriz carbonácea. Esse material foi, então, colocado em estufa a 110 °C por 24 horas e, posteriormente, ativado em forno tubular com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 850 °C por 3 horas em atmosfera de N₂ (100 mL min⁻¹) (Castro, 2009).

Após a ativação, o material foi lavado com água destilada sob agitação, à temperatura de 80 °C por 1 hora, seguido da lavagem com água destilada a temperatura ambiente até a neutralização do pH da água de lavagem. O material resultante foi então seco em estufa a 60 °C por 24 horas (Hayashi et al., 2002) (Figura 8).

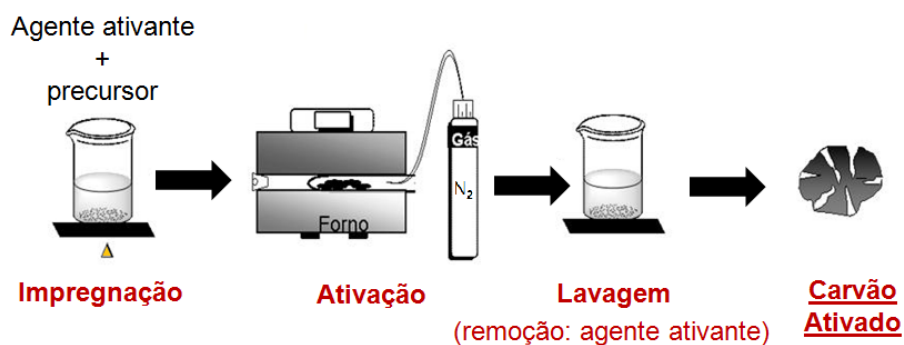


FIGURA 8 Esquema representativo da produção de CA por ativação química.

3.4 Caracterização dos carvões ativados

3.4.1 Análise elementar (CHNS)

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre dos carvões ativados e serragem de eucalipto foram determinadas usando um aparelho Thermo, série 1.112 Flash EA. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

3.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica da serragem e dos carvões ativados preparados foi realizada em um analisador termomecânico Shimadzu DTG-60AH. Utilizaram-se, aproximadamente, 10 mg de cada amostra, sendo estas aquecidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 30 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de N_2 . A análise termogravimétrica foi utilizada para monitorar o perfil de estabilidade térmica dos materiais após a ativação.

3.4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os materiais foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 8 cm^{-1} e 32 scans. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas de KBr, aproximadamente 10 mg de material e 90 mg de Kbr.

3.4.4 Difratometria de raios X (XRD)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Philips, Pw 1830 generator. Utilizou-se tubo de cobalto, corrente de 25 mA e tensão de 35 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de $1^\circ\theta \text{ min}^{-1}$, utilizando-se a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se variação angular de 20° a 80° .

3.4.5 Área superficial BET (S_{BET})

A área superficial e a distribuição de tamanho dos poros dos materiais foram obtidas por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K, em equipamento Autosorb-1, Quantachrome. As amostras foram previamente tratadas a 250°C , sob fluxo de nitrogênio, por doze horas. A área superficial específica foi calculada pelo método BET e a distribuição de tamanho de poros foi calculada pelo método DFT. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), MG.

3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia superficial dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando tensão de 25 kV. As amostras foram montadas sobre uma

plataforma de alumínio, utilizando-se fita de carbono dupla faces e em seguida, cobertas com uma fina camada de ouro em evaporador Balzers SCD 050.

3.4.7 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi realizada utilizando-se, como adsorvatos: azul de metileno (AM), fenol e Cr^{+6} . Utilizou-se 10 mg dos carvões ativados e 10 mL de soluções de azul de metileno, fenol e Cr^{+6} , na concentração de 50 mg L^{-1} . Em intervalos predeterminados (0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 horas), alíquotas das soluções foram retiradas e suas concentrações determinadas. Utilizou-se um aparelho UV-visível (Biosystems, modelo SP-2000 UV) para a determinação das concentrações de azul de metileno ($\lambda=665 \text{ nm}$), fenol ($\lambda=270 \text{ nm}$) e Cr^{+6} ($\lambda=430 \text{ nm}$). O estudo da cinética de adsorção foi feito para a determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção.

3.4.8 Isotermas de adsorção

Neste trabalho, foi testada a remoção do composto orgânico fenol, do íon metálico Cr^{+6} e do corante azul de metileno que representam uma variada classe de poluentes encontrados em efluentes aquáticos.

Os experimentos foram feitos em batelada colocando-se 10 mg dos materiais adsorventes em contato com 10 mL das soluções de diferentes concentrações dos adsorvatos, variando de 25 a 1000 mg L^{-1} e mantidas sob agitação, por 24 horas, à temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente foi monitorada por UV-Visível equipamento Biosystems, (modelo SP-2000 UV) nos comprimentos de onda de $\lambda=665$, $\lambda=270$ e $\lambda=430 \text{ nm}$, para AM, fenol e Cr^{+6} , respectivamente.

Calculou-se a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente $q_{\text{eq}} (\text{mg g}^{-1})$ utilizando-se a Equação 2.

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq})V}{m} \quad (2)$$

Em que C_o (mg L^{-1}) e C_{eq} (mg L^{-1}) representam as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente, V (L) o volume de adsorvato e m (g) a massa do material adsorvente.

Para efeito de comparação, os testes também foram realizados com o carvão ativado comercial da Fluka. Os dados obtidos foram analisados utilizando-se os modelos de Langmuir e Freundlich.

3.4.8.1 Modelo de Langmuir

A Equação 3 descreve o comportamento da isoterma de Langmuir.

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3)$$

em que: q_{eq} é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) para uma dada concentração do adsorvato, q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), C_{eq} a concentração do adsorvato após ter atingido o equilíbrio (mg L^{-1}); K_L é a constante de Langmuir (Demirbas, 2008).

A forma linear do modelo de Langmuir foi expressa como na Equação 4:

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

3.4.8.2 Modelo de Freundlich

Este modelo tem a forma geral da Equação 5:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (5)$$

em que q_{eq} é a quantidade adsorvida, C_{eq} a concentração de equilíbrio, K_F e $1/n$ são as constantes de Freundlich. A equação é convenientemente usada, em sua forma linear (Equação 6), pela aplicação de logaritmo nos dois termos da Equação 5:

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (6)$$

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

3.5 Caracterização do bio-óleo

3.5.1 Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-MS)

Para a identificação dos compostos constituintes das frações líquidas empregou-se um cromatógrafo modelo GCMS-QP2010 Plus, da marca Shimadzu, acoplado a um detector de espectrometria de massas. As condições cromatográficas se encontram na Tabela 2.

TABELA 2 Condições cromatográficas

Resolução (cm^{-1})	4
Scans	16
Faixa (cm^{-1})	4000 a 650
Condições da coluna	
dimensões	30 m X 0,25 mm X 0,25 μm
fluxo (mL min^{-1})	1,8
temperatura inicial	60°C 2 min^{-1}
temperatura final	280°C a 3°C min^{-1}
Temperatura do injetor (°C)	230
Modo de injeção	split 1:10
Temperatura da fonte de íons (°C)	200
Temperatura da interface (°C)	250

3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises no infravermelho foram feitas em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 4000 a 1000 cm^{-1} , resolução de 8 cm^{-1} e 32 scans.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da serragem de eucalipto

A análise química dos constituintes orgânicos e inorgânicos da serragem de eucalipto está apresentada na Tabela 3.

TABELA 3 Análise química da serragem de *Eucalyptus* sp.

Constituinte	Teor (%)
Extrativos em Álcool-Tolueno	13,4
Hemiceluloses	15,4
Celulose	58,2
Lignina Insolúvel	27,2
Lignina solúvel	3,9
Cinzas	0,2

O teor de lignina em folhosas, de acordo com Klock (2005) é de $20 \pm 4\%$. No entanto, a serragem de *Eucalyptus* sp. apresentou teor de lignina total de 31%.

Ferreira et al. (2006) encontraram valores próximos de lignina insolúvel (26,2%) para doze clones de eucaliptos híbridos *urograndis* e híbridos naturais de Rio Claro (*Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus* spp.) com idades de 7 a 9 anos.

O teor de lignina insolúvel em clones de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna* (7 anos de idade), teve um valor médio em torno de 30% (Trugilho et al., 2001).

Um alto teor de lignina na serragem de eucalipto (total de 31%) favorece a produção do carvão ativado, já que ela é mais resistente à decomposição

térmica quando comparada à celulose e hemiceluloses, devido a sua estrutura complexa, obtendo-se assim, um maior rendimento em carvão ativado.

De acordo com Tsoumis (1991), o conteúdo de cinzas raramente é menor que 0,2%, ou maior que 1% da massa seca das madeiras. Especificamente para a madeira do gênero *Eucalyptus*, o teor de cinzas raramente chega a 1% da sua massa seca. A presença de alguns desses componentes, como o cálcio, o fósforo e o enxofre, em dosagens elevadas, são prejudiciais e até mesmo limitantes, para determinadas finalidades industriais.

O baixo teor de cinzas encontrado na serragem de eucalipto (0,2%) é um fator positivo para a produção de carvão ativado, visto que a matéria mineral causa um efeito desfavorável sobre o processo de adsorção, adsorvendo, preferencialmente, água, devido ao caráter hidrofílico (Castilla, 2004).

4.2 Análise elementar (CHNS)

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, encontrados para a serragem de eucalipto e para os carvões ativados por meio da análise elementar, estão apresentados na Tabela 4. A porcentagem de oxigênio foi obtida por diferença.

TABELA 4 Análise elementar da serragem de eucalipto e dos carvões ativados.

Materiais	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	C/H	O/C
Serragem	45,5	6,2	0,13	0,07	48,1	7,34	1,06
CA_CO ₂	89,3	1,72	0,19	0,15	8,61	51,93	0,10
CA_K ₂ CO ₃	80,4	2,79	0,13	0,05	16,7	28,81	0,21
CA_comercial	77,5	3,93	0,18	0,04	18,3	19,73	0,24

Comparando-se os carvões ativados com a serragem de eucalipto, observa-se que o teor de carbono aumenta e os teores de hidrogênio e oxigênio

diminuem. Isso ocorre porque durante o processo de pirólise e ativação ocorre liberação de compostos voláteis.

O carvão ativado fisicamente (CA_CO₂) possui o maior teor de carbono. No entanto, o carvão ativado quimicamente (CA_K₂CO₃) possui teor de carbono mais próximo do carvão ativado comercial (CA_C).

Verifica-se um aumento nos valores da relação C/H quando se comparam o material precursor (serragem) e os carvões ativados, o que indica um aumento no grau de aromaticidade após o processo de pirólise e ativação. A relação C/H tem sido aceita como um índice de reações de condensação ou reações de aromatização, comuns no processo de carbonização e ativação (Chattopadhyaya et al., 2006).

Verifica-se também que a relação O/C é maior na serragem de eucalipto (1,06) que nos carvões ativados. Observa-se que o teor de oxigênio é alto na serragem de eucalipto. De acordo com Mortley et al. (1988), a elevada micro porosidade em carvões ativados tem sido atribuída ao elevado teor de oxigênio da matéria prima.

4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TG) da serragem de *Eucalyptus* sp. e dos carvões ativados (CA_CO₂, CA_K₂CO₃ e CA_C), em nitrogênio, estão mostradas na Figura 9.

