



WILLIAN MIGUEL DA SILVA BORGES

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CARVÕES
ATIVADOS (PÓ E BRIQUETADOS)
PRODUZIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE
MADEIRA NA ADSORÇÃO DE POLUENTES**

LAVRAS - MG

2014

WILLIAN MIGUEL DA SILVA BORGES

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CARVÕES ATIVADOS (PÓ E
BRIQUETADOS) PRODUZIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE
MADEIRA NA ADSORÇÃO DE POLUENTES**

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

Orientadora

Dra. Maria Lucia Bianchi

LAVRAS - MG

2014

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Borges, Willian Miguel da Silva.

Avaliação do potencial de carvões ativados (pó e briquetados)
produzidos a partir de resíduos de madeira na adsorção de poluentes
/ Willian Miguel da Silva Borges. – Lavras: UFLA, 2014.

91 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Maria Lucia Bianchi.

Bibliografia.

1. Ativação física. 2. Candeia. 3. Resíduo sólido. I. Universidade
Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 662.93

WILLIAN MIGUEL DA SILVA BORGES

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CARVÕES ATIVADOS (PÓ E
BRIQUETADOS) PRODUZIDOS A PARTIR DE RESÍDUOS DE
MADEIRA NA ADSORÇÃO DE POLUENTES**

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

APROVADA em 21 de fevereiro de 2014.

Dr. Alfredo Napoli UFLA

Dr. Fabiano Magalhães UFLA

Dra. Maria Lucia Bianchi
Orientadora

**LAVRAS – MG
2014**

AGRADECIMENTOS

Ao meu Pai, que me educou, com amor e carinho, durante seus dias de vida.

À minha família, em especial minha mãe, Ana Maria e meu irmão, Cleber, por sempre estarem do meu lado, nos momentos bons e ruins, dando-me apoio nas minhas decisões.

A todas as pessoas que me ajudaram a desenvolver meu projeto, em especial à minha namorada, Eliane Cristina de Resende; à minha amiga, Ana Carolina Cunha Arantes; ao professor Fabiano Magalhães por aceitar participar da banca; ao professor Mario Cesar Guerreiro e ao pesquisador Alfredo Napoli, pelos momentos de conversas e aprendizado.

Aos Amigos que estiveram comigo durante esta jornada.

À minha orientadora, Maria Lucia Bianchi, pela atenção e dedicação à minha formação.

Aos órgãos colaboradores, UFLA, FAPEMIG, CAPES, CNPq, pela concessão da bolsa e financiamento da pesquisa.

“Se chorei ou se sorri
O importante é que emoções eu vivi.”

RESUMO

Carvão ativado é um material que tem grande área superficial e elevada porosidade, sendo produzido a partir de matéria-prima rica em carbono. Tem propriedades adsorventes, podendo ser utilizado, como uma ferramenta, no tratamento de efluentes industriais contaminados. O Brasil gera grandes quantidades de resíduos oriundos da agroindústria, que podem ser utilizados como material precursor para a preparação de carvões ativados. A indústria de extração do óleo de candeia (α -bisabolol) gera, anualmente, toneladas de resíduos de madeira que ficam no pátio das empresas, causando problemas de armazenamento e ambientais. O presente trabalho foi realizado com o objetivo de produzir carvão ativado a partir do resíduo de madeira de candeia. O uso desse resíduo seria uma solução para os problemas ambientais causados pelo descarte e armazenamento inadequado desse material. Além disso, daria uma destinação ao resíduo de madeira já processado e limpo, buscando produzir carvão ativado mais barato e com propriedades adequadas que tornassem mais eficientes os processos de adsorção de contaminantes orgânicos. A dissertação foi dividida em duas partes. A primeira consiste em um referencial teórico abrangendo carvão ativado, problemas ambientais, processos de adsorção e contaminantes orgânicos. Na segunda parte são apresentados dois artigos. No primeiro aborda-se a produção, a caracterização e a aplicação de carvão ativado preparado na forma de pó, a partir dos resíduos madeireiros da candeia e, no segundo, o preparo de carvão ativado produzido a partir do mesmo material, porém, na forma de briquetes.

Palavras-chave: Ativação física. Candeia. Adsorção.

ABSTRACT

Activated carbon is a material that has high porosity and high surface area, being produced from raw material rich in carbon. It has adsorbent properties and can be used as a tool in the treatment of industrial contaminated effluents. Brazil generates large amounts of waste coming from agribusiness that can be used as starting material for the preparation of activated carbon (AC). The extraction industry of the oil of Candeia (α - bisabolol) generates annually, tons of wood waste which remain in courtyards of the companies, causing storage and environmental problems. The present work aims to produce AC from Candeia wood wastes. The use of this residue would be a solution to the environmental problems that are caused due to improper storage and disposal of this material. Also, give a destination to the already processed wood waste and clean, seeking to produce a cheaper and suitable CA with good adsorptive properties making the adsorption processes of organic contaminants more efficient. The dissertation is divided into two parts. The first consists of a referential, covering topics like activated carbon, environmental problems, processes of adsorption and organic contaminants. The second part consists of two articles. One about the production, characterization and application of activated carbon prepared in powder form, from the timber waste of the Candeia. The other one is about the preparation of CA produced from the same material but in the form of briquettes.

Keywords: Physical activation. Candeia. Adsorption.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	10
1	INTRODUÇÃO	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO	12
	REFERÊNCIAS	25
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	31
	ARTIGO 1 Carvão ativado de resíduo de madeira de candeia: produção, caracterização e avaliação do potencial adsorptivo.....	31
	ARTIGO 2 Produção, caracterização e avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados em forma de briquete.....	62

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

O Brasil gera, anualmente, milhões de toneladas de resíduos agrícolas que, na maioria das vezes, são queimados ou descartados de maneira inadequada. Isso tem gerado uma preocupação muito grande, na sociedade e nos órgãos governamentais, o que gera a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias que facilitem as atividades de gerenciamento ambiental.

Grande volume de resíduos lignocelulósicos é gerado na indústria de extração do α -bisabolol, um óleo largamente utilizado na indústria farmacêutica e de cosmético e que é extraído da madeira da candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) Macleish e a *Eremanthus incanus* (Less.) Less).

Esses resíduos, descartados de maneira inadequada, podem gerar problemas ambientais (contaminação de solos e águas, lixiviação dos extrativos para os cursos de água e liberação de monóxido e de dióxido de carbono na atmosfera com a queima dos mesmos) e consequências sociais negativas (saúde pública com a proliferação de vetores nocivos à saúde humana), além de comprometerem todo o ecossistema local. Por esses e outros motivos, a sociedade vem cobrando medidas mais enérgicas por parte dos órgãos governamentais que, por sua vez, têm incentivado, cada vez mais, a minimização e a não geração de resíduos. O Decreto nº 7.404, de 23 de dezembro de 2010, no que diz respeito às diretrizes aplicáveis à gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos, estabelece o seguinte:

Art. 35: Na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deverá ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. (BRASIL, 2010).

Sendo assim, estudos e desenvolvimento de projetos que viabilizem a utilização dos resíduos gerados da indústria de extração do α -bisabolol para a produção de material de maior valor agregado são de grande interesse, pois podem trazer benefícios sociais e ambientais.

Uma possibilidade para o aproveitamento, bem como agregar valor a esses resíduos, é a produção de carvão ativado, que tem elevada área superficial e, portanto, alta capacidade de adsorção de uma variedade de substâncias (gases ou líquidos), podendo ser utilizado em uma infinidade de processos industriais de purificação, descontaminação, desodorização, descoloração, etc. Além disso, o Brasil tem um déficit na balança comercial do carvão ativado. Um dos problemas encontrados pelos fabricantes de carvão ativado no Brasil é, justamente, a falta de matéria-prima adequada para a produção do material.

O carvão ativado pode ser produzido a partir de materiais ricos em carbono. No Brasil, as empresas utilizam como matéria-prima, principalmente, madeira, ossos, casca de coco e casca de dendê, dentre outros materiais. O tipo de matéria-prima tem grande influência sobre as características e qualidade do produto final.

Dessa maneira, este trabalho foi realizado com os objetivos de produzir diferentes tipos de carvões ativados a partir dos resíduos madeireiros gerados da extração do óleo de candeia, caracterizar o material produzido e avaliar seu potencial para adsorção dos compostos modelos azul de metileno e fenol.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Candeia

Embora pouco conhecidas, do ponto de vista biológico e silvicultural, muitas espécies florestais nativas têm grande potencial econômico a ser explorado. A candeia pode ser considerada um exemplo nesse tipo de exploração (MORI et al., 2010).

Existem várias espécies de candeia, porém, a *Eremanthus erythropappus* (DC.) Macleish e a *Eremanthus incanus* (Less.) Less são as de maior ocorrência em Minas Gerais (SCOLFORO; OLIVEIRA; DAVIDE, 2012). Estas espécies destacam-se pela alta resistência, durabilidade e poder energético de sua madeira, além da produção de óleo essencial, gerado no metabolismo secundário da planta. O processo de produção do óleo da madeira de candeia gera um subproduto com potencial para ser aproveitado para diversos fins, como energéticos (combustão direta, briquetes, etc.) ou para a produção de painéis de madeira reconstituída, os quais agregam maior valor ao produto final (SCOLFORO; OLIVEIRA; DAVIDE, 2012).

O componente majoritário desse óleo é o α -bisabolol, 1-metil-4(1,5-dimetil-1-hidroxi-4(5)-hexenil)-1-cicloexano (Figura 1). O α -Bisabolol é um óleo largamente utilizado na indústria alimentícia (condimentos, antioxidantes, aromatizantes de alimentos e bebidas), de cosméticos (perfumes, produtos de higiene pessoal, produtos de beleza, etc.) e farmacêutica (bactericidas, fungicidas, virucidas), além de outras (TEIXEIRA et al., 1996; SCOLFORO; OLIVEIRA; DAVIDE, 2012).

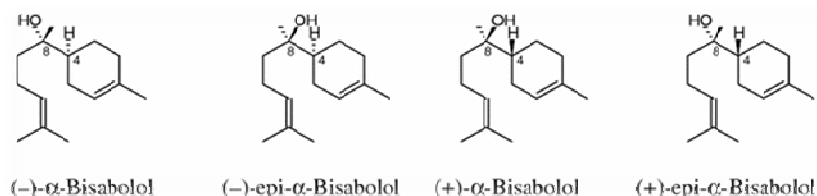


Figura 1 Estereoisômeros do α -bisabolol (KAMATOU;VILJOEN, 2010)

Há, no Brasil, seis indústrias que extraem o óleo de candeia, sendo duas em São Paulo, três em Minas Gerais e uma no Paraná. Para o isolamento do óleo essencial, é utilizado o método de destilação por arraste a vapor d'água com pressão. A capacidade de produção estimada de óleo de candeia natural bruto dessas indústrias é de 174 toneladas por ano, o que gera uma demanda de cerca de 22 mil m³ de madeira. A porcentagem de óleo extraído da madeira é de, aproximadamente, 1%. O rendimento obtido na destilação do óleo bruto para obter o α -bisabolol varia de 65% a 75%, ou seja, 1 kg de óleo de candeia natural produz de 650 a 750 gramas de α -bisabolol (GALDINO et al., 2006; SCOLFORO; OLIVEIRA; DAVIDE, 2005) e gerando 99% de resíduo de madeira. Os resíduos madeireiros da extração são fontes ricas em carbono e, geralmente, se encontram na forma de cavacos, maravalhas ou serragem, constituindo um material já processado (picado) e limpo (devido à extração a vapor para a obtenção do óleo), pronto para ser utilizado na preparação de carvões ativados (RESENDE et al., 2010).

Carvão ativado

Os carvões ativados são materiais carbonáceos caracterizados pela elevada área superficial e estrutura porosa altamente desenvolvida. A escolha do precursor e as condições de ativação nos dão a possibilidade de conceber

carvões ativados para diferentes aplicações. A indústria de carvão ativado tem utilizado, nas últimas décadas, alguns resíduos agrícolas e industriais como matéria-prima, com o objetivo de valorizar esses resíduos. Atualmente, carvões ativados são amplamente utilizados em uma gama de aplicações, tais como usos médicos, remoção de poluentes e odores, separação de gases, suporte para catalisadores e purificação de água (NABAIS et al., 2011).

Pesquisas recentes mostram que carvões ativados podem complementar as estratégias convencionais de recuperação de locais impactados por contaminantes orgânicos hidrofóbicos, como bifenilpoliclorados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e diclorodifeniltricloreto (CHO et al., 2012).