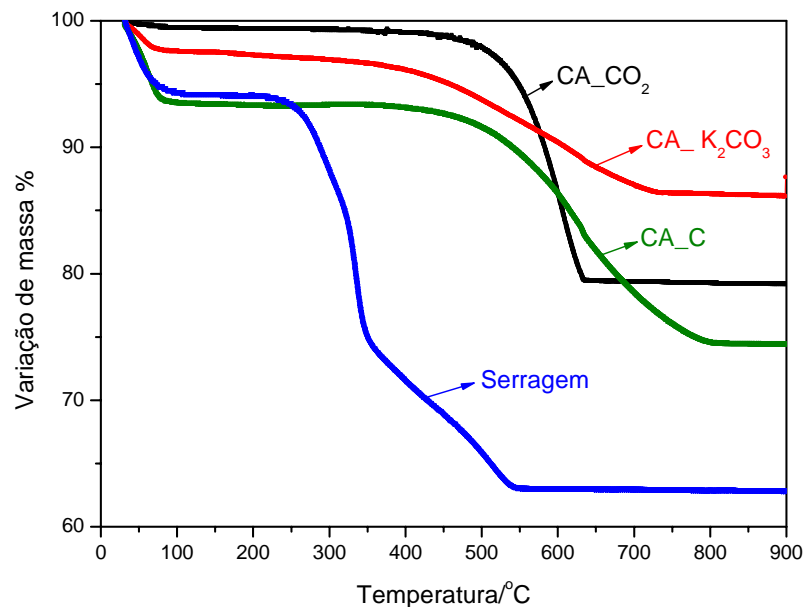


FIGURA 9 Curvas de TG da serragem de eucalipto e dos carvões ativados, em atmosfera de nitrogênio.

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

Os materiais madeireiros são conhecidos por apresentarem diferentes etapas de degradação dependendo da sua composição (Shebani et al., 2008). As hemiceluloses são os componentes da madeira menos estáveis termicamente, devido à presença de grupos acetil (Bourgois et al., 1989). As ligninas começam a se degradar em temperaturas relativamente baixas, porém, se degradam

parcialmente em extensões superiores de temperatura (Nassar & Mackay, 1984). De acordo com Kastanaki et al. (2002), a lignina é mais estável termicamente, quando comparada a celuloses e hemiceluloses.

Alguns autores (Órfão et al., 1999; Órfão & Figueiredo, 2001; Branca & Di Blasi, 2003), estudando a cinética de degradação global da madeira, mostraram que existem três zonas principais de reação. A primeira consiste na degradação da fração mais reativa de hemiceluloses e ocorre em temperaturas mais baixas. Na segunda zona de reação, ocorre a degradação principalmente de celulose e parte da lignina e hemiceluloses, considerando-se que as hemiceluloses reagem completamente durante o período de pré-aquecimento dessa fase. A terceira e última etapa, que ocorre nas temperaturas mais elevadas, correspondem à degradação de lignina e pequenas frações de celulose, sendo a lignina dominante em altas conversões.

Ao analisar a curva da serragem de eucalipto, observa-se uma pequena perda de massa em temperatura próxima a 100 °C, a qual pode ser atribuída à perda de água. A degradação térmica da serragem ocorre em duas etapas. Ocorre a primeira perda de massa da serragem em torno de 240 °C, devido à degradação das hemiceluloses, celulose e uma menor degradação de parte da lignina. A segunda perda de massa da serragem ocorre em aproximadamente 350 °C, devido à degradação da celulose e posteriormente, da lignina restante. A estabilização de massa da serragem ocorreu a uma temperatura próxima a 540 °C. Antes da estabilização, houve perda de massa de aproximadamente, 40%, a 900 °C.

A análise termogravimétrica da serragem de *Eucalyptus* sp. está coerente com os resultados obtidos por Wielage et al. (1999) e Kim et al. (2006). De acordo com Wielage et al. (1999) e Gröndahl et al. (2003), as hemiceluloses se decompõem antes da celulose e da lignina. García-Ibáñez et al. (2006) identificaram duas zonas de pirólises: a primeira, chamada de zona ativada, pode

ser atribuída aos componentes voláteis gerados durante a decomposição das hemiceluloses e celulose e a segunda, zona passiva, devido à conversão da lignina (e de parte da celulose).

Marcovich & Villar (2003) verificaram que, aproximadamente a 175 °C, alguns componentes da madeira começam a se decompor: degradação a baixas temperaturas ocorre em parte das ligninas e em hemiceluloses. Williams et al. (1993) estudaram a pirólise da casca de arroz e observaram que as hemiceluloses se decompõem entre 250 e 325 °C e a celulose se decompõe entre 325 e 390 °C. Suarez-Garcia (2002) estudou a pirólise de polpa de maçã e verificou que as hemiceluloses se decompõem entre 200 e 260 °C, a celulose se decompõe entre 280 e 350 °C e a decomposição da lignina se sobrepõe aos dois passos anteriores, sendo que a temperatura característica não pôde ser claramente distinguida. Nunez et al. (2002) citaram que a degradação da celulose ocorre a altas temperaturas, associadas com a degradação pirolítica da lignina. Kim et al. (2006) confirmaram que as hemiceluloses se degradam entre 180 e 350 °C, a lignina se degrada entre 250 e 500 °C e a degradação da celulose ocorre entre 275 e 350 °C. Durante a decomposição térmica de pedaços de damasco, Sentorun-Shalaby et al. (2006) verificaram dois maiores picos a 320 e 440 °C que foram atribuídos às decomposições da celulose e da lignina, respectivamente. Eles observaram um ombro com pico a 200 °C, correspondente à decomposição das hemiceluloses.

O carvão ativado fisicamente, CA_CO₂, apresentou uma pequena perda de massa até a temperatura de 100 °C (perda de água) e a degradação térmica desse material começou em temperaturas próximas a 450 °C, estabilizando a 640 °C. A massa residual apresentada pelo CA_CO₂, ao final da análise, foi em torno de 80%.

O carvão ativado quimicamente, CA_K₂CO₃, tem perda de massa a temperatura próxima de 100 °C, referente à perda de água e tem sua degradação

térmica iniciada em torno de 300 °C, mas se estabilizou a uma temperatura próxima de 740 °C. A massa residual apresentada pelo CA_K₂CO₃, ao final da análise, foi em torno de 85%.

Os carvões ativados tiveram sua degradação térmica iniciada em temperaturas mais elevadas que o material precursor (serragem de eucalipto), assim como sua estabilização térmica. O carvão ativado fisicamente (CA_CO₂) foi o que apresentou a degradação térmica iniciada a temperaturas mais elevadas (450 °C) e apresentou massa residual, a 900 °C, maior que a do CA_C. Este (carvão ativado comercial) foi o que apresentou estabilização térmica a temperaturas mais elevadas, tendo massa residual, a 900 °C, de 75%. O carvão ativado quimicamente (CA_K₂CO₃) foi o que obteve maior massa residual, a 900 °C (em torno de 85%).

Assim, pode-se dizer que os carvões ativados, quando comparados com o material precursor (serragem de eucalipto), possuem uma maior estabilidade térmica.

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

TABELA 5 Resultados da análise termogravimétrica.

Materiais	TD em N ₂ (°C)		Massa residual a 900 °C (%)
	Inicial	Final	
Serragem	240	540	60
CA_CO ₂	450	640	80
CA_K ₂ CO ₃	300	740	85
CA_C	380	810	75

TD = Temperatura de degradação

4.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros FTIR da serragem de eucalipto e dos carvões ativados estão apresentados na Figura 10.

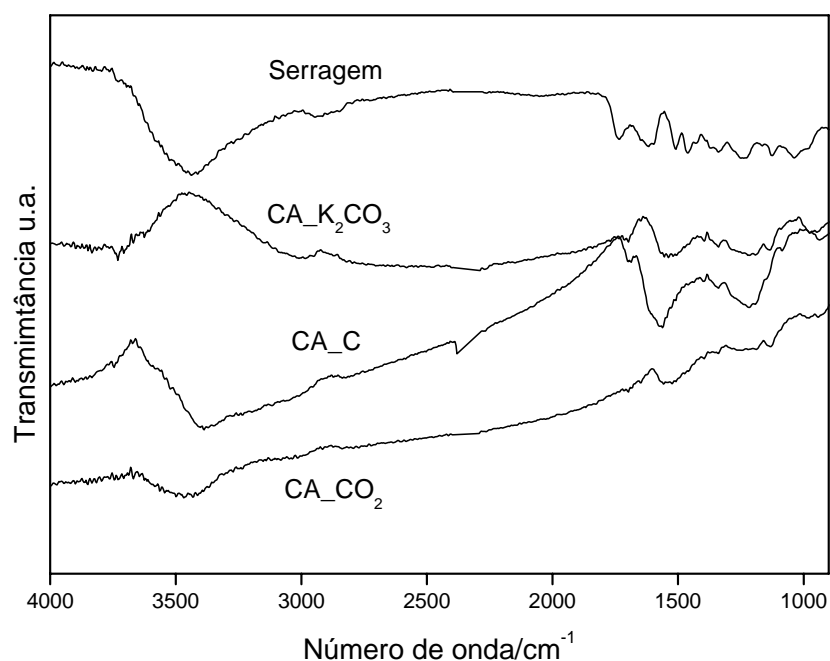


FIGURA 10 Espectro FTIR da serragem de eucalipto e dos carvões ativados

O espectro FTIR da serragem de eucalipto apresentou uma banda larga em aproximadamente 3.400 cm^{-1} , correspondente à deformação axial de O-H. Apresentou também sinais em 2.930 cm^{-1} , que caracterizam vibrações simétricas e assimétricas de grupos $-\text{CH}_2-$ (Castro, 2003); banda na região de 1.730 cm^{-1} , que caracteriza o estiramento de C=O de carbonila; banda próxima a 1.600 cm^{-1} , relacionada ao estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos e absorção de água; banda próxima à região de 1.230 cm^{-1} , referente à vibração do anel aromático da lignina e as bandas entre 1.000 e 1.050 cm^{-1} atribuídas ao

estiramento do grupo C-O da lignina, celulose ou hemiceluloses ou C-O-C de celulose e hemiceluloses.

De acordo com Martins et al. (2007), o carvão da serragem de *Eucalyptus*, pirolisada a 500 °C apresentou, no espectro FTIR, bandas entre 3.700 e 3.600 cm^{-1} , correspondentes a ligações de -OH livres; uma banda larga entre 3.400 e 3.000 cm^{-1} , que poderia ser atribuída à presença associada de grupos funcionais -OH de fenóis, alcoóis e ácidos carboxílicos; a 1.700 cm^{-1} , caracteriza ligações duplas de C=C ou C=O; 1.620 cm^{-1} , banda atribuída aos anéis aromáticos e 1.350 e 1.450 cm^{-1} , bandas correspondentes a ligações C-H.

Os espectros de infravermelho do carvão ativado fisicamente com CO_2 (CA_ CO_2), quimicamente com K_2CO_3 (CA_ K_2CO_3) e do carvão ativado comercial (CA_C) também estão representados na Figura 10 e eles apresentam diminuição de intensidade e ausência de algumas bandas referentes a grupos funcionais que estavam presentes no material precursor, o que indica a pirólise do material. Também apresentou uma banda larga em 3.400 cm^{-1} , banda de O-H, referente à adsorção física de água e a banda próxima a 1.600 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos.

Juan & Ke-Qiang (2009) compararam o espectro FTIR da serragem de pinheiro chinês com o espectro FTIR do carvão ativado quimicamente dessa serragem e observaram que as vibrações de O-H nos grupos hidroxílicos ainda existem e são correspondentes às bandas em torno de 3.438 e 3.223 cm^{-1} . A banda localizada em aproximadamente 1.626 cm^{-1} , que é atribuída ao grupo carbonila, foi mais fraca que a da serragem do pinheiro chinês (localizada a 1.634 cm^{-1}).

4.5 Raio X

Os difratogramas de raios-X dos carvões ativados fisicamente (CA_CO₂) e quimicamente (CA_K₂CO₃) estão mostrados na Figura 11.

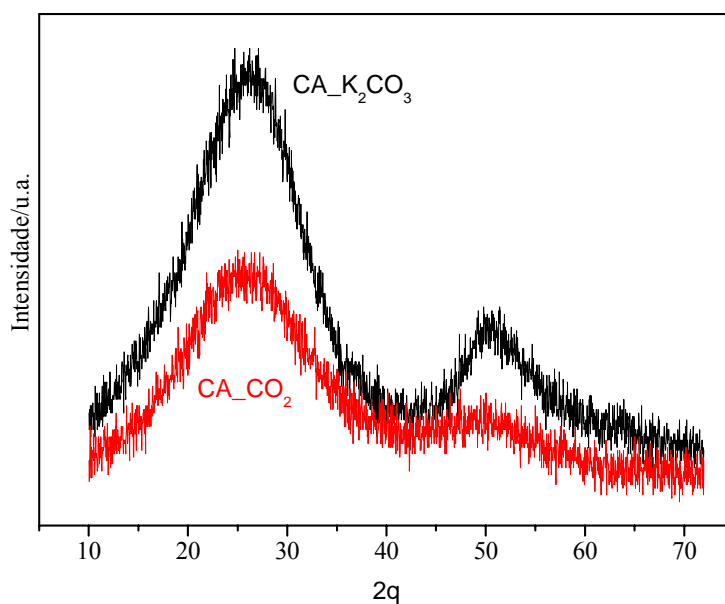


FIGURA 11 Difratograma de raios X para os carvões ativados com CO₂ e com K₂CO₃.

Observa-se que os difratogramas são típicos de materiais amorfos, com reduzidas cristalinidades (Martins, 2007), exibindo bandas largas em torno de $2\theta = 22,5$ e $2\theta = 44$, correspondentes às reflexões da estrutura micrografítica desordenada, característica dos carvões ativados (Schetino et al., 2007).

Martins et al. (2007) analisaram o carvão da serragem de *Eucalyptus*, (pirolisada a baixas temperaturas) por difratograma de raios X e observaram que

o carvão processou um pequeno pico em $2\theta = 25,9$ e um pronunciado pico em $2\theta = 26,1$, indicando a presença de quartzo e tridimita.

Wang et al. (2009), observaram que o difratograma de raios X para carvões ativados com diferentes proporções de $ZnCl_2$ para madeira, mostrou dois picos largos em torno de 23 e 24, devido à estrutura do grafite hexagonal.

4.6 Área superficial BET (S_{BET})

Nas Figuras 12 e 13 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , a 77K, dos carvões ativados preparados com serragem de eucalipto e do carvão ativado comercial, respectivamente.

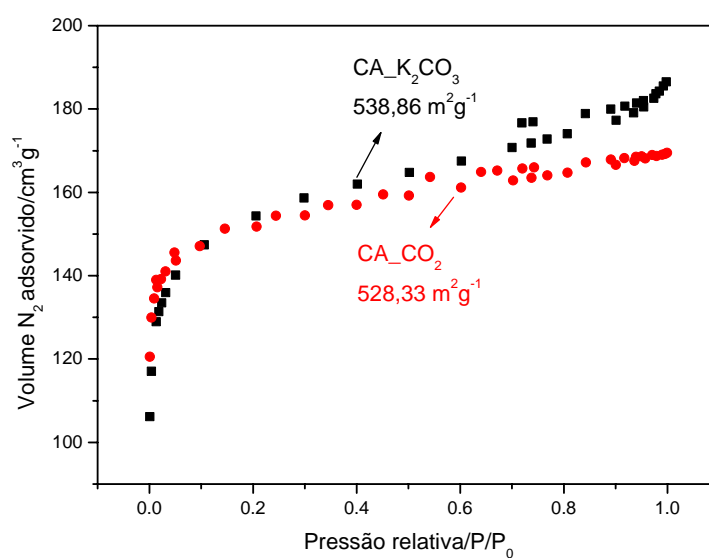


FIGURA 12 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77 K, para os carvões CA_CO_2 e $CA_K_2CO_3$.

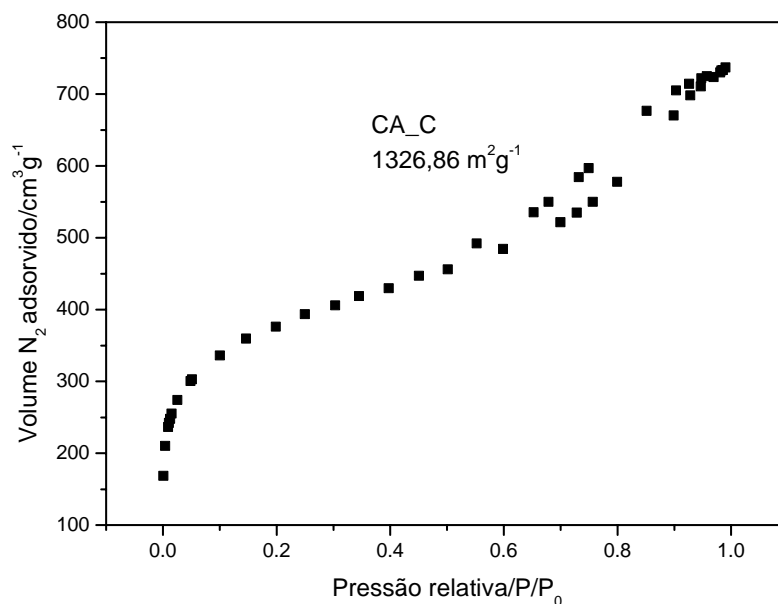


FIGURA 13 Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77K, para o carvão comercial, CA_C.

O CA_C foi o material que apresentou o maior volume de N₂ adsorvido, seguido pelo CA_K₂CO₃, enquanto o CA_CO₂ foi o material com menor volume adsorvido. A área obtida para o CA_CO₂ foi 528,33 m² g⁻¹ e para o CA_K₂CO₃ foi 538,86 m² g⁻¹, enquanto que a área obtida para o carvão comercial, CA_C, foi 1326,86 m² g⁻¹.

As isotermas apresentam elevada adsorção de N₂ em baixas pressões indicando a natureza predominantemente microporosa dos carvões. Pode-se observar também para os carvões da serragem de eucalipto (CA_K₂CO₃ e CA_CO₂) uma variação muito pequena na quantidade de N₂ adsorvido com o aumento da pressão relativa (p/p₀), comportamento típico de materiais microporosos.

Comparando-se a isoterma dos carvões ativados preparados com a classificação de isothermas propostas por Brunnauer e recomendada pela IUPAC (1982) (item 2.4.1), observa-se que as isothermas representadas na Figura 12 são do tipo I. Essa forma é típica de sólidos com microporosidade, tamanho de poros inferior a 20 Å, como é confirmado nas Figuras 14 e 15. A Figura 16 mostra a distribuição de poros no carvão ativado comercial (CA_C).

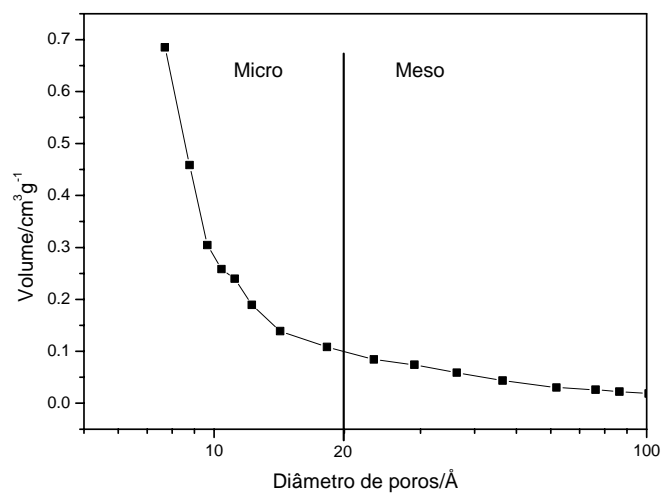


FIGURA 14 Distribuição de tamanho de poros do CA_CO2.

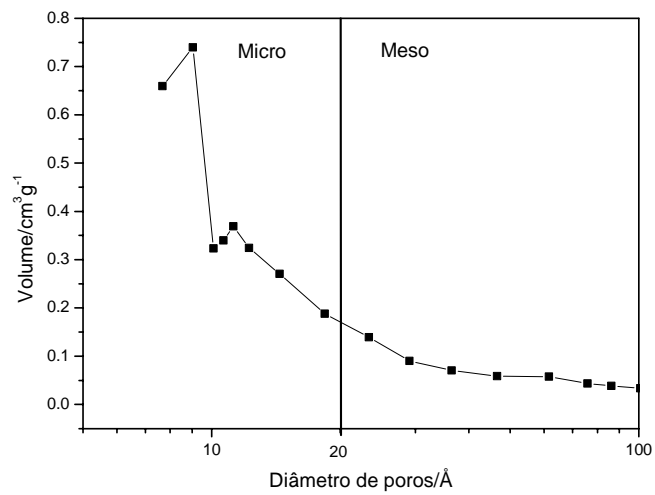


FIGURA 15 Distribuição de tamanho de poros do CA_K₂CO₃.

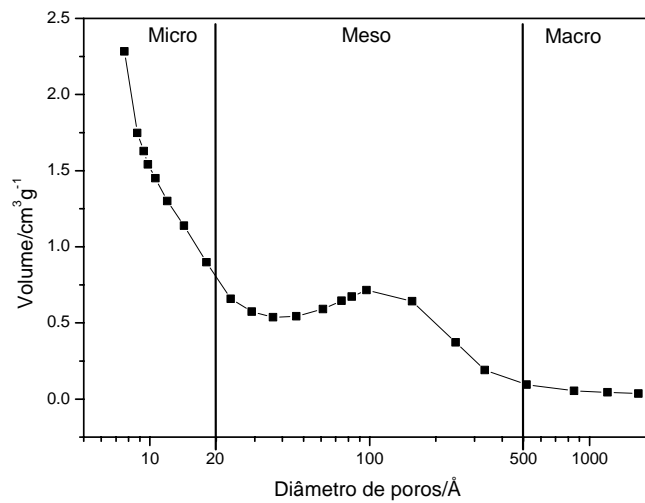


FIGURA 16 Distribuição de tamanho de poros do CA_C.

Pela distribuição do diâmetro do poro dos carvões CA_CO₂ e CA_K₂CO₃ (Figuras 14 e 15), pode-se observar que a maioria dos poros está abaixo de 20 Å. Daí conclui-se que se trata de um material microporoso.

O CA_C (Figura 16) possui certa quantidade de macroporos, o que não foi observado nos carvões produzidos com serragens de eucalipto.

Os carvões ativados microporosos proporcionam alta capacidade de adsorção de moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e diversos solventes, já os mesoporosos e macroporosos são importantes nos processos de adsorção de moléculas grandes, além de servirem como meio de transporte (Giles et al., 1960).

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias do material precursor (serragem de eucalipto) e dos carvões ativados (CA_CO₂ e CA_K₂CO₃) estão mostradas nas Figuras 17, 18 e 19.

A técnica de MEV permite a observação de canais que, apesar de não contribuírem para o processo de adsorção, estão relacionados ao transporte dos reagentes até a superfície dos microporos (Bandosz, 2006).