Como o carvão ativado tem vasta utilização, um dos objetivos principais em pesquisas envolvendo esse material é a busca por novos precursores, que sejam baratos e acessíveis, como resíduos industriais e agrícolas (NABAIS et al., 2011).

Assim, pesquisas envolvendo a produção, a caracterização e a avaliação do potencial de adsorção de carvão ativado são de grande importância, principalmente para o Brasil, já que tem importado grande quantidade desse produto. Além disso, nos últimos dez anos, a demanda por carvão ativado vem aumentando (Figura 2).

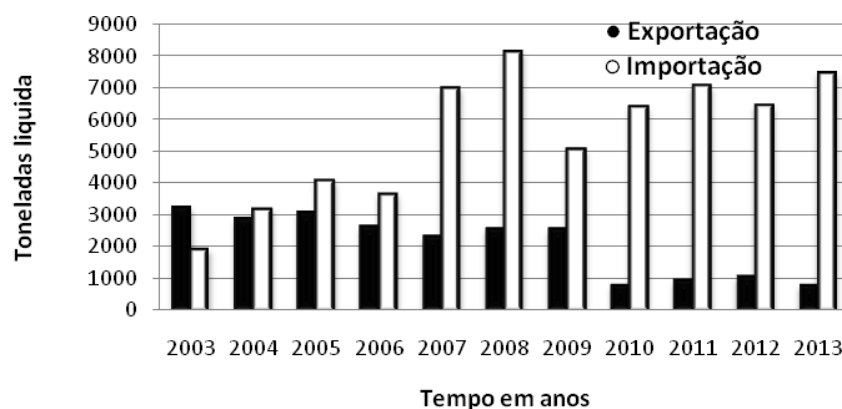


Figura 2 Importação e exportação de carvão ativado 2003-2013

Fonte: (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR, 2013)

Observa-se uma inversão do saldo da balança comercial ao longo da última década. Essa condição poderia ser modificada, já que o Brasil gera grande quantidade de resíduos agroindustriais (matéria-prima para a produção de carvão ativado) e tem potencial para gerar tecnologia adequada a cada tipo de matéria-prima.

Processos de produção de carvões ativados

Dois tipos de processos são utilizados para produzir carvão ativado: a ativação química e a ativação física, ou a combinação dos dois processos. Na ativação química, o material bruto, normalmente, é ativado por agentes ativadores, tais como KOH, NaOH, ZnCl₂, H₃PO₄ e K₂CO₃, dentre outros. Diferentes carvões ativados podem ser produzidos a partir de resíduos lignocelulósicos, como espigas de milho, casca de mandioca e caroços de azeitona (MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004). Já na ativação

física utilizam-se gases, como CO₂ e vapor de água, no processo de ativação do material.

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

A ativação física consiste na gaseificação parcial do carvão com vapor de água, dióxido de carbono e/ou ar, ou uma combinação destes em temperaturas entre 800-1.000 °C. Partes do material são removidas de forma desorganizada com a subsequente desobstrução dos poros e aumento de volume. Por exemplo, durante a pirólise da lignina e da celulose polimérica, são liberados elementos sob a forma de gases e alcatrão, deixando um esqueleto de carbono rígido. Os espaços formados constituem a porosidade do carvão. Há três fases claras no processo de produção do carvão ativado que são: (a) a perda de água na faixa de 25-200°C, (b) pirólise primária na faixa de 200-500 °C, com evolução da maior parte dos gases e alcatrão e formação da base estrutural do carvão e (c) a consolidação da estrutura do carvão em 500- 850 °C, com perda de massa muito pequena (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1992).

Propriedades do carvão ativado

A estrutura de um carvão ativado é constituída por paredes irregulares formadas por camadas hexagonais de carbono tetraédrico, que estão interligadas pelos vértices dos átomos de carbono. O carvão ativado é constituído,

basicamente, de carbono, podendo variar de 40% a 97%, porém, sua estrutura é muita rica em uma diversidade de elementos, como hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio, bem como vários outros componentes inorgânicos que formam as cinzas. O método de ativação e a composição do precursor são essenciais no desenvolvimento dos grupos químicos que farão parte da superfície do carvão ativado. Os grupos oxigenados são considerados os mais importantes presentes no carvão, principalmente pela sua abundância na constituição elementar dos carvões (GUILARDUCI et al., 2006).

A química da superfície do carvão ativado afeta fortemente a capacidade de adsorção (SHAFEEYAN et al., 2010). As características químicas dos carvões ativados são definidas pela heterogeneidade química dos grupos superficiais, que está relacionada com a presença de heteroátomos, ou seja, os demais átomos presentes na estrutura de carbono, tais como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e fósforo. O tipo e a quantidade desses elementos são derivados a partir da natureza do material precursor ou introduzidos durante o processo de ativação (EL-SAYED; BANDOSZ, 2004). Grupos funcionais de superfície (que são formados a partir desses heteroátomos) e os elétrons deslocalizados da estrutura de carbono determinam o caráter ácido ou básico da superfície do carvão ativado (LASZLO; SZÚCS, 2001). Na Figura 3 são apresentados os grupos normalmente presentes na superfície de um carvão ativado.

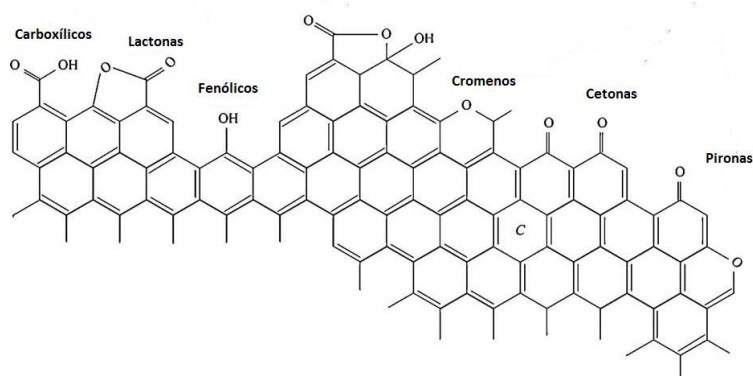


Figura 3 Grupos funcionais na superfície de um carvão ativado (SHAFEEYA et al., 2010)

Dentre as características do carvão ativado que definirão suas propriedades particulares estão a estrutura porosa e a área superficial específica. Sua porosidade é dada pelo grau de desordem das camadas e espaços ou poros que se abrem no processo de ativação do material. O carvão ativado tem uma estrutura de poros altamente desenvolvida. De acordo com a International Union Pure Applied Chemistry (1994), os poros dos carvões ativados são classificados quanto à forma e quanto à dimensão (Tabela 1).

Tabela 1 Classificação dos poros de acordo com o diâmetro

Macroporos	maior que 50 nm
Mesoporos	entre 2 e 50 nm
Microporossecundário	entre 0,8 e 2 nm
Microporos primários	menor que 0,8 nm

Os poros podem também ser classificados de acordo com a sua acessibilidade ao ambiente (Figura 4). Os poros que se comunicam com a

superfície externa são denominados poros abertos, como (b), (c), (d), (e) e (f). Eles são acessíveis por moléculas ou íons nas redondezas. Alguns são abertos apenas em uma extremidade (b e f) e são descritos como poros cegos, ou seja, sem saída. Outros podem ser abertos nas duas extremidades (e). Poros classificados como fechados (a) são produto da evolução insuficiente de substâncias gasosas. Embora o poro fechado não esteja relacionado à adsorção e à permeabilidade de moléculas, ele tem influência nas propriedades mecânicas dos materiais sólidos (ZDRAVKOV et al., 2007).

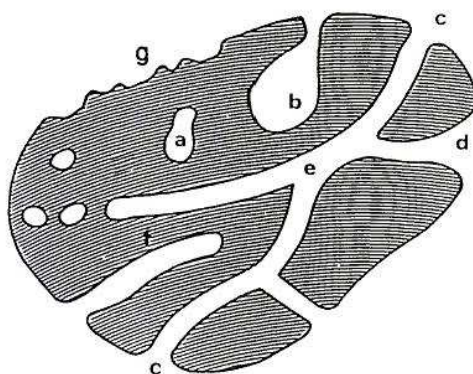


Figura 4 Esquema de classificação de poros, de acordo com a sua disponibilidade para ambiente: a – poros fechados; b, f - poros abertos somente em uma extremidade; c, d, g - poros abertos; e – poro aberto nas duas extremidades. Adaptado International Union Pure Applied Chemistry (1994)

Processos de adsorção

A interação de substâncias a uma superfície é chamada de adsorção. A substância que é adsorvida é chamada de adsorbato e o material que adsorve é o adsorvente ou substrato. O processo de adsorção em um sólido pode ser dividido, basicamente, em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No

processo de adsorção física, ou fisiosorção, as interações envolvidas entre o adsorbato e o adsorvente são as de van der Waals (interação de dispersão ou interação dipolo-dipolo, por exemplo), em que não há transferência nem compartilhamento de elétrons. Essas interações são fracas, porém, de longo alcance. É um fenômeno reversível em que se observa a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre o adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas ($\Delta H_{\text{ads}} = 10$ a 40 kJ mol^{-1}) e o equilíbrio é atingido rapidamente. Na adsorção química, ou quimissorção, há interações químicas entre o adsorbato e o adsorvente. Nesse caso, as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, usualmente covalentes, formando uma camada sobre a superfície sólida. O processo é irreversível e há uma maior liberação de energia ($\Delta H_{\text{ads}} = 40$ a $1.000 \text{ kJ mol}^{-1}$) (ATKINS, 2008; DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011).

Uma das ferramentas mais utilizadas para avaliar o potencial de adsorção de um carvão ativado é a isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção representam as relações de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato que, geralmente, são descritas pela razão entre a quantidade de soluto adsorvido (q_{eq}) *versus* a quantidade remanescente na solução em equilíbrio (C_{eq}). Para a obtenção de uma isoterma de adsorção, uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade de adsorbato adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente (BOHN; MCNEAL; O'CONNOR, 1979). Empregando-se os dados experimentais obtidos, traça-se a isoterma de adsorção utilizando-se a Equação 1.

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

Equação 1

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

A isoterma de adsorção, segundo o modelo de Langmuir, tem sido aplicada em processos reais de adsorção. A teoria envolvida neste modelo considera que a adsorção ocorre em sítios homogêneos no adsorvente e, ainda, que apenas uma molécula é capaz de ocupar um determinado sítio, formando uma monocamada (PINTO; SILVA; SARAIVA, 2013). A curva de saturação da monocamada pode ser representada pela Equação 2.

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Equação 2}$$

As constantes q_m e K_L são características da equação de Langmuir e designam a capacidade teórica de saturação da superfície em monocamada e a constante de equilíbrio do processo de adsorção, respectivamente. As duas constantes podem ser obtidas por métodos de ajuste lineares (Equação 3) não lineares (Equação 2).

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_{eq} \quad \text{Equação 3}$$

Construindo-se o gráfico de C_{eq}/q_{eq} *versus* C_e é possível obter o valor de $1/q_m$ pela inclinação da reta e $1/q_m K_L$ pode ser obtido pelo intercepto da reta com o eixo y do gráfico. As constantes de Langmuir K_L e q_m e o coeficiente de correlação para este modelo podem ser determinados pela equação linearizada. Porém, com o desenvolvimento de métodos de ajuste não lineares aliados ao acesso fácil aos recursos de informática, têm-se utilizado os ajustes não lineares

para a determinação dos parâmetros q_m e K_L . Os valores obtidos pelos métodos não lineares são mais fiéis ao modelo, quando comparados aos dados obtidos pelo método da linearização sendo preferencialmente adotado.

O modelo descrito por Freundlich, diferentemente do modelo de Langmuir, considera que o processo de adsorção pode ocorrer em multicamadas, no qual os sítios de adsorção não são iguais. Em seus estudos, Freundlich encontrou que a quantidade de soluto adsorvida aumentava exponencialmente com o valor da concentração do soluto na solução em equilíbrio, C_e , por um fator $1/n$, para temperaturas constantes. Essa isoterma empírica pode ser aplicada satisfatoriamente para sistemas não ideais, que envolvem sítios de adsorção heterogêneos, podendo ser expressa pela Equação 4.

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 4}$$

em que C_{eq} e q_{eq} são a concentração do adsorvato na fase líquida e sólida, respectivamente e K_F e n , os coeficientes de Freundlich. Os parâmetros do modelo de Freundlich podem ser determinados por métodos de ajustes não lineares ou pela Equação 5, que é convenientemente utilizada em sua forma logarítmica. Os parâmetros de Freundlich encontrados pelos métodos não lineares são mais fiéis ao modelo.