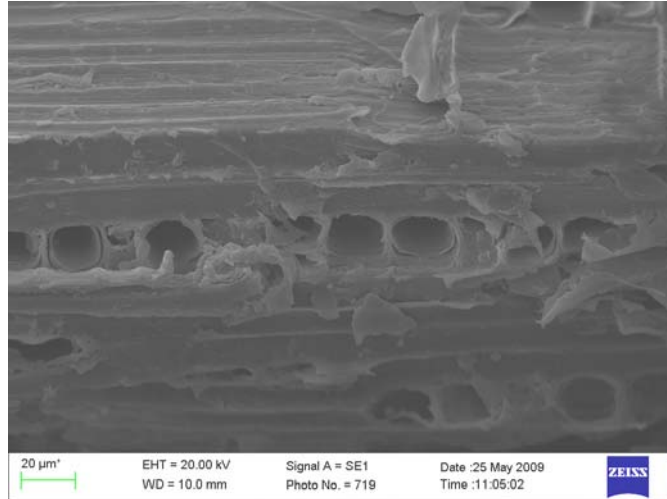


FIGURA 17 Micrografia da serragem de eucalipto

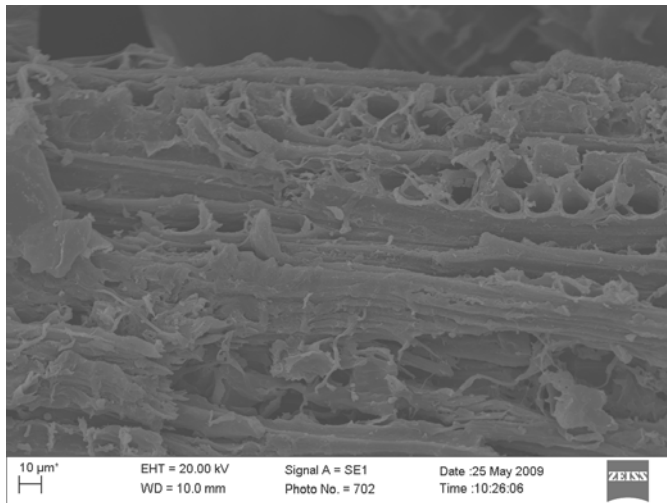


FIGURA 18 Micrografia do carvão ativado fisicamente com CO₂.

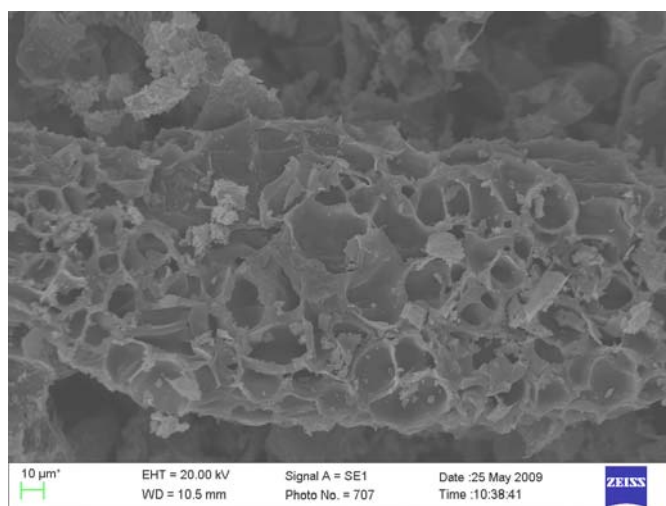


FIGURA 19 Micrografia do carvão ativado quimicamente com K_2CO_3 .

A micrografia do material precursor teve sua morfologia modificada após o processo de pirólise e ativação. A análise de microscopia eletrônica de varredura mostra a superfície porosa formada pela intensa eliminação de voláteis nas reações secundárias na estrutura da biomassa. Observa-se, nitidamente, o aumento do número de poros em consequência da ativação proposta.

Martins et al. (2007) observaram o aumento do número de poros pela variação de temperatura de 400 a 500 °C (durante a carbonização da serragem de eucalipto) e, também, o aumento do número de meso e macroporos após ativação.

4.8 Cinética de adsorção

4.8.1 Azul de metileno

A cinética de adsorção do corante azul de metileno (50 mg L^{-1}) para os carvões ativados (CA_CO₂, CA_K₂CO₃ e CA_C) está mostrada na Figura 20.

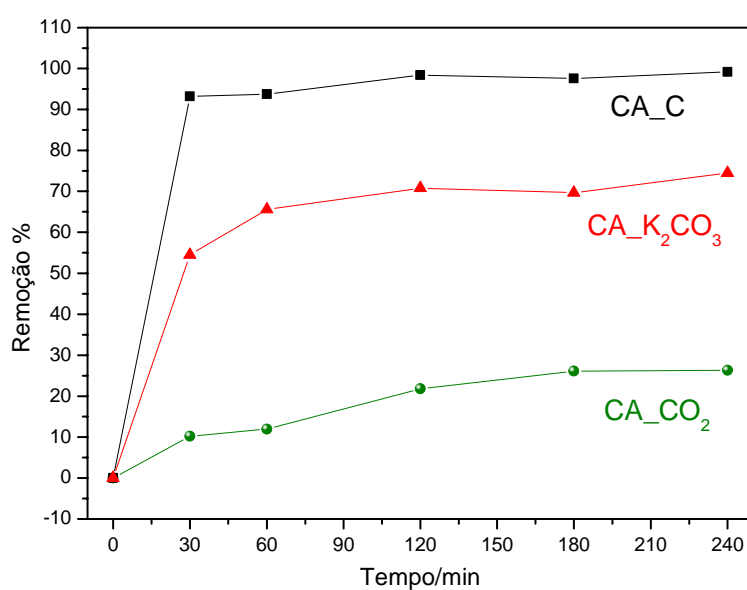


FIGURA 20 Cinética de adsorção do azul de metileno 50 mg L^{-1} (10 mg de CA; 10 mL de solução).

Pode-se observar uma rápida adsorção do corante para o carvão comercial (CA_C) e também para o carvão ativado quimicamente com K₂CO₃ (CA_K₂CO₃), devido ao preenchimento dos sítios ativos do adsorvente, atingindo o equilíbrio após 60 minutos de adsorção. Esse rápido processo de adsorção provavelmente está relacionado com os sítios de adsorção disponíveis

na superfície do carvão, seguido de um processo mais lento (Tsang et al., 2007; Bueno & Carvalho, 2007, citados por Ramos, 2008).

A remoção pelo carvão ativado fisicamente com CO_2 (CA_ CO_2) é pequena, provavelmente devido à química de superfície (pode ser observado na Tabela 4 que o CA_C e o CA_ K_2CO_3 possuem quase o dobro da quantidade de oxigênio quando comparados com o CA_ CO_2). Não houve um grande aumento na quantidade removida com o aumento do tempo de contato adsorvato/adsorvente por esse carvão.

Pode-se observar na Figura 20 que, em tempo de aproximadamente 120 minutos, todos os carvões estudados já estão saturados, ou seja, já atingiram o equilíbrio.

O carvão ativado quimicamente CA_ K_2CO_3 apresentou comportamento mais próximo do carvão ativado comercial (CA_C).

Senthilkumaar et al. (2005) estudaram a adsorção de AM (azul de metileno) em carvão de fibra de juta e mostraram que o equilíbrio de adsorção foi atingido após 250 minutos.

Ghasemi & Asadpour (2007) estudaram a adsorção de azul de metileno em carvão comercial puro (Merck), em pó, e mostraram que a remoção de azul de metileno aumentou com o tempo, mas atingiu o equilíbrio em 170 minutos.

Hameed et al. (2007) observaram que o tempo de contato necessário do corante azul de metileno, com concentrações iniciais variando de 100 a 300 mg L^{-1} , com o carvão ativado fisicoquimicamente a partir de bambu, para atingir o equilíbrio, foi 6 horas. No entanto, para concentrações maiores do corante azul de metileno (400 a 500 mg L^{-1}), precisou-se de 24 horas para atingir o equilíbrio.

Karagöz et al. (2008) encontraram que o equilíbrio da adsorção de AM, em carvões preparados a partir de torta de girassol, foi atingido somente após 900 minutos.

Pavan et al. (2008) testaram a adsorção de azul de metileno por resíduos de maracujá e observaram que o tempo de contato requerido, entre o corante azul de metileno e os resíduos de maracujá, para obter a máxima adsorção foi de 48 horas, a 25 °C. Com isto, nota-se a eficiência dos carvões ativados preparados a partir de serragens de eucaliptos (CA_CO₂ e CA_K₂CO₃).

4.8.2 Fenol

A cinética de adsorção de fenol (50 mg L⁻¹) pelos adsorventes está mostrada na Figura 21.

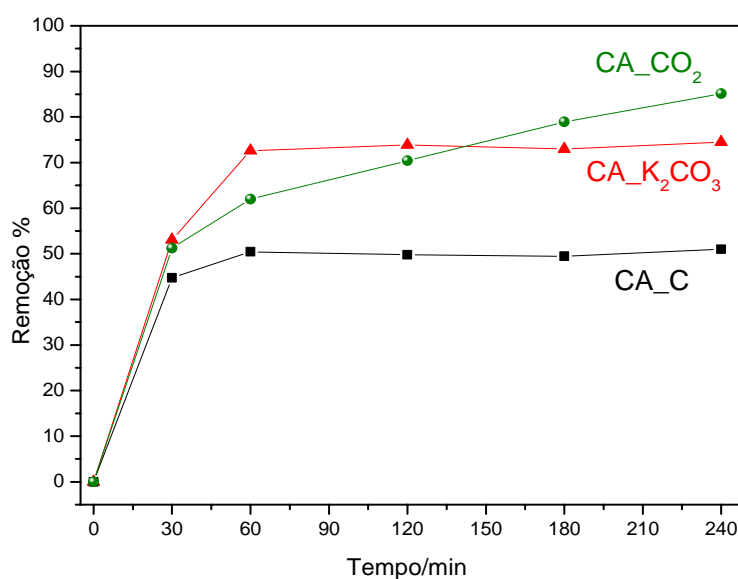


FIGURA 21 Cinética de adsorção do fenol 50 mg L⁻¹ (10 mg de CA; 10 mL de solução).

Verifica-se que, inicialmente, a remoção do fenol é rápida, tornando-se gradativamente menor até o equilíbrio ser atingido. O carvão ativado quimicamente com K₂CO₃ (CA_K₂CO₃) e o carvão comercial (CA_C),

atingiram o equilíbrio após 60 minutos. Já o carvão ativado fisicamente com CO₂ (CA_CO₂) não atingiu o equilíbrio em 240 minutos.

Tancredi et al. (2004) estudaram a adsorção de fenol em carvão ativado em pó e granular, preparados com madeira de *Eucalyptus*, e verificaram que o tempo de equilíbrio foi de 10 e 48 horas, respectivamente, para os carvões ativados em pó e granulado.

Hannafi et al. (2008) encontraram resultados semelhantes para a adsorção de fenol em carvão ativado de caroço de pêssego (equilíbrio após 60 minutos).

No entanto, Hameed & Rahman (2008) observaram que o tempo necessário para a solução de fenol (com concentração inicial variando de 25 a 150 mg L⁻¹) atingir o equilíbrio, em carvões de serragem de rattan ativados fisicoquimicamente, foi de 4 horas. Para as concentrações de fenol com concentrações iniciais mais elevadas, foi requerido um tempo maior para atingir o equilíbrio.

4.8.3 Cr⁺⁶

A Figura 22 mostra a cinética de adsorção de Cr⁺⁶ em solução de concentração 50 mg L⁻¹.