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad \text{Equação 5}$$

Contaminação de efluentes líquidos

O aumento populacional e o conseqüente aumento das atividades industriais e agrícolas vêm contribuindo para o agravamento dos problemas

ambientais, e um dos principais motivos de preocupação é a contaminação das águas superficiais e subterrâneas (KUNZ et al., 2002). Diversos compostos orgânicos são considerados responsáveis por problemas de contaminação ambiental, principalmente em razão da sua elevada toxicidade, difícil degradação natural e, portanto, elevada persistência (TSAI; WU, 2013)

As indústrias do setor têxtil poluem grande volume de água potável. Ela utiliza uma infinidade de substâncias químicas (principalmente corantes) e gera volumes enormes de efluentes, durante as várias fases de processamento dos tecidos. Como a preocupação com o meio ambiente é, hoje, um problema global, as indústrias estão encontrando novas soluções e desenvolvendo tecnologias alternativas para diminuir os danos ambientais. No entanto, há um grande desafio na busca por novas tecnologias que sejam eficientes, baratas, viáveis e que solucionem o problema das águas residuais das indústrias têxteis (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

O azul de metileno (Figura 5) é um corante de caráter básico pertencente à classe das fenotiazinas. É um composto orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool e bastante utilizado como corante celular. Quando em solução, produz cátions coloridos e, por isso, é um corante catiônico (GUARATINI; ZANONIL, 2000). Esse corante tem sido empregado como molécula modelo em pesquisas envolvendo processos de adsorção e 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 geralmente utilizados nas indústrias.

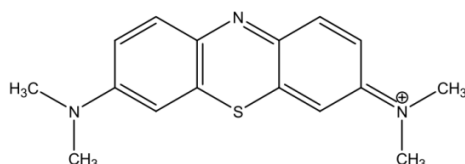


Figura 5 Estrutura molecular do corante azul de metileno

Outro composto bastante utilizado como modelo em estudos de tratamento de águas residuais (testes de adsorção) é o fenol. Ele é largamente utilizado por uma infinidade de indústrias de base de vários segmentos (farmacêutica, petroquímica, polímeros, pesticidas, etc.) como um composto de partida ou formado como intermediário em várias reações, além de ser formado *via* oxidação de hidrocarbonetos aromáticos de alto peso molecular (MESSELE et al., 2012; DABROWSKI et al., 2005). Como é muito utilizado, existe sempre o problema da contaminação pelo descarte inadequado desses compostos em corpos d'água.

Os padrões estabelecidos para compostos fenólicos são restritivos, visto que estes compostos conferem sabor e odor desagradável às águas, mesmo se presente em concentrações muito baixas (SINGH et al., 2008). Além disso, podem exercer efeitos negativos sobre diferentes processos biológicos e são reconhecidos como agentes cancerígenos tóxicos. De acordo com a Resolução 020/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, o CONAMA, o limite máximo permitido de fenóis em corpos d'água é de $0,001 \text{ mg L}^{-1}$.

REFERÊNCIAS

AMAYA, A. et al. Activated carbon briquettes from biomass materials. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, n. 8, p. 1635-41, May 2007.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BOHN, H. L.; MCNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soilchemistry**. New York: John Wiley, 1979.

BRASIL. Decreto nº 7.404 de 23 de dezembro de 2010. Regulamenta a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 23 dez. 2010.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 397/2008, de 3 de abril de 2008. Altera o inciso II do parágrafo 4º e a Tabela X do parágrafo 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, 7 abr. 2008. p. 68-69.

CHO, Y. M. et al. Long-term monitoring and modeling of the mass transfer of polychlorinated biphenyls in sediment following pilot-scale in-situ amendment with activated carbon. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 129-130, p. 25-37, Mar. 2012.

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

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; AYARZA, J. A. C. Biomassa no Brasil e no mundo. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. 2 ed. Campinas: UNICAMP, 2008.

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

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-Carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, São Paulo v. 34, n. 5, p. 764-770, Mar. 2011.

DEIANA, A. C. et al. Use of grape must as a binder to obtain activated carbon briquettes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 585-591, Oct./Dez. 2004.

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

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

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

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

INSTITUTO DE PESQUISAS ECONÔMICAS APLICADAS. **Relatório de pesquisa: diagnóstico dos resíduos sólidos industriais**. Brasília: IPEA, 2012.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Zurich: IUPAC, 1994. Disponível em: < <http://www.iupac.org/home/publications.html>>. Acesso em: 22 fev. 2013.

KAMATOU, G. P. P.; VILJOEN, A. M. A review of the application and pharmacological properties of α -bisabolol and α -bisabolol-rich oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 87, n. 1, p. 1-7, Oct. 2010.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.

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

LIMA, S. R. et al. Estudo dos constituintes macromoleculares, extrativos voláteis e compostos fenólicos da madeira de candeia-moquinia polymorpha (less.) Dc. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 2 p. 145-155, abr./jun. 2007.

MACIÁ-AGULLÓ, J. A. et al. Activation of coal tar pitch carbon fibres: physical activation vs. chemical activation. **Carbon**, Oxford, v. 42, n. 7, p. 1367-1370, Feb. 2004.

MACIÁ-AGULLÓ, J. A. et al. Activation of coal tar pitch carbon fibres: physical activation vs. chemical activation. **Carbon**, Oxford, v. 42, n. 7, p. 1367-1370, Feb. 2004.

MCCUE, J. C.; TOLLES, E. D.; YAN, Z. Q. **Preparation of high activity, high density activated carbon with activatable binder, US Patent 5,538,932**. Washington: IFI Claims, 1996.

MESSELE, S. A. et al. Phenol degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe supported over activated carbon. **Procedia Engineering**, Prague, v. 42, p. 1499-1503, Aug. 2012.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. **ALICEweb2**. Brasília: Secretaria de Comércio Exterior, 2013. Disponível em: <<http://aliceweb2.mdic.gov.br/>>. Acesso em: 04 dez. 2013.

MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 241, n. 1-3, p. 15-25, July 2004.

MORI, C. L. S. de O. et al. Caracterização Anatômica, química e Física Da Madeira De Candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) Macleish). **Cerne**, Lavras, n. 4, v. 16 p. 451-456, out./dez. 2010.

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

PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. Production and characterization of the activated carbon from buriti stone (*Mauritiaflexuosa* L. f.) to evaluate the adsorption's process of copper (II). **Acta Amazonica**, Mánaus, v. 43, n. 1, p. 73-80, Mar. 2013.

RESENDE, E. C. de et al. Producción y caracterización de carbones activados a partir de residuos de candeia (*eremanthus erythropappus*) y su aplicación en la adsorción de compuestos orgánicos production and characterization of activated carbons from waste candeia *Eremanthus* er. **Revista Colombina Química**, Bogotá, v. 39, n. 1, p. 111-120, Jan./Apr. 2010.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation:an overview. **Carbon**,Oxford, n.7, v. 30, 1111-1118, March 1992.

ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.

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

SCOLFORO, J. R. S.; OLIVEIRA, A. D. de; DAVIDE, A. C. **Manejo sustentado das candeias *Eremanthus erythropappus* (DC.) MacLeish e *Eremanthus incanus* (Less.) Less.** Lavras: Editora da UFLA, 2005.

SCOLFORO, J. R. S.; OLIVEIRA, A. D. de; DAVIDE, A. C. **Manejosustentável da Candeia:** o caminhar de uma nova experiência florestal em Minas Gerais. Lavras: Editora UFLA, 2012.

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

SINGH, K. P. et al. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 150, n. 3, p. 626-641, Feb. 2008.

TEIXEIRA, M. C. B. et al. Influência da luz na germinação de sementes de candeia (*Vanillosmopsis erythropappa* Shuh. Bip.). In: ENCONTRO REGIONAL DE BOTÂNICA, 28., 1996, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: SBB, 1996. p. 35-41.

TSAI, W. T.; WU, P. H. Environmental concerns about carcinogenic air toxics produced from waste woods as alternative energy sources. **Energy Sources, Part A: recovery, utilization, and environmental effects**, Philadelphia, v. 35, n. 8, p. 725-732, Feb. 2013.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, London, v. 93, n. 1, p. 154-168, Jan. 2012.

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

,

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1

**CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUO DE MADEIRA DE CANDEIA:
PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL
ADSORTIVO**

Artigo redigido conforme norma da revista Química Nova “Versão Preliminar”

Willian Miguel da Silva Borges^a, Maria Lucia Bianchi^{a*}

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 3037, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

*e-mail: bianchi@dqi.ufla.br

ACTIVATED CARBON FROM CANDEIA WOOD WASTES:
PRODUCTION CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF THE
ADSORPTIVE POTENTIAL

Abstract

Activated carbons (ACs) were produced from Candeia wood wastes, generated after oil (α -bisabolol) extraction. The wood residues were burned at 550 ° C, then the material was activated with CO₂ (g) using different temperatures and activation times. The CAs produced has obtained BET area estimated between 303-1036 m² g⁻¹. The chemical characteristics of the surface of the activated carbon were determined by Boehm titration. The adsorption tests of methylene blue and phenol were conducted and satisfactory results were obtained. The experimental data show that the properties of the activated carbons depend on the temperature and time of activation and the type of chemical groups on the surface of the material.

Keywords: Physical activation; residue; adsorption.

CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUO DE MADEIRA DE CANDEIA:
PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL
ADSORTIVO

Resumo

Carvões ativados foram produzidos a partir dos resíduos da madeira de candeia, provenientes da indústria de extração do óleo α -bisabolol. Os resíduos da candeia foram carbonizados a 550 °C e, em seguida, o material foi ativado com $\text{CO}_{2(g)}$, utilizando diferentes temperaturas e tempos de ativação. Os carvões ativados obtiveram área BET estimada com valores entre 303-1.036 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. As características químicas da superfície dos carvões ativados foram determinadas pelo método de titulação de Boehm. Testes de adsorção com azul de metileno e fenol foram realizados e resultados satisfatórios foram obtidos. Os dados experimentais demonstram que as propriedades dos carvões ativados dependem da temperatura e do tempo de ativação, além dos grupos químicos presentes na superfície dos materiais.

Palavras-chave: Ativação física, resíduo, adsorção

INTRODUÇÃO

O α -bisabolol é um óleo largamente utilizado na indústria farmacêutica e de cosmético e é extraído da madeira da candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) Macleish)¹. Sendo assim, a indústria de extração do α -bisabolol gera grande volume de resíduo madeireiro, já que o rendimento em óleo é de somente 1%. O resíduo de madeira gerado fica nos pátios das empresas, causando problemas de armazenamento e ambientais. Uma solução para o aproveitamento dessa madeira seria sua utilização como matéria-prima na produção de outro material, como, por exemplo, carvão ativado. Vários pesquisadores utilizaram diferentes tipos de resíduos lignocelulósicos, como sabugo de milho,² pó de bambu, casca de amendoim, casca de arroz,³ resíduos de móveis de madeira,⁴ casca de coco,⁵ casca de romã,⁶ etc., na preparação de carvões ativados. A grande vantagem de se utilizar resíduos lignocelulósicos para a produção de carvão ativado é que são baratos e, no caso do resíduo da madeira de candeia, já estão processados (picados) e limpos (devido ao processo de extração), prontos para serem utilizados.

Carvões ativados são utilizados amplamente na indústria alimentícia, farmacêutica, na recuperação de solventes, no tratamento de água potável, dentre outros, além de constituírem adsorventes eficazes na remoção de contaminantes orgânicos indesejados de efluentes industriais⁷.

Dois processos de ativação são utilizados, o químico e o físico. A ativação física é a gaseificação parcial do carvão com vapor de água, dióxido de carbono e/ou ar, ou uma combinação destes em temperaturas entre 700-1.000 °C. O processo químico é realizado por impregnação do precursor com uma substância química (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $ZnCl_2$, hidróxidos de metais alcalinos), em seguida, tratado termicamente a temperaturas moderadas (400-600 ° C) e, na

maioria dos casos, obtém-se grande área superficial. Entretanto, o processo químico de ativação gera resíduo e, portanto, tem maior impacto ambiental e é mais oneroso. Já no processo físico, as temperaturas utilizadas são maiores, porém, ocorre menor geração de resíduos. Assim, o impacto ambiental do processo físico é menor⁸⁻⁹.

Os processos de ativação, assim como a matéria-prima utilizada na preparação do carvão, irão definir as características e as propriedades do material produzido. Após o estudo dessas características e propriedades, é possível estabelecer a aplicação mais adequada para o carvão ativado. Dessa maneira, as buscas por matérias-primas mais baratas e eficientes, além de estudos relacionados às propriedades do carvão ativado produzido a partir dessas fontes alternativas, são de grande importância. Apesar de o Brasil ser um grande gerador de resíduos lignocelulósicos, ainda não é autossuficiente na produção de carvões ativados e importa grande quantidade do produto.¹⁰

Tendo em vista a necessidade da produção de carvões ativados, este trabalho foi realizado com o objetivo de preparar carvões ativados a partir do resíduo da madeira de candeia, utilizando o processo de ativação física com $\text{CO}_{2(g)}$ (com a variação de parâmetros como tempo e temperatura de ativação), fazer a caracterização dos materiais produzidos e avaliar seu potencial em processos de adsorção de azul de metileno e fenol.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostra

O resíduo madeireiro da candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) MacLeish) foi cedido pela empresa Atina - Ativos Naturais – Ltda. (Pouso Alegre, MG).

O resíduo madeireiro utilizado neste trabalho, como precursor na produção dos carvões ativados, passou pelo processo de extração do α -bisabolol pela técnica de arraste a vapor, não tendo extrativo, sendo limpo e em forma de cavacos.

Preparação do material precursor para o processo de ativação

No preparo dos carvões ativados, o resíduo madeireiro proveniente do processo de extração do α -bisabolol foi peneirado em peneiras de 40-60 mesh, obtendo-se um material com granulométrica menor que 0,42 mm e maior que 0,250 mm.

Carbonização

O resíduo peneirado foi carbonizado em forno tipo mufla, sem utilização de qualquer gás inerte. Para a carbonização, foram utilizados 25 g do material, divididos em três cadinhos de porcelana, que foram inseridos em uma cápsula de aço inox (reator) e levados para dentro da estrutura interna da mufla.

A mufla foi aquecida de acordo com a rampa de aquecimento mostrada na Figura 1, de 25 °C a 40 °C, com taxa de aquecimento de 1,67 °C min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 30 minutos e de 40 a 550 °C, com taxa de aquecimento de 1,67 °C min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 60 minutos. O resfriamento ocorreu de forma natural e gradativa, após o tempo de 60 minutos a 550 °C.

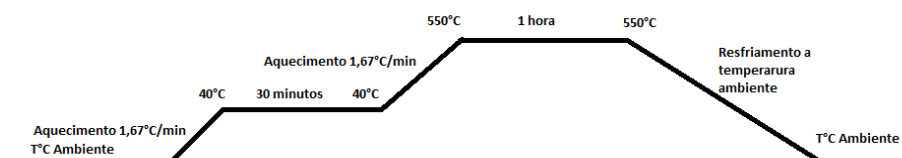


Figura 1 Esquema da rampa de aquecimento do processo de carbonização

Ativação dos carvões

O material carbonizado foi ativado em forno tubular elétrico, utilizando $\text{CO}_{2(g)}$ como agente de ativação. No processo de ativação, aproximadamente 3,5 g do material foram divididos em três barquetas de porcelana que foram inseridas em tubo de molita 710 de 46,5 mm de diâmetro externo, 3,5 mm de espessura e 80 cm de comprimento. Após isso, o tubo de molita contendo os materiais foi inserido no forno e suas extremidades foram fechadas com rolhas de borracha furadas para permitir o fluxo de $\text{CO}_{2(g)}$ no interior do recipiente. Um rotômetro foi utilizado para regular do fluxo de $\text{CO}_{2(g)}$.

O material carbonizado foi ativado no tempo (t) de 1 ou 3 horas, nas temperaturas (T) de 700 °C, 800 °C e 900 °C (Figura 2). Três repetições foram realizadas para cada ativação. O fluxo de $\text{CO}_{2(g)}$ foi de 100 mL min^{-1} , para todas as ativações e a taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C min^{-1} . Ao final do processo, o forno foi desligado e o fluxo de $\text{CO}_{2(g)}$ mantido até a temperatura de 200 °C. Os materiais produzidos foram denominados de acordo com a Figura 2. Os carvões ativados foram retirados do forno após atingirem a temperatura de 150 °C.

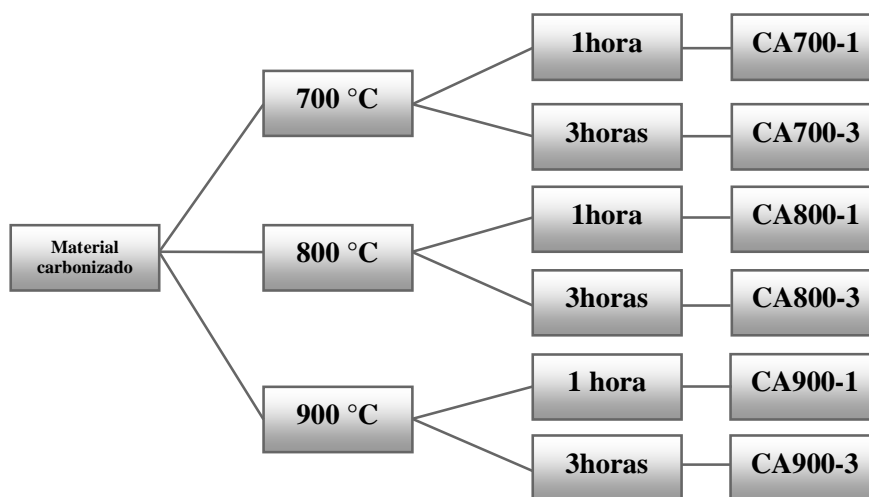


Figura 2 Denominação dos carvões ativados produzidos

Caracterização dos materiais

Análise elementar (CHN-O)

A quantificação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada por meio de um analisador simultâneo de elementos (Elementar vario EL cube). O teor de oxigênio foi determinado por diferença (teor de oxigênio igual 100 menos a soma dos teores dos outros elementos, subtraindo-se as cinzas). Foram utilizados 2 mg de amostra com duas repetições.

Análise dos grupos funcionais (titulação potenciométrica)

O método de Boehm foi utilizado na determinação dos grupos químicos presentes na superfície dos carvões. Esse método consiste na titulação do carvão com diferentes reagentes para identificar os grupos presentes¹¹.

Foi utilizado um titulador potenciométrico Metrohm modelo Titrando 888. A metodologia baseia-se no uso de reações da química orgânica para a caracterização dos oxigênios quimiossorvidos na superfície do carvão ativado, como grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas¹¹. Estes grupos reagem com diferentes bases em uma típica reação de neutralização: ácidos carboxílicos podem ser neutralizados pela reação com bicarbonato de sódio (NaHCO_3); ácidos carboxílicos e lactonas são neutralizados com carbonato de sódio (Na_2CO_3) e todos estes grupos mais os fenóis podem ser neutralizados por hidróxido de sódio (NaOH)¹². O número de sítios com caráter básico pode ser avaliados utilizando-se HCl .

Foram pesados, aproximadamente, 0,25 g de carvão ativado, que foram colocados sob agitação, durante 24 horas, com 10 mL de NaHCO_3 0,05 mol L^{-1} . O mesmo processo foi realizado utilizando-se os reagentes Na_2CO_3 , NaOH e HCl (0,05 mol L^{-1}). Após esse período, os carvões foram filtrados em papel de filtro (80 gm^{-2} de gramatura, 205 μm de espessura, 14 μm de poros) e uma alíquota de 5 mL foi retirada de cada frasco. Nas alíquotas contendo NaOH e NaHCO_3 ,

foram adicionados 10 mL de HCl 0,05 mol L⁻¹; nas alíquotas contendo Na₂CO₃, foram adicionados 15 mL de HCl 0,05 mol L⁻¹ e, nas alíquotas contendo HCl, foram adicionados 10 mL de NaOH. Após a adição dos reagentes, as amostras foram deixadas durante duas horas sob fluxo de N₂ para a remoção de gases que possam interferir no pH das amostras (Figura 3). Após as duas horas, realizou-se a titulação, em um titulador automático, com soluções padronizadas de NaOH ou HCl 0,05 mol L⁻¹, para se determinar a quantidade de ácido ou base. A partir destes dados, pôde-se calcular o número de sítios de caráter ácido e básico¹³⁻¹⁴.



Figura 3 Degaseificador

Rendimento e *burn-off*

Foi calculada a redução em massa das amostras a partir do material carbonizado (grau de *burn-off*) e o rendimento em massa do material carbonizado e ativado (a partir do material carbonizado) nas diferentes temperaturas e tempos, conforme as Equações 1 e 2.

$$\text{Cálculo do burn-off} \quad BO = \frac{M_{\text{Inicial}} - M_{\text{Final}}}{M_{\text{Inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{Rendimento \%} = \frac{M_{\text{Final}}}{M_{\text{Inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Área superficial

Dois tipos de área superficial estão presentes em um sólido, externa e interna. A área externa é constituída pelos espaços existentes entre partículas e é maior quanto maiores forem as imperfeições presentes, como sulcos e fissuras. Essas imperfeições presentes apresentam dimensões maiores no comprimento do que na largura. Já a área interna é formada pela parede de sulcos, poros e cavidades mais profundas do que compridas. Esta área representa a maioria da área total dos sólidos¹⁵.

Cálculo da área BET estimada

O método de adsorção de N₂, em que é aplicada a equação de Brunauer-Emmett Teller (BET), baseia-se na teoria das multicamadas, na qual se considera que a adsorção sobre camadas com um número de moléculas que podem variar entre zero e infinito seja equivalente à condensação do adsorbato líquido sobre a superfície. As quantidades de gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio, representadas por um gráfico da quantidade adsorvida versus p/p₀, em que p é a pressão do gás a uma dada temperatura e p₀ é a pressão de saturação do adsorbato¹⁶.

Segundo Nunes e Guerreiro^{17, 18}, a área da superfície, o volume de microporos e o volume total de poros de carvões ativados podem ser estimados baseando-se nos valores do “número de iodo” e “adsorção de azul do metileno” desses materiais. Assim, para a estimativa da área da superfície, do volume de microporos e do volume total de poros dos carvões ativados produzidos, foi utilizado o método dos autores citados. Análises de “número de iodo” e “adsorção de azul de metileno” foram realizadas e os resultados obtidos foram

tratados por meio de regressão múltipla¹⁷. Foi utilizado o software “Structural Characterization of activated Carbon”¹⁸, para calcular a área de superfície, o volume de microporos e o volume de poros total, utilizando os modelos desenvolvidos.

Índice de iodo

O índice de iodo foi realizado segundo o método descrito no Standard Test Method (D 4607-94)¹⁹, em que o índice de iodo é definido como a quantidade (mg) dessa substância adsorvida por grama de adsorvente (carvão ativado).

Cálculo da área superficial com azul de metileno S_{AM}

Uma forma de se estimar a área superficial do carvão ativado é por meio da molécula modelo azul de metileno (AM), de acordo com seu respectivo diâmetro. A molécula do corante catiônico AM (Figura 4) é, geralmente, empregada como adsorbato, em testes de adsorção em fase líquida.

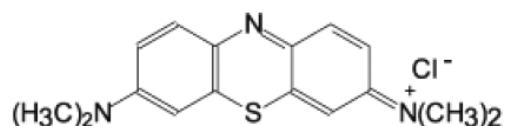


Figura 4 Molécula de azul de metileno

Por meio da área superficial do azul de metileno é possível estimar a área do carvão ativado pela Equação 3.

$$S_{AM} = 1000 \cdot S_{AM}^0 \cdot q_m$$

Equação 3

em que $S_{AM}(m^2 g^{-1})$ é a área do carvão ativado acessível ao azul de metileno, S°_{AM} é a área superficial do AM ($1,93 m^2 mg^{-1}$) e $q_m(mg g^{-1})$ é a capacidade máxima de adsorção de AM no CA²⁰.

Análise do teor de cinzas

Aproximadamente 1 g de cada carvão ativado passado por uma peneira de 60 mesh foi colocado em um cadinho sem tampa, em uma estufa a 105 °C, durante uma hora e meia. Retirou-se da estufa e colocou-se em um dessecador para esfriar até a temperatura ambiente. A porcentagem de cinzas é determinada a partir da subtração da massa inicial seca com a massa final do processo. O teor de cinzas é determinado pela combustão do resíduo a 750 °C, por seis horas, na mufla. Terminada a incineração, retirou-se o material da mufla, colocando-o num dessecador, por 20 minutos. Após resfriado, mediu-se a massa com a mesma aproximação inicial e calculou-se o teor de cinzas.