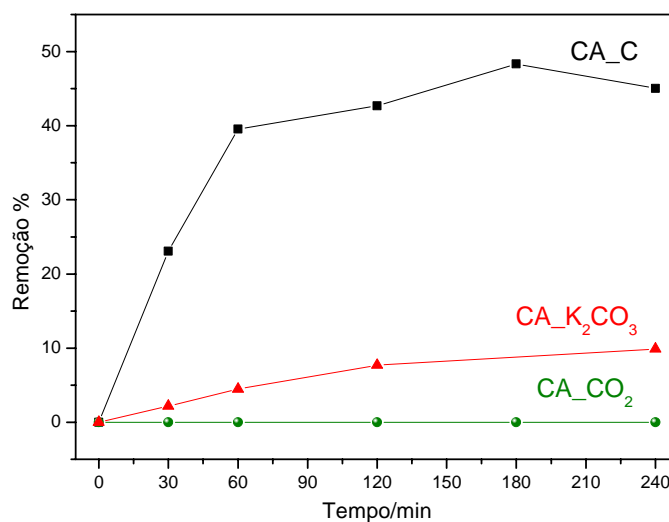


FIGURA 22 Cinética de adsorção do Cr^{+6} 50 mg L^{-1} (10 mg de CA; 10 mL de solução).

Verifica-se que a quantidade removida pelos carvões preparados tanto física quanto quimicamente é pequena, quando comparada ao carvão ativado comercial.

A pequena quantidade adsorvida pode ser atribuída à área superficial, que foi menor nos carvões preparados quando comparados com o CA_C e pela provável diferença entre os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões, uma vez que o Cr^{+6} é um composto catiônico e sua adsorção irá depender da carga eletrostática da superfície dos materiais.

Selomulya et al. (1997), estudando o mecanismos de remoção do Cr^{+6} em águas poluídas usando carvão ativado, observaram que a eficiência de remoção foi dependente da área superficial e da química de superfície.

Hamadi et al. (2001) estudaram a remoção de Cr^{+6} pela adsorção em carvão ativado de pneu, serragem pirolisada e carvão ativado comercial. Os autores observaram que a remoção pela adsorção em carvão ativado de pneu e a serragem pirolisada aumentou com o tempo e atingiu um valor máximo em aproximadamente 120 minutos, e então, permaneceu quase constante.

Khezami & Capart (2005) estudaram a remoção de Cr^{+6} em soluções aquosas por carvão ativado de tábuas de pinheiro (ativação química com KOH) e carvão ativado comercial (ativado com H_3PO_4). Eles observaram um rápido aumento inicial na capacidade de adsorção e o equilíbrio foi atingido em torno de 150 minutos, para todos os materiais. No entanto, o carvão ativado com tábuas de pinheiro atingiu o equilíbrio mais rápido que o carvão ativado comercial.

4.9 Isotermas de adsorção

4.9.1 Azul de metileno

As isotermas de adsorção do azul de metileno nos carvões ativados preparados (física e quimicamente) e no carvão ativado comercial estão mostradas na Figura 23.

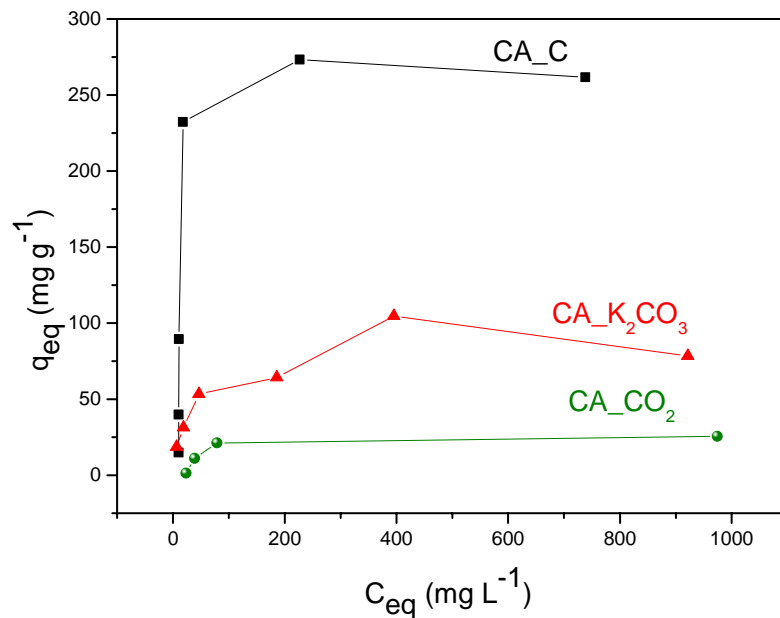


FIGURA 23 Isotermas de adsorção de azul de metileno (10 mg de carvão ativado; 10 mL de solução; temperatura ambiente).

As isotermas correlacionam a quantidade de azul de metileno adsorvida por unidade de massa do adsorvente (q_{eq}) com a concentração de azul de metileno remanescente no equilíbrio da adsorção (C_{eq}).

Os resultados experimentais foram ajustados segundo o modelo de Langmuir e de Freundlich sendo que o melhor ajuste foi observado para o modelo de Langmuir. Os resultados da adsorção estão resumidos na Tabela 6.

TABELA 6 Parâmetros de Langmuir para adsorção de azul de metileno nos carvões ativados.

Materiais	Modelo de Langmuir		
	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2
CA_C	270	0,044	0,99
CA_CO ₂	32	0,004	0,79
CA_K ₂ CO ₃	81	0,034	0,99

q_m = quantidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L = constante de Langmuir (L mg⁻¹); R^2 = coeficiente de correlação.

O carvão ativado quimicamente com K₂CO₃ (CA_K₂CO₃) mostrou-se relativamente mais eficiente na adsorção de azul de metileno que o carvão ativado fisicamente com CO₂ (CA_CO₂). Porém, ao comparar os carvões ativados produzidos a partir da serragem de eucalipto com o carvão ativado comercial, observa-se pouca eficiência.

A elevada adsorção de azul de metileno pelo carvão ativado comercial pode estar relacionada à maior quantidade de mesoporos presentes nesse material, visto que a presença de mesoporos tem sido relatada como fator determinante da adsorção de moléculas grandes, como a molécula de azul de metileno (Bestani et al., 2008; Xun et al., 2007, citados por Castro, 2009).

Martins et al. (2007) observaram que os testes para adsorção de azul de metileno demonstraram valores próximos para o carvão pirolítico (da serragem de eucalipto) e o carvão ativado comercial, indicando graus de mesoporosidade semelhantes.

Aygun et al. (2003) verificaram que a adsorção máxima de azul de metileno para carvões ativados com cascas de amêndoas foi 1,33 mg g⁻¹; para carvões ativados com casca de noqueira foi 3,53 mg g⁻¹; carvão ativado com

pedaços de damasco foi 4,11 mg g⁻¹ e para carvões ativados com casca de avelã foi 8,82 mg g⁻¹.

A adsorção máxima de azul de metileno em carvões ativados produzidos com resíduos de damasco foi 90 mg g⁻¹ (Önal, 2006); em carvões ativados produzidos com *Euphorbia rígida*, 114,45 mg g⁻¹ (Gercel et al., 2007); em carvões ativados produzidos com resíduos de maracujá foi 44,70 mg g⁻¹ (Pavan et al., 2008); em carvões ativados produzidos com torta de girassol foi 16,43 mg g⁻¹ (Karagöz et al., 2008); em carvão ativado produzido com casca de café foi 71 mg g⁻¹ (Pereira et al., 2008).

Embora alguns autores tenham verificado adsorção máxima de azul de metileno superior aos valores encontrados no carvão ativado com serragens de eucalipto, estes se mostraram de acordo com a maioria dos carvões ativados produzidos a partir de resíduos agroindustriais.

No entanto, Patnukao & Pavasant (2008) produziram carvão ativado com casca de *Eucalyptus camaldulensis* Dehn usando ativação com ácido fosfórico e encontraram capacidade de adsorção para azul de metileno 427 mg g⁻¹.

4.9.2 Fenol

As isotermas de adsorção de fenol para os carvões ativados preparados a partir de serragens de eucalipto e para o carvão ativado comercial estão mostradas na Figura 24.

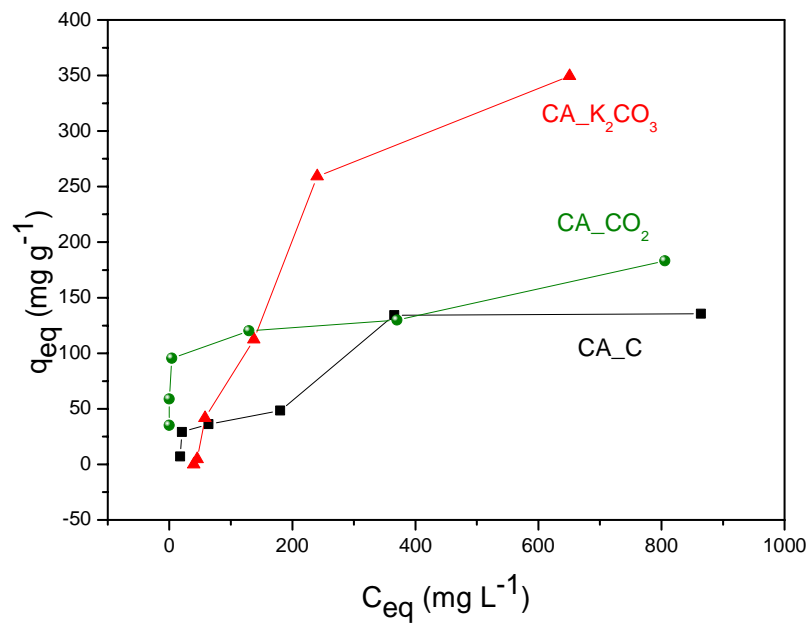


FIGURA 24 Isothermas de adsorção de fenol (10 mg de carvão ativado; 10 mL de solução; temperatura ambiente).

Os dados de adsorção de fenol nos diferentes carvões foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich sendo que para o CA_C e para o CA_K₂CO₃ o melhor ajuste encontrado foi observado para o modelo de Freundlich e para o CA_CO₂, o melhor ajuste encontrado foi para o modelo de Langmuir. Os resultados da adsorção de fenol estão resumidos nas Tabelas 7 e 8.

TABELA 7 Parâmetros de Freundlich para adsorção de fenol nos carvões ativados CA_C e CA_K₂CO₃.

Adsorvente	Parâmetros de Freundlich		
	K _F	n	R ²
CA_C	1,18	1,39	0,94
CA_K ₂ CO ₃	1,26	1,11	0,92

K_F = constante de Freundlich (mg g⁻¹) (L g⁻¹)^{1/n};
n = intensidade Freundlich; R² = coeficiente de correlação.

TABELA 8 Parâmetros de Langmuir para adsorção de fenol no carvão ativado CA_CO₂.

Adsorvente	Parâmetros de Langmuir		
	q _m	K _L	R ²
CA_CO ₂	172	0,071	0,96

q_m = quantidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L = constante de Langmuir (L mg⁻¹); R² = coeficiente de correlação.

O CA_K₂CO₃ (carvão ativado quimicamente) foi o material que apresentou maior capacidade de adsorção. Ambos os carvões ativados preparados com serragens de eucalipto (CA_K₂CO₃ e CA_CO₂) tiveram uma adsorção máxima superior ao carvão comercial (CA_C).

Tancredi et al. (2004) estudaram a adsorção de fenol em carvão ativado em pó e granular, preparados com madeira de *Eucalyptus*, e verificaram que o K_F (constante de Freundlich, que é tida como um indicador da capacidade de adsorção) foi mais alto para carvões ativados em pó que para carvões ativados granulares. Verificaram também que o valor 1/n (uma constante empírica relativa à magnitude de adsorção) foi similar para todas as amostras. Tiveram

como resultados que o fenol foi adsorvido mais rápido em carvões ativados em pó que nos granulares.

Shawabkeh & Abu-Nameh (2007) estudaram a adsorção de fenol por carvão ativado com casca de noz-pecã e observaram que a capacidade de adsorção do fenol, em pH 11, foi 18 mg g⁻¹.

Hameed & Rahman (2008) estudaram a remoção de fenol em soluções aquosas pela adsorção por carvão ativado preparados com serragens de rattan e verificaram que a capacidade de adsorção máxima foi 149,25 mg g⁻¹.