Testes de adsorção

Nos testes para avaliar a capacidade de adsorção dos carvões ativados foram utilizados 10 mg dos carvões ativados e 10 mL de solução do adsorbato orgânico (azul de metileno ou fenol), em diferentes concentrações (25 a 1.000 mg L⁻¹). Os frascos foram mantidos sob agitação, por 24 horas, à temperatura de 25±1 °C. Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente monitorada por espectroscopia de UV-Visível, nos comprimentos de onda correspondentes AM: $\lambda = 665$ nm e fenol: $\lambda = 270$ nm.

Os dados das isotermas de equilíbrio foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, Equações 4 e 5, respectivamente, em que $q_m(mg g^{-1})$ é a quantidade máxima adsorvida; K_L é a constante de Langmuir; K_F e n são os coeficientes de Freundlich e R^2 é o coeficiente de correlação.

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 4}$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 5}$$

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

Análise química do resíduo madeireiro

A extração de extrativos e lignina foi feita à base da mistura etanol-tolueno que permitiu extrair carboidratos de baixo peso molecular, tais como sais, ácidos graxos, resinas, fotoesteróis, hidrocarbonetos não voláteis e outros compostos solúveis em água.

Foram utilizadas amostras de candeia classificadas em 40 mesh. A partir destas amostras, tomaram-se, aproximadamente, $2,0 \pm 0,1$ g da amostra livre de umidade, que foram colocadas e taradas em cartucho de celulose e, posteriormente, inseridas no extrator Soxhlet.

Esta preparação consiste em eliminar materiais solúveis em solventes neutros e que não são considerados parte da substância madeira. Os principais compostos removidos são ácidos graxos, algumas resinas, taninos, gomas, açúcares, amido e corantes. Como se trata de extrativos, a remoção destes compostos foi feita com extrator Soxhlet.

O produto da extração, ou seja, uma mistura de solventes e extrativos foi evaporada, a fim de remover os solventes; o resíduo formado pelos extrativos totais foi, então, pesado.

As amostras, uma vez livres de extrativos, foram colocadas em estufa, a $105,0 \pm 2,0$ °C, até obterem massa constante (quando a diferença entre duas pesagens não ultrapassa 0,002 g) e, em seguida, foram submetidas à análise somática para a determinação da lignina.

Tomaram-se $0,3 \pm 0,0001$ g da amostra em tubo de ensaio, que foi submetido à hidrólise com ácido sulfúrico a $30,0 \pm 1,0$ °C. Em seguida, a amostra foi autoclavada e filtrada, considerando-se como sólido retido a lignina insolúvel.

A determinação da holocelulose pode ser obtida pela diferença da massa inicial da amostra livre de extrativos, subtraído o valor de lignina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais constituintes do resíduo de madeira de candeia utilizado na preparação dos carvões ativados estão descritos na Tabela 1. O baixo teor de cinzas e o considerável teor de lignina são características que fazem do resíduo de candeia um material com potencial para a produção de carvão ativado, pois os estudos mostram que a lignina é a principal responsável pela massa de carbono fixo obtida após a carbonização. Já as cinzas (compostos inorgânicos) não sofrem carbonização e vão se acumulando no material⁷⁻²¹.

Tabela 1 Principais constituintes do resíduo de candeia

Constituinte	(%)
Cinza	1,1
Extrativo	12,1
Lignina insolúvel	32,0
Holocelulose	57,3

Rendimento

Com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, o rendimento dos materiais foi diminuindo (Tabela 2).

Tabela 2 Rendimento dos carvões ativados

Carvões ativados	Rendimento (%) a partir do material carbonizado	Rendimento (%) a partir da candeia
CA700-1	99,33	30,08
CA700-3	82,66	26,36
CA800-1	79,42	25,32
CA800-3	43,20	13,77
CA900-1	37,29	11,89
CA900-3	0	0

O CA900-3 sofreu total oxidação pelo $\text{CO}_{2(g)}$ no processo de ativação, sobrando, ao final do processo, somente cinzas e não pode ser analisado.

Análise elementar CHN-O

O conteúdo de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cinzas (oxigênio por diferença) do resíduo de candeia e dos carvões ativados preparados é

apresentado na Tabela 3. O teor de C maior que 40% (50,43%) indica que o resíduo utilizado é um bom material para a produção de carvão ativado²².

Quando o resíduo é submetido a temperaturas altas de pirólise, há um aumento na porcentagem de carbono e, conseqüentemente, uma diminuição da quantidade de oxigênio no material. Isso porque, durante esses processos, ocorre a liberação de compostos oxigenados e hidrocarbonetos de baixo peso molecular²³. Como não há perda de minerais durante a carbonização, o teor de cinzas tende a aumentar.

Além disso, observa-se um aumento nos valores de C/H, indicando reações de condensação e aromatização do material com formação de ligações duplas C=C conjugadas²⁴.

Tabela 3 Composição elementar dos materiais

Amostras	C(%)	H(%)	O ^a (%)	N(%)	C/H	Cinza(%)
Candeia	50,43	5,83	40,49	1,92	8,65	1,33
Carbonizado (550 °C, 1h)	79,96	2,44	11,16	1,75	32,77	4,69
CA700-1	81,25	1,75	11,67	1,72	46,42	3,61
CA700-3	86,85	1,36	5,17	1,81	63,67	4,81
CA800-1	86,10	1,41	4,93	1,76	61,06	5,80
CA800-3	82,37	1,14	4,71	2,12	72,25	9,66
CA900-1	84,97	0,89	1,58	1,94	95,25	10,61

^aObtido por diferença

Para o tempo de 1 hora, o aumento na temperatura de ativação de 700 para 800 °C (CA700-1 e CA800-1) promove um aumento significativo nos teores de C, enquanto o aumento de 800 para 900 °C (CA800-1, CA900-1) não altera significativamente esses valores. O contrário ocorre com os teores de cinzas. Nesse caso, temos um aumento maior quando a temperatura passa de 800 para 900 °C (CA800-1 e CA900-1).

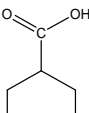
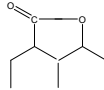
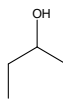
Para o tempo de 3 horas (CA700-3 e CA800-3), o aumento da temperatura não provoca o aumento nos teores de C, porém, promove o aumento dos teores de cinzas. Isso indica que houve queda no rendimento em carvão.

Análise da superfície e grupos funcionais.

O desempenho dos carvões ativados para uma dada aplicação está relacionado à composição química da superfície, ou seja, aos grupos químicos que contêm heteroátomos, tais como oxigênio, nitrogênio, fósforo, hidrogênio, cloro e enxofre. Esses heteroátomos estão ligados à estrutura de carbono e formam grupos funcionais orgânicos, como ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas, carbonilas, aldeídos, éteres, aminas, compostos nitro e fosfatos, que podem ser ácidos, básicos ou neutros. Essa química de superfície depende da constituição da matéria-prima utilizada e do método de ativação. Durante o processo de ativação, dependendo das variáveis do processo (agente ativante, tempo de ativação, temperatura), pode ocorrer a oxidação parcial do material, tornando a superfície rica em uma variedade de grupos funcionais⁷.

Observa-se, na Tabela 4, que o material carbonizado e os materiais ativados em diferentes tempos e temperaturas de ativação não diferem significativamente nos valores de acidez total. O que se nota são pequenas alterações nas quantidades de ácidos carboxílicos (leve queda) e fenóis (pequeno aumento).

Tabela 4 Grupos funcionais e total de sítios ácidos e básicos (mmol g^{-1})

Variáveis de ativação	Total de sítios básicos	Total de sítios ácidos			
	(mmol g^{-1})		Ácido carboxílico	Lactona	Fenóis
Carbonizado	1,147	0,982	0,955	0,015	0,015
CA700-1	1,317	1,047	0,986	0,007	0,054
CA700-3	1,377	1,011	0,899	0,067	0,045
CA800-1	1,403	1,015	0,890	0,069	0,055
CA800-3	1,426	0,997	0,891	0,073	0,034
CA900-1	1,437	0,973	0,867	0,088	0,017

Observou-se certa modificação na superfície dos carvões ativados com a carbonização e posterior ativação. A quantidade de sítios ácidos não se alterou significativamente, porém, a de sítios básicos tendeu a aumentar. Houve uma leve diminuição da quantidade de grupos carboxílicos com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, indicando remoção de oxigênio da superfície do material. O processo de ativação físico ocorre em temperatura entre 800 e 1.000 °C, com o desenvolvimento de óxidos básicos na superfície e elevação do pH em soluções aquosas²⁵. Os grupos funcionais básicos começam a se formar em temperaturas próximas a 600 °C. Quando a temperatura atinge 700-800 °C, os grupos funcionais ácidos começam a se dissolver, enquanto os grupos funcionais básicos formam-se extensivamente^{26,27}.

Com relação aos grupos fenólicos, verifica-se, inicialmente, um aumento após a o processo de ativação por uma hora, a 700 °C, com posterior diminuição com o aumento da temperatura e do tempo de ativação.

Análise da área superficial

Informações sobre a estrutura dos carvões ativados podem ser obtidas pelas características de adsorção de diferentes adsorventes, tais como azul de metileno e iodo. Experimentos de adsorção dessas moléculas em carvões ativados são simples de serem realizados e, geralmente, utilizados para caracterizá-los e obter informações sobre sua área de superfície. A molécula do azul de metileno tem uma seção transversal de 0,8 nm e pode ser adsorvida nos mesoporos (2,0-50 nm) e nos microporos maiores (0,8- 2,0 nm). A molécula de iodo tem dimensões inferiores às do azul de metileno e são adsorvidas nos microporos (menores que 1,0 nm). Estas características fazem com que as moléculas de azul de metileno e de iodo possam ser utilizadas como sondas nos estudos da estrutura física do carvão ativado¹⁷.

Existem alguns métodos para a determinação da área superficial do carvão ativado. Um dos mais utilizados é o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), que emprega a adsorção/dessorção de nitrogênio em diferentes pressões, à temperatura de 77 K²⁸. Porém, é um método oneroso e demorado. Neste trabalho foi utilizado o programa “Structural Characterization of Activated Carbon”¹⁸, que consiste em demonstrar que a área da superfície, o volume de microporos e o volume total de poros do carvão ativado são estimados levando em consideração os valores de número do iodo e quantidade de azul de metileno adsorvida, por meio de regressão múltipla¹⁷.

Na Tabela 5 são mostrados os valores da área superficial (BET) estimadas dos carvões ativados. Os valores obtidos pelo índice de iodo e adsorção de azul de metileno, e conseqüentemente a área BET estimada, aumentam com a temperatura e tempo de ativação. Aparentemente, o tempo de ativação tem menor influência no aumento da área e do volume de poros do que a temperatura. Variando o tempo (CA700-1 e CA700-3), aumenta-se a área em, aproximadamente, 24,8%. Já para a temperatura de 800 °C (CA800-1 e CA800-

3), esse aumento é de 30,2%. Entretanto, variando a temperatura de 700 para 800 °C, em 1 e 3 horas, provoca-se um aumento na área de cerca de 77,9% e 85,7%, respectivamente. Para as temperaturas de 800 para 900 °C (1 h), esse aumento é ainda maior, 92,2%.

Tabela 5 Valores de área superficial dos carvões ativado

Carvão ativado	S_{AM} ($m^2 g^{-1}$)	Índice de iodo ($m g^{-1}$)	Área BET estimada ($m^2 g^{-1}$)	Volume total de poros ($cm^3 g^{-1}$)	Volume de microporos ($cm^3 g^{-1}$)
CA700-1	148,0	201	303±33	0,30±0,03	0,05±0,00
CA700-3	409,4	299	378±41	0,56±0,07	0,20±0,03
CA800-1	626,3	347	539±59	0,80±0,10	0,54±0,09
CA800-3	625,4	672	702±77	0,81±0,10	0,59±0,09
CA900-1	818,5	940	1036±114	1,03±0,13	1,02±0,18

A perda de materiais voláteis é responsável pela criação de novos poros, resultando em carvões ativados com área superficial elevada. Em trabalhos realizados com ativação física de bagaço de azeitona e semente de palma, variando-se a temperatura e o tempo da ativação, também houve o aumento da área com aumento da temperatura e do tempo de ativação^{7,29}.

O índice de iodo foi utilizado para avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado e para calcular a área superficial. Tem sido demonstrado que o índice de iodo (em $mg g^{-1}$) mede os poros com dimensões menores 1,0 nm.³⁰

O índice de iodo, apresentado na Tabela 5, mostra que, com o aumento do tempo e da temperatura de ativação, houve um aumento significativo no índice de iodo dos carvões ativados. Consequentemente, observa-se um aumento na adsorção e na formação de microporos. Fato semelhante foi observado por Demiral⁷ e Gaspard³¹. Com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, a

diferença entre os valores de volume total de poros e volume de microporos diminui, mostrando a formação de microporos.

O azul de metileno é adsorvido nos mesoporos e nos microporos maiores. Com os resultados apresentados na Tabela 5, pode-se supor que houve, além de formação de novos microporos, o alargamento desses microporos com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, já que o volume de microporos aumenta juntamente com a área total e S_{am} .

Resultados similares foram encontrados na literatura, com a ativação de sabugo de milho com $CO_{2(g)}$ a 800 °C e a 900 °C. Observaram-se a abertura de poros obstruídos e o desenvolvimento e alargamento de microporos, ocorrendo uma modificação drástica na superfície exterior e da parede interior dos poros em alta temperatura, criando, efetivamente, novos poros com o aumento do volume total de poros da superfícies².

O grau de *burn-off* indica o percentual de redução de massa sofrida pelo material, devido ao processo de ativação. Mantendo um fluxo constante de 100 mL min⁻¹ do agente oxidante $CO_{2(g)}$ e variando o tempo e a temperatura de ativação, têm-se um aumento do *burn-off* (Figura 5) e um abaixamento do rendimento (Tabela 2). O CA700-1 mostrou um valor baixo de *burn-off*, menor que 1%.

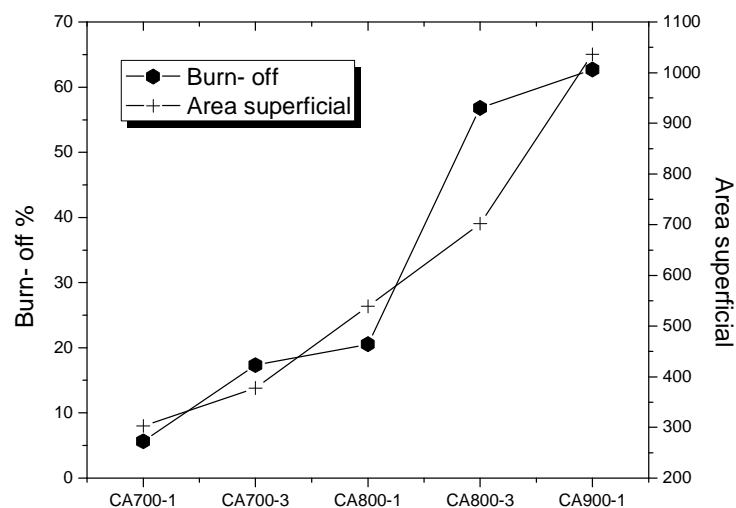


Figura 5 Relação área superficial com *burn-off* dos carvões ativados

Durante a ativação ocorrem a formação e o desenvolvimento da estrutura porosa do carvão ativado. Portanto, o *burn-off* tem um papel importante na definição da estrutura porosa do material e em características como o diâmetro e o volume dos poros³².

Quando comparados os valores de *burn-off* com as áreas dos carvões ativados (Figura 5), verifica-se que um aumento no *burn-off* provoca um aumento nos valores de área BET estimada. O volume de microporos dos materiais também aumenta com o aumento do *burn-off* (Tabela 5).

Testes de adsorção

Todos os carvões ativados produzidos foram testados quanto à capacidade de adsorção das moléculas azul de metileno e fenol. Os testes têm o objetivo de avaliar o potencial desses carvões como adsorventes para serem

utilizados em processos de remediação de efluentes líquidos. Os adsorbatos escolhidos apresentam tamanhos moleculares e propriedades eletrônicas distintas que os tornam úteis para a investigação da adsorção em poros de diferentes dimensões.

A molécula de azul de metileno tem um diâmetro de, aproximadamente, 0,8 nm, de modo que só pode ser adsorvida em microporos maiores que 0,8 nm, mesoporos e macroporos³³⁻³⁴.

Por meio das isotermas de adsorção da molécula modelo azul de metileno, mostradas na Figura 6, é possível observar que, com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, houve um aumento na capacidade máxima de adsorção. Os carvões ativados CA700-1 e CA700-3 tiveram valores de adsorção máxima de 76,37 mg g⁻¹ e 203,72 mg g⁻¹, respectivamente, ocorrendo um aumento da adsorção com o aumento do tempo de ativação. Na temperatura de 800 °C não houve alteração significativa nos valores de adsorção de azul de metileno com o aumento do tempo de ativação. Como observado na Figura 6 e na Tabela 6, aqui também o aumento da temperatura tem maior influência no aumento de q_m .

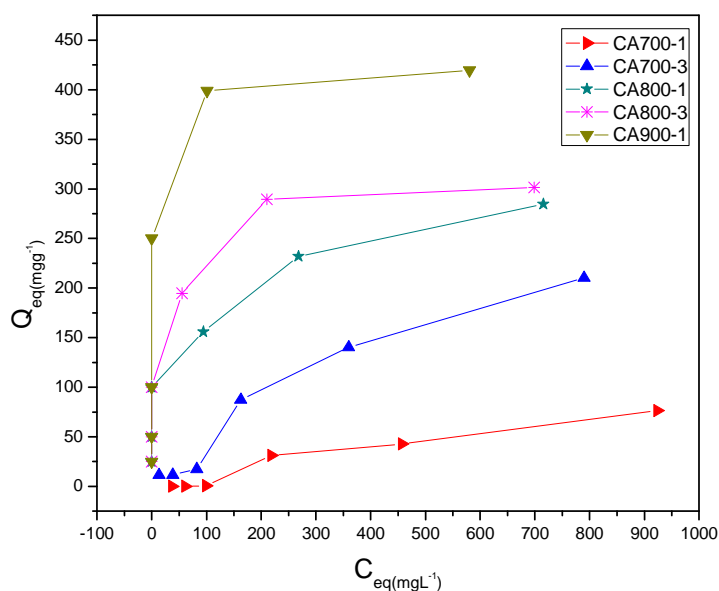


Figura 6 Isotermas de adsorção de AM nos CA-700-1, CA700-3, CA800-1, CA800-3, CA900-1. 10 mg de carvão em 10 mL de solução de AM a 10, 25, 50 100, 250, 500 e 1.000 $mg L^{-1}$, 24 h, 25 °C

Além da área, as propriedades químicas da superfície dos carvões ativados têm influência no potencial de adsorção³⁵. Estudos mostram que materiais que têm superfície com propriedades mais básicas têm maior capacidade de adsorção de azul de metileno³⁶. Superfícies com vários grupos funcionais que contêm oxigênios ácidos, geralmente, não são propícias para a adsorção de azul de metileno. A basicidade dos carvões ativados pode ser associada a dois fatores: a ressonância dos elétrons π dos anéis aromáticos, que atraem prótons, e aos grupos funcionais básicos da superfície, que são capazes de se ligar aos prótons, funcionando como base de Lewis. A carga positiva da molécula de azul de metileno é atraída pela superfície básica do carvão ativado, ocorrendo a adsorção³⁶⁻³⁷. Neste trabalho, observou-se, além do aumento da área, um aumento na basicidade dos carvões com o aumento do tempo e da

temperatura de ativação (Tabela 5), fatores que contribuem para o aumento da adsorção de azul de metileno.

Carvões ativados preparados com outros materiais precursores obtiveram valores de adsorção do azul de metileno próximos aos resultados obtidos dos carvões ativados preparados a partir do resíduo de candeia. Os carvões ativados preparados com pó de bambu apresentarão adsorção máxima de $143,20 \text{ mg g}^{-1}$; casca de coco, $277,20 \text{ mg g}^{-1}$; casca de amendoim, $164,90 \text{ mg g}^{-1}$; casca de arroz, $343,50 \text{ mg g}^{-1}$ e resíduos de moveis de madeira, 200 mg g^{-1} . Os dados das isotermas de equilíbrio foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de azul de metileno nos diferentes carvões ativado

Azul de metileno			
Materiais	Langmuir		
	qm (mgg ⁻¹)	Kl (Lmg ⁻¹)	R ²
CA700-1	76,7	0,002	0,84
CA700-3	212,1	0,003	0,86
CA800-1	324,5	0,009	0,79
CA800-3	324,0	0,028	0,84
CA900-1	424,0	0,150	0,38
Materiais	Freundlich		
	1/n	KF (mgL ⁻¹) (Lmg ⁻¹) ^{1/n}	R ²
CA700-1	0,92	0,14	0,93
CA700-3	0,73	1,5	0,95
CA800-1	0,28	45,6	0,94
CA800-3	0,15	113,2	0,87
CA900-1	0,25	98,3	0,85

De acordo com os dados experimentais, os resultados de adsorção para azul de metileno se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, sugerindo que o processo de adsorção ocorre em uma superfície heterogênea, considerando que os sítios de adsorção têm energias de adsorção diferentes e que apresentam variações em função da cobertura da superfície³⁸.

A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado é controlada, basicamente, por interações físicas e químicas em que tanto os microporos quanto as propriedades ácido-base da superfície têm papel essencial no mecanismo do processo³⁹.

Para o fenol, o aumento da basicidade (promovido pelo aumento da temperatura e tempo de ativação) permitiu uma maior adsorção (Figura 7, Tabela 7). Existem sítios básicos na superfície do carvão ativado, provavelmente em regiões ricas em elétrons π , que interagem com os elétrons π do anel aromático do fenol por forças de dispersão de London⁴⁰. Segundo Mattson⁴¹, o fenol e os seus derivados adsorvem ao carvão ativado por meio de um mecanismo de complexo “doador-receptor”, que envolve o oxigênio dos grupos da superfície, como, por exemplo, a carbonila, que atuam como doadores de elétrons, e o OH do anel aromático do soluto como receptor. Esse tipo de ligação tem sido apontado como a principal causa da irreversibilidade do processo de adsorção de fenol em carvão ativado³⁹.

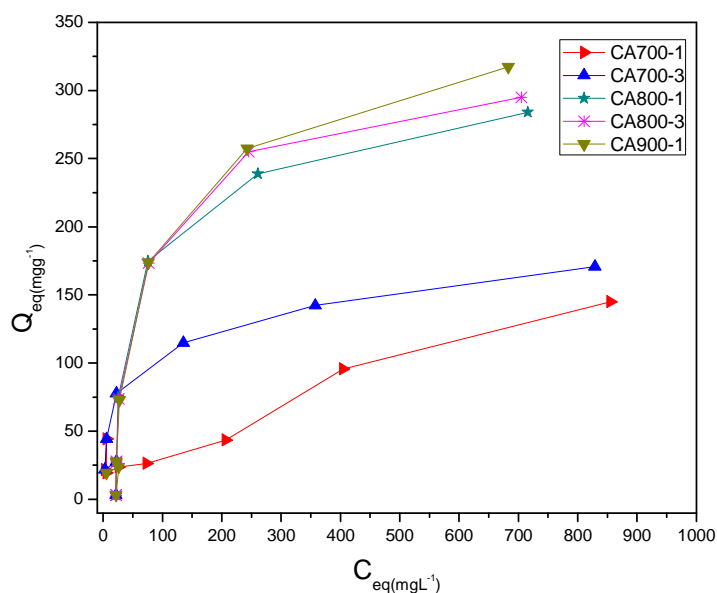


Figura 7 Isotermas de adsorção do fenol nos CA-700-1, CA700-3, CA800-1, CA800-3, CA900-1. 10 mg de carvão em 10 mL de solução de fenol a 10, 25, 50 100, 250, 500 e 1.000 $mg L^{-1}$, 24 h, 25 °C

A porosidade e a área também influenciam o processo de adsorção dos carvões. O aumento do volumes de poros melhora o processo de adsorção do fenol que é adsorvido tanto nos microporos quanto nos mesoporos. A adsorção pela formação do complexo doador-receptor se dá, principalmente, na superfície dos meso e dos microporos, ocorrendo um bloqueio da entrada do fenol nos microporos menores.