Din et al. (2009) estudaram a adsorção de fenol em carvões ativados fisicoquimicamente com casca de coco e verificaram que a capacidade de adsorção foi 205,8 mg g⁻¹.

Girods et al. (2009) estudaram a caracterização de carvões ativados por resíduos de painéis de madeira e sua capacidade de adsorção de fenol. Os autores verificaram que o carvão ativado de resíduos de painéis são adsorventes eficientes na remoção fenol em soluções aquosas, com capacidade máxima de adsorção próxima de 500 mg g⁻¹.

Efremenko & Sheintuch (2006) estudaram a predição da adsorção do soluto fenol em carvão ativado e concluíram que: i) a interação do fenol com a superfície dos grupos funcionais foi caracterizada por baixa energia de interação e, para a maioria dos grupos, é termodinamicamente instável à tolerância da temperatura; ii) em contrapartida, o fenol exibiu uma alta afinidade para adsorção hidrofóbica em superfície de carvão ativado, enquanto a adsorção de moléculas de água em soluções aquosas é desfavorável energeticamente. Por essa razão, as moléculas de água e de fenol são adsorvidas em diferentes lugares na superfície do carvão ativado; iii) nanoporos de 1-2 nm de diâmetro apresentaram a melhor posição de adsorção pelo fenol.

4.9.3 Cr⁺⁶

As isotermas de adsorção de Cr⁺⁶ para os carvões ativados preparados a partir de serragens de eucalipto e para o carvão ativado comercial estão mostradas na Figura 25.

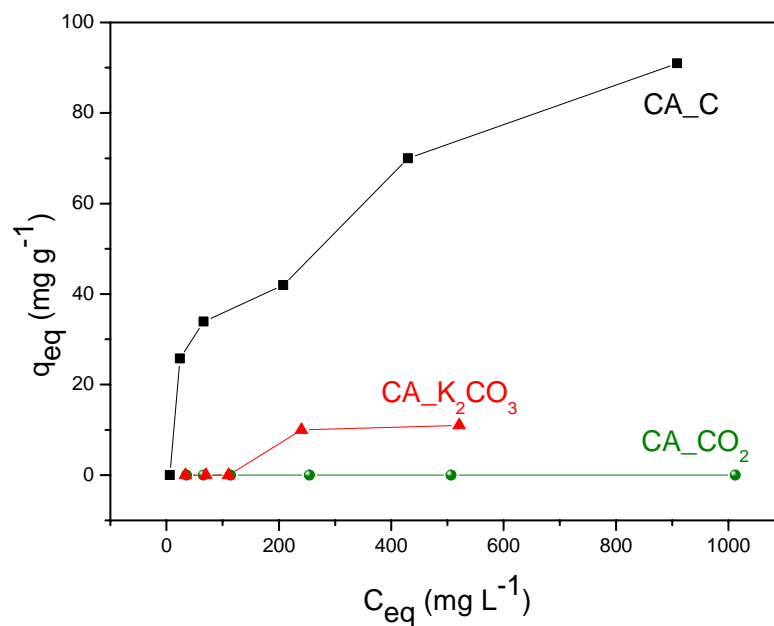


FIGURA 25 Isotermas de adsorção de Cr⁺⁶ (10 mg de carvão ativado; 10 mL de solução; temperatura ambiente).

Como podem ser observados na Figura 25, os carvões preparados com serragens de eucalipto, tanto física com quimicamente, não foram eficientes na adsorção de Cr⁺⁶.

Giraldo-Gutiérrez & Moreno-Piraján (2008) testaram a adsorção de Cr⁺⁶ em carvões ativados produzidos a partir de serragem de eucalipto e também obtiveram baixos valores de adsorções.

4.10 Caracterização do efluente liberado (bio-óleo)

4.10.1 Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG-MS)

O cromatograma de CG-MS do efluente liberado durante a carbonização da serragem de eucalipto se encontra na Figura 26.

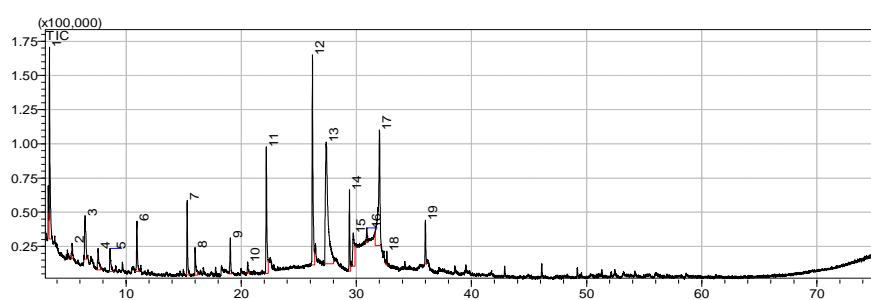


FIGURA 26 Cromatograma de CG-MS do efluente do eucalipto.

Alguns dos compostos identificados na análise do efluente liberado se encontram na Tabela 9.

TABELA 9 Alguns compostos identificados na análise de cromatografia a gás.

Pico	Nome do composto	Área (%)
1	furan-2-carbaldeído (furfural)	9,74
5	2-hidroxi-3-metilciclopent- 2-en-1-ona	1,8
6	2-metoxi- fenol (guaicol)	3,09
7	2-metoxi-4-metil fenol (homoguaiacol)	3,8
9	2- metoxi-4-etil fenol	2,05
10	2-metoxi-4-vinil-4-etenil fenol	0,65
11	2,6-dimetoxi fenol (siringol)	8,02
12	2,6-dimetoxi-4-metil fenol	12,78
13	Beta-d-glucopirranose (levoglucosan)	23,09
19	4-alil-2-dimetoxi fenol (eugenol)	2,24

Bridgwater et al. (2000), assim como Zanzi & Björnbom (2002), descrevem que os principais produtos encontrados no bio-óleo de madeira são originados diretamente da decomposição térmica, em atmosfera inerte, dos constituintes da madeira, principalente, celulose (45%) e lignina (30%).

Sabe-se que a celulose é a unidade de homopolissacarídeo linear de β -D-glicopirranose agrupadas por glicosídicos. A despolimerização resulta na formação de levoglucosanos e derivações relativas, enquanto os anéis vão formar aldeídos, álcoois, ésteres, furanos e outros. Assim como a lignina, a rápida pirólise da celulose também vai gerar alguns oligômeros (Radlein et al., 1987; Pouwel et al., 1989).

As hemiceluloses são polissacarídeos amorfos, conhecidas por apresentar mecanismos pirolíticos similares aos da celulose. Os principais produtos da pirólise rápida da celulose e das hemiceluloses podem ser categorizados em grupos de levoglucosanos e derivações relativas, furanos,

ácidos e outros componentes (como ciclopentanones e piranos) (Alen et al., 1996).

A lignina é um polímero complexo, heterogêneo e tridimensional. A rápida pirólise da lignina gera alguns compostos fenólicos voláteis e oligômeros não voláteis (conhecidos como lignina pirolítica, principalmente tri e tetrâmeros (Scholze et al., 2001).

Acetatos de dimetil hexanal são formados a partir da pirólise de terpenos, como citronelal, presentes entre os extrativos do eucalipto (Zrira et al., 1992).

Tendo em vista as limitadas fontes de combustíveis fósseis, há um grande interesse na aplicação da biomassa à base de óleo pirolenhoso, pois, além de ser usado como combustível em motores diesel e em caldeiras é também uma fonte de produtos químicos, já que pode possuir mais de 200 compostos orgânicos em sua composição (Scholze et al., 2001).

Bridgwater et al. (2003) afirmam que os produtos líquidos da pirólise (principalmente o bio-óleo) têm uma série de aplicações como: são fontes de insumos químicos, possuem concentrações elevadas de ácido acético, derivados de fenol e água, além de furanos, açúcares, alcoóis, cetonas, ésteres e aldeídos.

De forma mais específica, levoglucosano é utilizado para formação de resinas naturais; levoglicosanona é empregada para sínteses de antibióticos e agentes imunossupressores, além do emprego em ferormônios e flavorizantes químicos. Anidro-açúcares fornecem etanol através de processos fermentativos. Não obstante, os testes de combustão demonstram que o óleo de pirólise pode substituir combustíveis pesados em aplicações industriais.

Com isso, torna-se vantajoso recolher o efluente da carbonização da serragem do eucalipto e usá-lo nos mais diversos fins.

4.10.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

O espectro FTIR do efluente liberado se encontra na Figura 27.

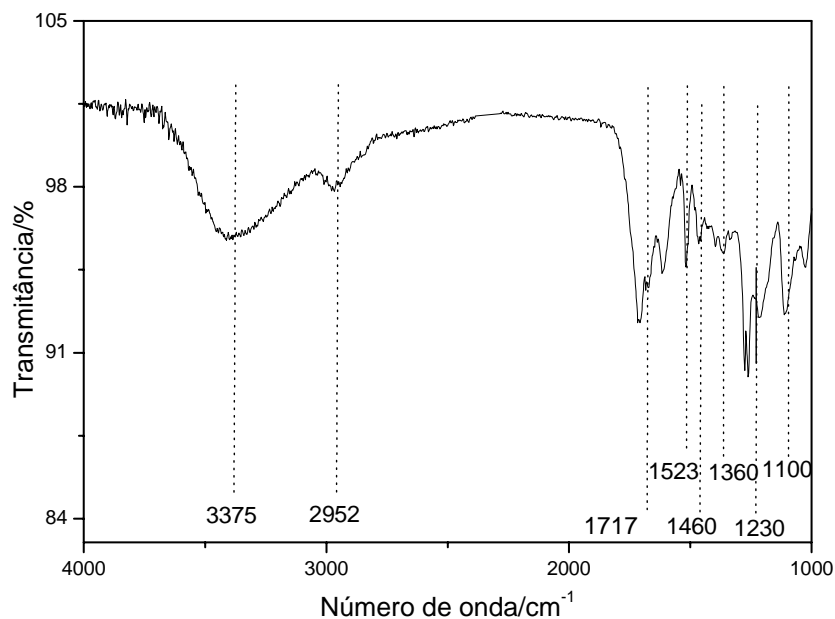


FIGURA 27 Espectro FTIR do efluente do eucalipto (bio-óleo).

O espectro de infravermelho do bio-óleo (Figura 27) apresentou bandas largas em 3.375 cm^{-1} , correspondentes à deformação axial de O-H do anel fenólico; banda média em 2.952 cm^{-1} , correspondente à deformação axial C-H de aromáticos acoplados à deformação axial da ligação C=O de ésteres e cetonas. Observa-se, também, banda característica de deformação axial normal de C=O de cetonas em 1.717 cm^{-1} e bandas correspondentes à deformação angular da ligação C=C de aromáticos em 1.523 e 1.460 cm^{-1} . A banda localizada em 1.360 cm^{-1} indica a vibração do anel siringílico, com contribuição do estiramento de C=O e de estruturas condensadas. Em 1.230 e 1.100 cm^{-1}

ocorrem bandas correspondentes à deformação axial simétrica C-O-C dos grupos metoxil (C-O anéisiringílicos) (Martins et al., 2007).

O espectro de infravermelho obtido para o bio-óleo comprovou a presença, já verificada na cromatografia de CG-MS do eucalipto, de estrutura predominante fenólica com bandas características de anéis aromáticos e grupos hidroxila, além da presença de grupos carbonila correspondentes às cetonas e ésteres e ligações O-C do grupo metoxil.

5 CONCLUSÕES

Os resíduos de serragem de *Eucalyptus* sp. possuem potencial para serem utilizados como precursores na preparação de carvões ativados (CA), utilizando ativação física (com CO₂) ou ativação química (com K₂CO₃). Os dois carvões preparados possuem microporosidade elevada e apresentaram área superficial média de 535 mg g⁻¹ nas condições em que foram preparados.

Apesar de os carvões ativados (CA_CO₂ e CA_K₂CO₃) possuírem semelhanças, apresentam capacidades de adsorção bem distintas com relação aos vários adsorvatos testados. O CA_K₂CO₃ foi o mais efetivo na adsorção do azul de metileno e do fenol e nenhum dos dois carvões foi eficiente na adsorção do Cr⁺⁶ nas condições em que foram preparados. Como os valores das áreas superficiais dos carvões foram semelhantes, pode-se atribuir essas diferenças de adsorvidade à química de superfície dos materiais produzidos.

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

A preparação de carvão ativado a partir da serragem pode estar associada à produção de bio-óleo, obtendo-se vantagens econômicas com possibilidade de utilização deste para diversos fins.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; HUSSEINY, A. A.; RAO, R. M.; GOKTEPE, I. The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. **Water Research**, New York, v. 38, n. 4, p. 1062-1068, Feb. 2004.
- ALEN, R.; KUOPPALA, E.; OESCH, P. Formation of the main degradation compound groups from woods and its components during pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 36, n. 2, p. 137-148, June 1996.
- ALTENOR, S.; CARENE, B.; EMMANUEL, E.; LAMBERT, J.; EHRHARDT, J. J.; GASPARD, S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 165, n. 1/3, p. 1029-1039, June 2009.
- AMUDA, O. S.; ADELOWO, F. E.; OLOGUNDE, M. O. Kinetics and equilibrium studies of adsorption of chromium(VI) ion from industrial wastewater using *Chrysophyllum albidum* (Sapotaceae) seed shells. **Colloids and Surfaces B: biointerfaces**, Amsterdam, v. 68, n. 2, p. 184-192, Feb. 2009.
- ANIA, C. O.; PARRA, J. B.; PIS, J. J. Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for Phenolic Compounds Removal. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 77-78, p. 337-343, June 2002.
- ANTAL, M. J.; VARHEGY, G. Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 34, n. 3, p. 703-717, Feb. 1995.
- ATKINS, P.W. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 159 p.
- AVELAR, F. F. **Utilização de fibras de piaçava (*Attalea funifera*) na preparação de carvões ativadas**. 2008. 72p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- AYGUN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 66, n. 2/3, p. 189-195, Dec. 2003.

BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation.** New York: Elsevier, 2006. v. 7, p. 571.

BAQUERO, M. C.; GIRALDO, L.; MORENO, J. C.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 70, n. 2, p. 779-784, Dec. 2003.

BARROS, A. R. B. **Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes.** 2001. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BENSTAALI, B.; BELHAKEM, M.; ADDOU, A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. **Bioresource technology**, Bera, v. 99, n. 17, p. 8441-8444, Nov. 2008.

BIANCHI, V.; CELOTTI, L.; LANFRANCHI, G.; MAJONE, F. MARIN, G.; MONTALDI, A.; SPONZA, G.; TAMINO, G.; VENIER, P.; ZANTEDESCHI, A.; LEVIS, A. G. Genetic effects of chromium compounds. **Mutation Research**, Amsterdam, v. 117, n. 3/4, p. 279-300, May/June 1983.

BORGES, F. M.; SILVA, F. P.; CARVALHO, M. C.; CARVALHO FILHO, A. G. Desenvolvimento e criação de uma unidade produtiva de carvão ativado. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 23., 2003, Ouro Preto. **Anais...** Ouro Preto: UFOP, 2003. CD-ROM.

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M. S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 82, n. 1, p. 70-77, May 2008.

BOURGOIS, J.; BARTHOLIN, M. C.; GUYONNET, R. Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product. **Wood Science and Technology**, New York, v. 23, n. 4, p. 303-310, Dec. 1989.

BRANCA, C.; DI BLASI, C. D. Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528-708 K. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 67, n. 2, p. 207-219, May 2003.

BRIGDWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 30, n. 12, p. 1479-1493, Dec. 2000.

BROWNING, B. L. **The Chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. 574 p.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, 2008.

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

CAMPOS, A. D. **Técnicas para produção de extrato pirolenhoso para uso agrícola**. Pelotas: Ministério da Agricultura, Agropecuária e Abastecimento, 2007. (Circular Técnica, 65).

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

CASTRO, C. S. **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso**. 2009. 92p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

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

CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA. **Gaseifamaz: comparação entre tecnologias de gaseificação de biomassa existentes no Brasil e no exterior e formação de recursos humanos na região norte**. São Paulo: CENBIO, 2002. Disponível em: <http://cenbio.iee.usp.br/download/publicacoes/Estado_da_Arte.pdf>. Acesso em: 29 jul. 2009.

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

CIARDELLI, G.; CORSI, L.; MARUCCI, M. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 31, n. 2, p. 189-197, Feb. 2000.

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

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 89p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução 397/2008. Altera o inciso II do § 4o e a Tabela X do § 5o, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA no 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 66, p. 68-69, abr. 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>. Acesso em: 29 out. 2008.

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

COUTINHO, B. M. F.; GOMES, S. A.; TEIXEIRA, G. V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, n. 2/3, p. 220-229, Sept. 2008.

DIAO, Y.; WALAWENDER, W. P.; FAN, L. T. Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. **Bioresource Technology**, Bera, v. 81, n. 1, p. 45-52, Jan. 2002.

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

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

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Sistemas de Produção, 4. ed. versão eletrônica. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Eucalipto>>. Acesso em: 30 set. 2008

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

FERRAZ, A.; BAEZA, J.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J. Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis. **Bioresourse Technology**, Amsterdam, v. 74, n. 3, p. 201-212, Sept. 2000.

FERREIRA, C. R.; FANTINI JUNIOR, M.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. C. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 1 - qualidade da madeira para produção de celulose Kraft. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 70, p. 161-170, abr. 2006.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, 1998.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Principles of unit operations**. 2. ed. New York: J. Wiley, 1980.

FREIRE, S. R.; ZAMORA, P. P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GARCÍA-IBÁÑEZ, P.; SÁNCHEZ, M.; CABANILLAS, A. Thermogravimetric analysis of olive-oil residue in air atmosphere. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 87, n. 2, p. 103-107, Jan. 2006.

GERCEL, O.; OZCAN, A.; OZCAN, A. S.; GERCEL, H. F. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia Rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 253, n. 11, p.4843-4852, Mar. 2007.

GERGOVA, K.; PETROV, N.; BUTUZOVA, L.; MINKOVA, V.; ISAEVA, L. Evolution of the active surface of carbons produced from various raw materials by steam pyrolysis/activation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 58, n. 3, p. 321, Mar. 1993.

GHASEMI, J.; ASADPOUR, S. Thermodynamics' study of the adsorption process of methylene blue on activated carbon at different ionic strengths. **Journal of Chemical Thermodynamics**, London, v. 39, n. 6, p. 967-971, June 2007.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms and use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, London, v. 11, p. 3974-3992, 1960.

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

GIRODS, P.; DUFOUR, A.; FIERRO, V.; ROGAUME, Y.; ROGAUME, C.; ZOULALIAN, A.; CELZARD, A. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterization and phenol adsorption capacities. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 166, n. 1, p. 491-501, July 2009.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet Spectra. In: SARKANEM, K.; LUDWING, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley, 1971. p. 241-298.

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

GONZÁLEZ, J. F.; ROMÁN, S.; ENCINAR, J. M.; MARTÍNEZ, G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 85, n. 1-2, p. 134-141, May 2009.

GORGULHO, H. F.; MESQUITA, J. P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. 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.

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

GRÖNDAHL, M.; TELEMAN, A.; GATENHOLM, P. Effect of acetylation on the material properties of glucuronoxylan from aspen wood. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 52, n. 4, p. 359, June 2003.

GUO, J.; LUA, A. C. Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 80, n. 1, p. 114-119, Apr. 2003.

GÜRSES, A.; DOCGAR, C.; KARACA, S.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R. Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 131, n. 1/3, p. 254-259, Apr. 2005.

HAMADI, N. K.; CHEN, X. D.; FARID, M. M.; LU, M. G. Q. Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 84, n. 2, p. 95-105, Oct. 2001.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L.; LATIFF, K. N. A. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. **Dyes Pigments**, London, v. 75, n. 1, p. 143-149, 2007.

HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 141, n. 3, p. 819-825, Mar. 2007.

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

HANNAFI, N. E.; BOUMAKHLA, M. A.; BERRAMA, T.; BENDJAMA, Z. Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimization. **Desalination**, Amsterdam, v. 223, n. 1/3, p. 264-268, Mar. 2008.

HAYASHI, J.; UCHIBAYASHI, M.; HORIKAWA, T.; MUROYAMA, K.; GOMES, V. G. Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with K_2CO_3 . **Carbon**, Elmsford, v. 40, n. 15, p. 2747-2752, 2002.

HU, J.; CHEN, C.; ZHU, X.; WANG, X. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 162, n. 2-3, p. 1542-1550, Mar. 2009.

IGWE, J. C.; OGUNEWE, D. N.; ABIA, A. A. Competitive adsorption of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous and non-aqueous solution by maize cob and husk. **African Journal of Biotechnology**, Nairobi, v. 4, n. 10, p. 1113-1116, Oct. 2005.

INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY. **Handbook of chemistry and physics**. Oxford: Pergamum, 1982. v. 54, p. 2201.

JUAN, Y.; KE-QIANG, Q. Preparation of activated carbon by chemical activation under vacuum. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 43, n. 9, p. 3385-3390, Mar. 2009.

KALDERIS, D.; BETHANIS, S.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. **Bioresource technology**, Bera, v. 99, n. 15, p. 6809-6816, Oct. 2008.

KARAGÖZ, S.; TAY, T.; UCAR, S.; ERDEM, M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. **Bioresource technology**, Bera, v. 99, n. 14, p. 6214-6222, Sept. 2008.

KASTANAKI, E.; VAMVUKA, D.; GRAMMELIS, P.; KAKARAS, E. Thermogravimetric studies of the behavior of lignite-biomass blends during devolatilization. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 77-78, p. 159-166, June 2002.

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

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. **Wood and cellulosic: industrial utilization, biotechnology, structure and properties**. New York: Halsted, 1987. 1130 p.

KHEZAMI, L.; CAPART, R. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 123, n. 1-3, p. 223-231, Aug. 2005.

KIM, H.; KIM, S.; KIM, H.; YANG, H. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 451, n. 1/2, p. 181, Dec. 2006.

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

KIM, S. H.; BIDKAR, A.; NGO, H. H.; VIGNESWARAN, S.; MOON, H. Adsorption and mass transfer characteristics of metsulfuron-methyl on activated carbon. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Khon Kaen, v. 18, n. 2, p. 163, Mar. 2001.

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

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba: UFPR, 2005.

KOCH, M.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; INSEL, G.; KETTRUP, A. Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI). **Chemosphere**, Oxford, v. 46, n. 1, p. 109-113, Jan. 2002.

KONSOWA, A. H. Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor. **Desalination**, Amsterdam, v. 158, n. 1, p. 233-240, Aug. 2004.

KRATOCHVIL, D.; PIMENTEL, P.; VOLESKY, B. Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent, **Environmente Science & Technology**, Easton v. 32, n. 18, p. 2693-2698, Aug. 1998.

KRISHNAN, K. A.; ANIRUDHAN, T. S. Uptake of heavy metals in batch systems by sulfurized steam activated carbon prepared from sugarcane bagasse pith. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 41, n. 20, p. 5085-5093, Oct. 2002.

LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glassmica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 40, n. 9, p. 1361, Sept. 1918.