As propriedades ácido-base da superfície do carvão ativado são de extrema importância na adsorção. No caso da adsorção de compostos fenólicos em meio aquoso, superfícies básicas são aconselháveis³⁹. O caráter hidrofílico da superfície dos poros cresce com a presença de grupos ácidos na superfície do carvão, o que favorece a formação de “clusters” com a água, impedindo a difusão do fenol para dentro dos microporos⁴².

Tabela 7 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de fenol nos diferentes carvões ativados

Fenol			
Materiais	Langmuir		
	qm (mgg ⁻¹)	Kl (Lmg ⁻¹)	R ²
CA700-1	14,9	0,004	0,86
CA700-3	170,8	0,01	0,95
CA800-1	336,4	0,009	0,93
CA800-3	357,1	0,008	0,94
CA900-1	391,9	0,005	0,94
Materiais	Freundlich		
	1/n	KF(mgL ⁻¹)(Lmg ⁻¹) ^{1/n}	R ²
CA700-1	0,60	2,29	0,96
CA700-3	0,26	28,76	0,97
CA800-1	0,43	17,35	0,85
CA800-3	0,53	12,19	0,76
CA900-1	0,53	12,32	0,84

Como observado na Figura 7, com o aumento do tempo e da temperatura de ativação houve um aumento na adsorção de fenol. O menor valor de adsorção foi obtido com o CA700-1 (145 mg g⁻¹) e os maiores valores com o CA900-1 (317,22 mg g⁻¹). Em outros trabalhos, mostrou-se que carvões ativados produzidos com casca de coco⁵ e casca de romã⁶ obtiveram valores de adsorção de fenol de 205,84 mg g⁻¹ e 65,7 mg g⁻¹, respectivamente.

Os dados de adsorção do fenol nos diferentes carvões foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich (Tabela 7). Os resultados obtidos para os CA700-1 e CA700-3 ajustaram-se melhor no modelo de Freundlich, em que a superfície do material é heterogênea e os sítios de adsorção possuem energias de adsorção diferentes. CA800-1, CA800-3 e CA900-1 mostram ter um melhor ajuste para o modelo de Langmuir. A isoterma de Langmuir é utilizada

para processos de adsorção de monocamada em superfícies homogêneas, nas quais a adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente³⁸.

CONCLUSÃO

No presente trabalho, o método de ativação física foi utilizado para produzir carvão ativado a partir do resíduo de madeira de candeia proveniente da indústria de extração de α -bisabolol.

Com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, o volume total dos poros e o volume de microporos aumentaram, indicando uma maior evolução de estruturas de poros, especialmente na formação de microporos e aumento do tamanho dos mesmos.

O carvão ativado preparado por ativação física atingiu um valor máximo de área BET estimada de $1.036 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, na temperatura de ativação de $900 \text{ }^\circ \text{C}$, com tempo de ativação de 1 hora. De acordo com os resultados do volume total de microporos, índice de iodo e S_{AM} , os carvões ativados preparados a partir do resíduo da candeia com ativação física utilizando $\text{CO}_{2(g)}$ são microporosos. O número de iodo, a área BET estimada e a S_{AM} aumentaram com o aumento do tempo e temperatura de ativação.

De acordo com resultados da titulação de Boehm, ocorreu um aumento da basicidade do carvão ativado conforme o aumento da temperatura e do tempo de ativação.

Os carvões ativados mostraram-se eficientes na adsorção de AM e fenol em meio aquoso. Pode-se relacionar essa eficiência às propriedades físicas (como a porosidade) e de superfície (como a basicidade). O CA900-1 se destaca por obter maiores valores de área e maior número de sítios básicos.

REFERÊNCIAS

1. Scolforo, J. R. S. *Manejo Sustentável da Candeia: o caminhar de uma nova experiência florestal em Minas Gerais*; .; Oliveira, A. D. de; Davide, A. C., eds.; UFLA: Lavras, 2012.
2. Chang, Chiung-Fen; Chang, Ching-Yuan; Tsai, Wen-Tien.; *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 232, 45.
3. Kannan, Nagarethinam; Sundaram, Mariappan Meenakshi., *Corantes Pigm.* 2001, 51, 25.
4. Sainz-diaz, C. I.; Griffiths, A. J., *Fuel* **2000**, 79, 1863.
5. Mohd din, Azam T.; Hameed, B. H.; Ahmad, Abdul L., *J. Hazard. Mater.* **2009**, 161, 1522.
6. Bhatnagar, Amit; Minocha, A. K., *J. Hazard. Mater.* **2009**, 168, 1111.
7. Demiral, Hakan et al., *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, 89, 206.
8. Maciá-agulló, J. A. et al., *Carbon* **2004**, 42, 1367.
9. Contreras, M. S. et al., *Carbon* **2010**, 48, 3157.
10. Aliceweb, 2013 <http://alicesweb2.mdic.gov.br/> acessado em 04/12/2013.
11. Boehm, H. P.; *Carbon* **1994**, 32, 759.
12. Vasques, V. et al., *Quim. Nova* **2006**, 29, 1226.
13. Goertzen, Sarah L. et al., *Carbon* **2010**, 48, 1252.
14. Oickle, Alicia M. et al., *Carbon* **2010**, 48, 3313.
15. Teixeira, G.V; Coutinho, F.M.B.; Gomes, A.S., *Quim. Nova* **2001**, 24, 808.
16. Badosz, T. J. Activated carbon surfaces in environmental remediation; eds.; Elsevier: New York, 2006, v.7.
17. Nunes, Cleiton A.; Guerreiro, Mário C., *Quim. Nova* **2011**, 34, 472.
18. Nunes, Cleiton A.; Guerreiro, Mário C.; *Structural Characterization of Activated Carbon*; Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2011.

19. Committee on Standards, ASTM, PA. ASTM D 4607-94, **2011**.
20. Stavropoulos, G.G.; Zabaniotou, A.A., *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 82, 79.
21. Khezami, L. *et al.*, *Powder Technol.* **2005**, **157**, 48.
22. Rashidi, NorAdilla *et al.*, *APCBEE Procedia* **2012**, 3, 84.
23. Couto, Gabriela M. *et al.*, *Cienc. Agrotecnol* **2012**, 36, 69.
24. Chattopadhyaya, G.; Macdonald, D. G.; Bakhshi, N.; Mohammadzadeh, J. S. S.; Dalai, A. K., *Fuel Process. Technol.* **2006**, 87, 997.
25. Mohan, Dinesh; Pittman JR, Charles U., *J. Hazard. Mater* **2006**, 137, 762.
26. Liu, Zhenget *al.*, *J. Envir. Chem. Eng.* **2013**, 1, 131.
27. Shafeeyan, Mohammad Salehet *al.*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, 89, 143.
28. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
29. Reddy, K. Suresh Kumar; Alshoaibi, Ahmed; Srinivasakannan, C., *Waste Biomass Valorization* **2012**, 3, 149.
30. Haimour, N. M.; Emeish, S., *Waste Manage* **2006**, 26, 651.
31. Gaspard, S. *et al.*, *J. Hazard. Mater* 2007, 144, 73.
32. Costa, L. C. M., *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2007.
33. Valdés, H. *et al.*, *Langmuir* **2002**, 18, 2111.
34. Yenisoy-karakaş, S. *et al.*, *Carbon* **2004**, 42, 477.
35. Valix, M.; Cheung, W. H.; McKay, G., *Chemosphere* **2004**, 56, 493.
36. Wang, Shaobin *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 284, 440.
37. Shafeeyan, Mohammad Salehet *al.*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, 89, 143.
38. Debrassi, A. *et al.*, *Quim. Nova* **2011**, 34, 764.
39. Dąbrowski, A. *et al.*, *Chemosphere* **2005**, 58, 1049.
40. Laszlo, Krisztina; Szűcs, András., *Carbon* **2001**, 39, 1945.
41. Mattson, James A. *et al.*, *J. Colloid Interface Sci* **1969**, 31, 116.
42. Terzyk, Artur P., *J. colóide interface Sci* **2004**, 275, 9.

ARTIGO 2

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE
ADSORTIVA DE CARVÕES ATIVADOS EM FORMA DE BRIQUETE**

Artigo redigido conforme norma da revista Brazilian Journal of Chemical
Engineering “Versão Preliminar”

Willian Miguel da Silva Borges^a, Maria Lucia Bianchi*

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 3037, 37200-
000 Lavras - MG, Brasil

*e-mail: bianchi@dqi.ufla.br

PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF THE
ADSORPTIVE POTENTIAL OF ACTIVATED CARBON BRIQUETTE
SHAPED

Abstract

Activated carbons briquette shaped were prepared from Candeia wood waste, generated in the extraction of α -bisabolol oil process. The material was briquetted, carbonized and activated with CO₂, varying the temperature (700-900 °C) and activation time (1-3 hours). The characterization of the activated carbons were performed by: elemental analysis (CHN-O), analysis of the functional groups (Boehm titration), Burn-off, estimated BET surface area, iodine index, calculation of surface area with methylene blue, adsorption tests with methylene blue (MB) and phenol and mechanical resistance (IRI). The results showed that increasing temperature and time of activation promoted an increased in the surface area, pore volume, basicity and adsorption capacity of AM and phenol.

PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE CARVÕES ATIVADOS EM FORMA DE BRIQUETE

Resumo

Carvões ativados em forma de briquetes foram preparados a partir do resíduo da madeira de candeia, gerado no processo de extração do óleo α -bisabolol. O material foi briquetado, carbonizado e ativado com CO₂, variando-se a temperatura (700-900 °C) e o tempo de ativação (1-3 horas). Para a caracterização dos carvões ativados foram realizadas análise elementar (CHN-O), análise dos grupos funcionais (titulação de Boehm), *bur-off*, área superficial BET estimada, índice de iodo, cálculo de área superficial com azul de metileno S_{AM}, testes de adsorção com azul de metileno e fenol e índice de resistência mecânica. Os resultados mostraram que, com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, ocorre aumento da área superficial, do volume de poros, da basicidade do carvão e da capacidade de adsorção de azul de metileno e de fenol.

Palavras-chave: Boehm; adsorção; ativação física.

INTRODUÇÃO

Carvões ativados são materiais carbonáceos caracterizados pela elevada área superficial e estrutura porosa altamente desenvolvida. A escolha do precursor e as condições de ativação nos dão a possibilidade de conceber carvões ativados para diferentes aplicações. Hoje em dia, eles são amplamente utilizados em uma gama de aplicações, tais como usos médicos, remoção de poluentes e odores, separação de gases, suporte para catalisadores e purificação de água, dentre outros (NABAIS *et al.*, 2011).

Dois tipos de processos são utilizados para produzir carvão ativado, a ativação química e a ativação física. Na ativação química, o material bruto, normalmente, é ativado por agentes ativadores, tais como KOH, NaOH, ZnCl₂, H₃PO₄ e K₂CO₃, dentre outros (MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004). Já na ativação física utilizam-se gases, como CO_{2(g)} e vapor de água no processo de tratamento do material. Entretanto, o processo químico de ativação gera resíduo e, portanto, tem maior impacto ambiental e é mais oneroso. Já no processo físico, as temperaturas utilizadas são maiores, porém, há uma menor geração de resíduos. Assim, o impacto ambiental do processo físico é menor (CONTRERAS *et al.*, 2010; MACIÁ-AGULLÓ *et al.*, 2004).

Carvões ativados podem ser trabalhados em forma de briquetes (DEIANA *et al.*, 2004), pó ou granular, podendo ser utilizado em equipamentos como purificadores de água que trabalham com baixas taxas de fluxo de fluidos (isto é, ar ou água) em contato com o carvão ativado. Carvões ativados em forma de pó podem espalhar-se em torno do recipiente, sendo arrastados para dentro do equipamento, causando problemas mecânicos nos casos em que a taxa do fluxo do fluido é relativamente alta, tal como num filtro de um aparelho de ar condicionado. Assim, os grânulos duros, pellets ou briquetes são utilizados em

processos contínuos ou cíclicos, em que a força mecânica é uma propriedade importante a ser considerada (YAN *et al.*, 1996).

No processo de briquetagem pode haver a necessidade do uso de ligantes, para que os briquetes ganhem resistência mecânica. Porém, segundo Chen e colaboradores (2009), na produção de briquetes para utilização como material precursor na produção de carvão ativado não é necessário o uso de um material adesivo ou colante e pode-se utilizar somente o material lignocelulósico. O aumento da temperatura faz com que a lignina se torne plástica e atue como ligante natural das partículas durante a compactação. Segundo Kaliyan e Vance (2009), além da lignina, proteínas, amido, gorduras e carboidratos solúveis também são adesivos naturais da biomassa.