LARGITTE, L. **Préparation et caractérisation de charbons actifs issus de trois précurseurs lignocellulosiques**: coques de dendé, graines de gayave et écorces d'amande tropicale. 2000. 147p. Thèse (Doctorat) – Université Paris Paris.

LE PAGE, J.; COSYNS, J.; COURTY, P. **Applied heterogeneous catalysis design, manufacture, use of solid catalysis**. Paris: Technip, 1987.

LEGROURI, K.; KHOUYA, E.; EZZINE, M.; HANNACHE, H.; DENOYEL, R.; PALLIER, R.; NASLAIN, R. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 118, n. 1/3, p. 259-263, Feb. 2005.

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

LIMA, E. G.; SILVA, D. A. Resíduos gerados em indústrias de móveis de madeira situadas no pólo moveleiro de Arapongas-PR. **Floresta**, Curitiba, v. 35, n. 1, jan/abr. 2005.

MALIK, P. K.; SAHA, S. K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 31, n. 3, p. 241-250, June 2003.

MARCOVICH, N. E.; VILLAR, M. A. Thermal and mechanical characterization of linear low-density polyethylene/wood flour composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 90, n. 10, p. 2775, Dec. 2003.

MARTINEZ, J. M. M. Generalidades sobre adsorción física de gases y vapores. In. _____. **Adsorción de gases y vapores por carbones**. Alicante: Secretariado de publicaciones de La Universidad de Alicante, 1990. p. 4-50.

MARTINS, A. F.; CARDOSO, A. de L.; STAHL, J. A.; DINIZ, J. Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent. **Bioresource technology**, Bera, v. 98, n. 5, p. 1095-1100, Mar. 2007.

MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; JOÃO, A.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 873-878, 2007.

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

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

MDICALICE WEB. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>>. Acesso em: 15 jul. 2008.

MOON, D. J.; CHUNG, M. J.; KIM, H.; LEE, B. G.; LEE, S. D.; PARK, K.Y. Adsorption equilibria of chloropentafluoroethane on activated carbon powder. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Khon Kaen, v. 15, n. 6, p. 619, Nov. 1998.

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

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

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Avaliação de diferentes tipos de carvão ativo na destoxificação de hidrolisado de palha de arroz para produção de xilitol. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 94-100, jan./mar. 2004.

NAIME, R. H.; FAGUNDES, R. S. **Controle da qualidade da água do Arroio Portão, RS**. Porto Alegre: UFRGS, 2005. (Pesquisa em Geociências, 32).

- NAMANE, A.; MEKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N.; HELLAL, A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 119, n. 1/3, p. 189-194, Mar. 2005.
- NASRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLÀS, J. Production of micro and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: (I) effect of zinc chloride activation. **Carbon**, Elmsford, v. 38, n. 4, p. 1905-1915, 2000.
- NASSAR, M. M.; MACKAY, G. D. Mechanism of Thermal Decomposition of Lignin. **Wood and Fiber Science**, Madison, v. 16, n. 3, p. 441, July 1984.
- NOMANBHAY, S. M.; PALANISAMY, K. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan oil palm shell charcoal. **Electronic Journal of Biotechnology**, Valparaiso, v. 8, n. 1, p. 43-53, Apr. 2005.
- OLIVARES-MARIN, M.; FERNANDEZ-GONZALEZ, C.; MACIAS-GARCIA, A. Adsorption of mercury from single and multicomponent metal systems on activated carbon developed from cherry stones. **Adsorption**, Amsterdam, v. 14, n. 4/5, p. 601-610, Oct. 2008.
- OLIVEIRA, J. T. S.; FIEDLER, N. C.; NOGUEIRA, M. **Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro III**. Jerônimo Monteiro: Supremo, 2008.
- ÖNAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 137, n. 3, p. 1719-1728, Oct. 2006.
- ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials: three independent reactions model. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 78, n. 3, p. 349-358, Feb. 1999.
- ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 380, n. 3, p. 67-78, Nov. 2001.
- ÖZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 129, n. 1/3, p. 158-163, Feb. 2005.

PANSWED, J.; WONGCHAI SUWAN, S. Mechanism of dyewastewater color removal by magnesium carbonate-hydrated basic. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 18, p. 139-144, 1986.

PAVAN, F. A.; LIMA, E. C.; DIAS, S. L. P.; ANA, C.; MAZZOCATO, A. C. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 150, n. 3, p. 703-712, Feb. 2008.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. 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, 2008.

PERUCH, B. M. G. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. 1997. 160 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

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

POUWELS, A. D.; EIJKEL, G. B.; ARISZ, P. W.; BOON, J. J. Evidence for oligomers in pyrolysis of microcrystalline cellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 15, p. 71-84, Mar. 1989.

RADLEIN, D.; GRINSHUPUN, A.; PISKORZ, J.; SCOTT, D. On the presence of anhydro-oligosaccharides in the syrups from the fast pyrolysis of cellulose Mar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 12, n. 1, p. 39-49, June 1987.

RAJI, C.; ANIRUDHAN, T. S. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and Thermodynamics **Water research**, New York, v. 32, n. 12, p. 3772, Dec. 1998.

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

RAMOS, P. H. **Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, preparados a partir do defeito pva do café na remoção de poluentes no meio aquoso.** 2008. 132 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

REINOSO, F. R.; SÁBIO, M. M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 76-77, p. 271-294, July 1998.

RENMIN, G.; MEI, L.; CHAO, Y.; YINGZHI, S.; JIAN, C. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 121, n. 1/3, p. 247-250, May 2005.

RICORDEL, S.; TAHA, S.; CISSE, I.; DORANGE, G. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 24, n. 3, p. 389-401, Mar. 2001.

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

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K. S. W. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications.** London: Academic, 1999. 467 p.

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

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** 2008. 79 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

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

SCHOLZE, B.; HANSER, C.; MEIER, D. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolysis lignin): Part II. GPC, carbonyl groups, and ¹³C-NMR. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, Amsterdam, v. 58-59, n. 1, p. 387-400, Apr. 2001.

SELOMULYA, C.; MEEYOO, V.; AMAL, R. Removal mechanism of Cr(VI) from wastewater by different types of activated carbons. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 74, n. 2, p. 111-122, Feb. 1997.

SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P. R.; PORKODI, K.; SUBBHURAAM, C. V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 284, n. 1, p. 78-82, Apr. 2005.

SENTORUN-SHALABY, C.; UCAK-ASTARLIOGLU, M. G.; ARTOK, L.; SARICI, C. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 88, n. 1/3, p. 126-34, Jan. 2006.

SHAWABKEH, R. A.; ABU-NAMEH, E. S. M. Absorption of Phenol and Methylene Blue by Activated Carbon from Pecan Shells. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 279, n. 2, p. 357-363, Dec. 2004.

SHEBANI, A. N. A. J.; VAN REENEN, A. J.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 471, n. 1-2, p. 43-50, May 2008.

SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. **Active carbon**: manufacture, properties and applications. Amsterdam: Elsevier, 1970. 1439 p.

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

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

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

RODRIGUES, Roberto. **Floresta Plantada**. São Paulo: SBS, 2009. Disponível em: <http://www.sbs.org.br/destaques_florestaplantada.html>. Acesso em: 6 jul. 2009.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA. 2009. Disponível em: <http://www.sbs.org.br/destaques_florestaplantada.html>. Acesso em: 8 jul. 2009.

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

SPAHIS, N.; ADDOUN, A.; MAHMOUDI, H.; GHAF FOUR, N. Purification of water by activated carbon prepared from olive stones. **Desalination**, Amsterdam, v. 222, n. 1-3, p. 519-527, Mar. 2008.

SRINIVASAKANNAN, C.; ABU, M. Z. B. Production of activated carbon from rubber wood sawdust. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 27, n. 1, p. 89-96, Aug. 2004.

SU, F. L. V. L.; HUI, T. M.; ZHAO, X. S. Phenol adsorption on zeolite-templated carbons with different structural and surface properties. **Carbon**, Oxford, v. 43, p. 1156-1164, 2005.

SUN, G.; XIANGJING, X. Sunflower stalks as adsorbents for colours removal from textile wastewater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Austin, v. 36, n. 5, p. 808-812, May 1997.

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

TAGLIARI, K. C.; CECCHINI, R.; VAZ ROCHA, J.A.; VARGAS, V. M. F. Mutagenicidade do sedimento e estresse oxidativo hepático em peixes sob a influência de curtumes. **Journal Brazilian Society of Ecotoxicology**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 1, p. 57-61, 2006.

TANCREDI, N.; MEDERO, N.; MÖLLER, F.; PÍRIZ, J.; PLADA, C.; CORDERO, T. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from *Eucalyptus* wood. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 279, n. 2, p. 357-363, Dec. 2004.

TEIXEIRA, G. V.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resina à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

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

THINAKARAN, N.; BASKARALINGAM, P.; PULIKESI, M. P.; PANNEERSELVAM, P.; SIVANESAN, S. Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 151, n. 2-4, p. 316-322, Nov. 2008.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A.; LINO, A. L. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para produção de carvão vegetal. **Cerne**, Lavras, v. 7, n. 2, p. 104-114, jul./dez. 2001.

TSANG, D. C. W.; HU, J.; LIU, M. Y.; ZHANG, W.; LAI, K. C. K.; LO, I. M. C. Activated carbon produced from waste wood pallets: adsorption of three classes of dyes water. **Water, Air and Soil Pollution: an international journal of environmental pollution**, Dordrecht, n. 184, p. 141-155, 2007.

VIEIRA, R. S. **Pequenos objetos de madeira de eucalipto: Possibilidade de aproveitamento de resíduo**. 2006. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal, área de concentração em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

WANDER, P. R. **Utilização de resíduos de madeira e lenha como alternativas de energias renováveis para o desenvolvimento sustentável da região nordeste do estado do Rio Grande do Sul**. 2001. 140 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

WANG, T.; TAN, S.; LIANG, C. Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced ZnCl₂ activation. **Carbon**, Oxford, v. 47, n. 7, p. 1867-1885, June 2009.

WANG, Z. M.; KANO, H.; KANEKO, K.; LU, G. Q.; DO, D. Structural and surface property changes of macadamia nut-shell char upon activation and high temperature treatment. **Carbon**, Elmsford, v. 40, n. 8, p. 1231-1239, July 2002.

WIELAGE, B.; LAMPKE, T.; MARX, G.; NESTLER, K.; STARKE, D. Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 337, n. 1/4, p. 165-169, Sept. 1999.

WIGMANS, T. Industrial aspects of production and use of activated carbons. **Carbon**, Elmsford, v. 27, n. 1, p. 13-22, 1989.

WILLIAMS, P. T.; BESLER, S. The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 72, n. 2, p. 151-59, Feb. 1993.

WU, F. C.; TSENG, R. L. High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 152, n. 3924, p. 1256-1267, Nov. 2008.

XIAO, B.; THOMAS, K.M. Adsorption of aqueous metal ions on oxygen and nitrogen functionalized nanoporous activated carbons. **Langmuir**, Washington, v. 21, n. 99, p. 3892-3802, July 2005.

XUN, Y.; SHU-PING, Z.; WEI, X.; HONG-YOU, C.; XIAO-DONG, D.; XIN-MEI, L.; ZI-FENG, Y. Aqueous dye adsorption on ordered mesoporous carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 310, n. 1/3, p. 83-89, May 2007.

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

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

YOUSSEF, A. M.; RADWAN, N. R. E.; ABDEL-GAWAD, I.; SINGER, G. A. A. Textural properties of activated carbons from apricot stones. **Colloids and surfaces B: biointerface**, Amsterdam, v. 252, n. 1-3, p. 143-151, Nov. 2004.

ZANZI, R.; SJÖSTRÖM, K.; BJÖRNBOM, E. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 23, n. 3-4, p. 357-366, Dec. 2002.

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, Apr. 1976.