A indústria de extração do óleo α -bisabolol a partir da madeira de candeia gera grande volume de resíduo. O óleo extraído a partir da candeia é utilizado na indústria farmacêutica e de cosméticos. Parte do resíduo é utilizada para fornecer energia para as caldeiras durante o processo de extração e purificação do óleo; outra parte é acumulada nos pátios das fábricas, o que gera problemas com armazenamento e contaminação do ambiente (SANTOS *et al.*, 2008). Resíduos de candeia gerados da produção de α -bisabolol são fontes ricas em carbono. Uma utilização alternativa para este material é a preparação de carvão ativado (RESENDE *et al.*, 2010).

Dessa maneira, o presente trabalho teve como objetivo produzir carvão ativado em forma de briquete (CAB) a partir do resíduo madeireiro gerado da extração do óleo de candeia, utilizando o processo de ativação física variando-se a temperatura e o tempo de ativação. Os materiais obtidos foram caracterizados e avaliados quanto à capacidade de adsorção de azul de metileno e fenol.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras

O resíduo madeireiro da candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) MacLeish), utilizado como precursor na produção dos carvões ativados, foi cedido pela empresa Atina - Ativos Naturais – Ltda. (Pouso Alegre, MG).

Os principais constituintes do resíduo estão descritos na Tabela 1. O baixo teor de cinzas e a quantidade de lignina presente no material são características do resíduo de candeia que fazem dele um bom material precursor para a produção de carvão ativado (NABAIS *et al.*, 2011).

Tabela 1 Constituição do resíduo de candeia

Características (%)	
Cinza	1,1
Extrativo	12,1
Lignina insolúvel	32,0
Holocelulose	57,3

Briquetagem

O resíduo utilizado no processo de briquetagem foi peneirado em peneiras de 60 mesh.

A briquetadeira é produzida em aço inox e porcelana, tem cilindro de força máxima de 10 toneladas e resistência elétrica atingindo até 300 °C. A pressão empregada na produção dos briquetes foi de 150 Bar (153 kgf cm²), à temperatura de 150 °C e tempo de residência de 8 minutos. A quantidade de material inserido na briquetadeira para a produção de cada briquete foi de 6 g.

Carbonização

O material precursor briquetado foi carbonizado em forno tipo mufla. Aproximadamente 25 briquetes foram inseridos em uma cápsula de aço inox (reator) e, posteriormente, colocados dentro da mufla. A mufla foi aquecida até uma temperatura de 40 °C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 1,67 °C e permanecendo 30 minutos nessa temperatura. Em seguida, com a mesma taxa de aquecimento, aumentou-se a temperatura para 550 °C e o tempo de permanência de 1 hora. O resfriamento ocorreu de forma natural e gradativa após o forno atingir a temperatura final de carbonização. A rampa de aquecimento está ilustrada na Figura 1.

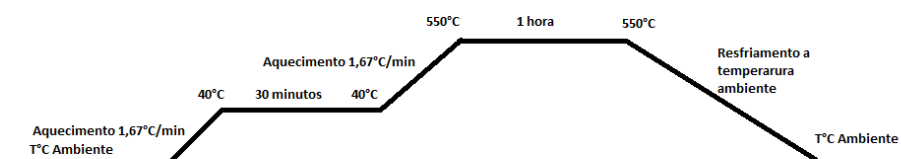


Figura 1 Processo de carbonização, rampa de aquecimento

Processo de ativação dos carvões

O material carbonizado foi ativado em forno tubular elétrico utilizando-se $\text{CO}_{2(g)}$ como agente oxidante. Em cada processo de ativação utilizaram-se 7 briquetes. O tubo utilizado na ativação dos materiais é de molita 710, com medidas de 46,5 mm de diâmetro externo, 3,5 mm de espessura e 80 cm de comprimento. Depois de os materiais terem sido inseridos no tubo, o mesmo foi levado para dentro de um forno tubular e fechado nas extremidades com uma rolha de borracha furada para permitir o fluxo de $\text{CO}_{2(g)}$ no interior do tubo. Um rotâmetro foi utilizado para a regulação do fluxo de $\text{CO}_{2(g)}$.

Os carvões briquetados e carbonizados foram ativados nas temperaturas de 700 °C, 800 °C e 900 °C e tempo de permanência, à temperatura máxima, de 1 e 3 horas. Os materiais foram denominados CAB700-1, CAB700-3, CAB800-1, CAB800-3, CAB900-1 e CAB900-3, conforme Figura 2.

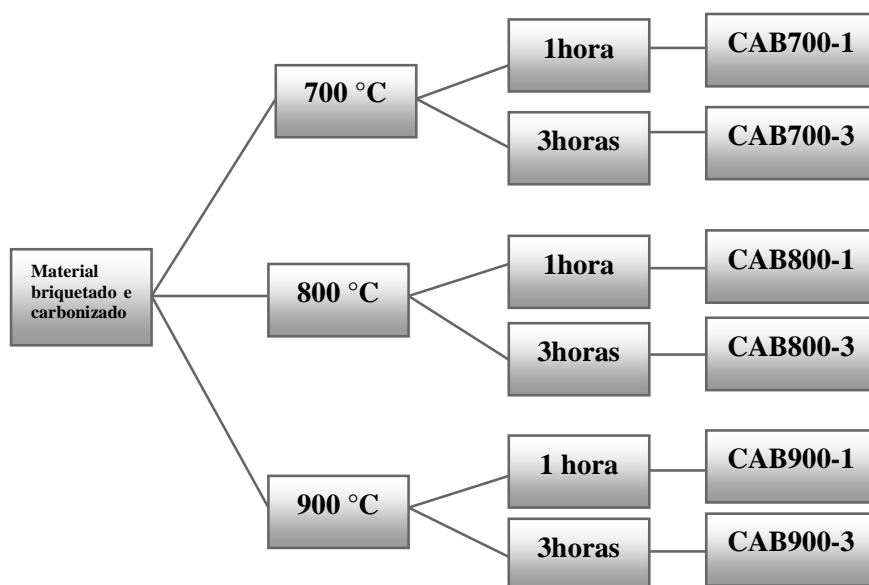


Figura 2 Temperaturas e tempos de ativação

O fluxo de $\text{CO}_{2(g)}$ utilizado foi de 100 mL min^{-1} , para todas as ativações. A rampa de aquecimento utilizada foi de 10 °C min^{-1} , até a temperatura máxima. Ao final do processo, o forno foi desligado para que ocorresse o resfriamento gradativo do material. O fluxo de $\text{CO}_{2(g)}$ foi mantido até a temperatura de 200 °C.

Caracterização dos materiais

Análise elementar (CHN-O)

As análises foram realizadas por meio de um analisador simultâneo de elementos (Elementar vario EL cube), em que foram quantificados os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, em relação à massa seca dos carvões ativados. Cada briquete foi macerado e, aproximadamente, 2 mg do pó de cada material foram utilizados na análise. Foram realizadas duas repetições para cada briquete de carvão ativado. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

Análise dos grupos funcionais (titulação potenciométrica)

O método de Boehm foi utilizado para determinar os grupos químicos presentes na superfície dos carvões ativados em forma de briquetes. Esse método consiste na titulação do carvão ativado com diferentes reagentes, para identificar os grupos superficiais (BOEHM, 1994).

Foi utilizado um titulador potenciométrico Metrohm, modelo Titrand 888. A metodologia baseia-se no uso de reações da química orgânica para a caracterização dos oxigênios quimiossorvidos na superfície do carvão ativado, como grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas (BOEHM, 1994, p.759). Estes grupos reagem com diferentes bases em uma típica reação de neutralização: ácidos carboxílicos podem ser neutralizados pela reação com bicarbonato de sódio (NaHCO_3), ácidos carboxílicos e lactonas são neutralizados com carbonato de sódio (Na_2CO_3) e todos estes grupos mais os fenóis podem ser neutralizados por hidróxido de sódio (NaOH) (VASQUES *et al.*, 2006). O número de sítios com caráter básico pode ser avaliado utilizando-se HCl.

Os CABs foram macerados para a realização do procedimento que consistiu em pesar, aproximadamente, 0,25 g de material que foram, posteriormente, colocados sob agitação, durante 24 horas, com 10 mL de NaHCO_3 0,05 mol L⁻¹. O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se os

reagentes Na_2CO_3 , NaOH e HCl ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Após esse período, os carvões foram filtrados em papel de filtro (80 gm^{-2} de gramatura, $205 \mu\text{m}$ de espessura e $14 \mu\text{m}$ de poros) e uma alíquota de 5 mL foi retirada de cada frasco. Nas amostras preparadas com NaOH e NaHCO_3 , adicionaram-se 10 mL de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; na amostra preparada com Na_2CO_3 , adicionaram-se 15 mL de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e, na amostra preparada com HCl , adicionaram-se 10 mL de NaOH . Essa mistura foi deixada durante duas horas na presença de fluxo de N_2 , para total degaseificação (Figura 3). Após as duas horas, realizou-se a titulação, em um titulador automático, com solução padronizada de NaOH ou HCl , para se obter a quantidade do ácido ou da base que foi neutralizada pelo carvão. A partir destes dados pôde-se calcular o número de sítios relacionados ao conjunto de grupos orgânicos de caráter ácido e básico (GOERTZEN *et al.*,2010; OICKLE *et al.*,2010).



Figura 3 Degaseificador

Rendimento e burn-off

Foi calculada a redução de massa das amostras (grau de *burn-off*) e o rendimento, em massa, do material carbonizado e ativado nas diferentes temperaturas e tempos, conforme as Equações 1 e 2.

$$\text{Cálculo do burn-off} \quad BO = \frac{M_{\text{Inicial}} - M_{\text{Final}}}{M_{\text{Inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{Rendimento \%} = \frac{M_{\text{Final}}}{M_{\text{Inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Área superficial

Dois tipos de área superficial estão presentes em um sólido, externa e interna. A área externa é constituída pelos espaços existentes entre partículas e é maior quanto maiores forem as imperfeições presentes, como sulcos e fissuras. Essas imperfeições presentes apresentam dimensões maiores no comprimento do que na largura. Já a área interna é formada pela parede de sulcos, poros e cavidades mais profundas do que compridas. Esta área representa a maioria da área total dos sólidos (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Área BET estimada

O método de adsorção/desorção de N₂, em que é aplicada a equação de Brunauer- Emmett Teller (BET), que se baseia na teoria das multicamadas, na qual se considera que a adsorção sobre camadas com um número de moléculas que pode variar de zero e infinito, seja equivalente à condensação do adsorvato líquido sobre a superfície. As quantidades de gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio, representadas por um gráfico da

quantidade adsorvida *versus* p/p_0 , em que p é a pressão do gás a uma dada temperatura e p_0 é a pressão de saturação do adsorvato (BANDOSZ, 2006).

A área de superfície, o volume de microporos e o volume total de poros dos diferentes carvões ativados foram estimados baseando-se nos valores do número de iodo e da adsorção de azul de metileno. Foi utilizado o método desenvolvido por Nunes e Guerreiro, que consiste em demonstrar que a área de superfície, o volume de microporos e o volume total de poros do carvão ativado podem ser estimados utilizando-se os valores de números de iodo e capacidade de adsorção de azul de metileno por meio de regressão múltipla. Foi empregado o software “Structural Characterization of Activated Carbon”, para calcular a área de superfície, o volume de microporos e o volume de poros total, utilizando-se os modelos desenvolvidos (NUNES; GUERREIRO, 2011).

Índice de Iodo

O índice de iodo foi calculado segundo a norma descrito no Standard Test Method (D 4607-94) (ASTM, 2011), em que o índice de iodo é definido como a quantidade (mg) de iodo adsorvida por grama de adsorvente.

Cálculo de área superficial com azul de metileno S_{AM}

Uma forma de se estimar a área superficial do carvão ativado é por meio de moléculas modelo de azul de metileno. A molécula do corante catiônico azul de metileno (Figura 4) é, geralmente, empregada como adsorbato, em testes de adsorção em fase líquida.

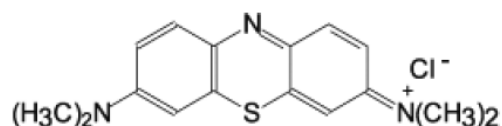


Figura 4 Molécula de azul de metileno

Por meio da área superficial do azul de metileno é possível estimar a área do carvão ativado pela Equação 3.

$$S_{AM} = 1000 \cdot S^{\circ}_{AM} \cdot q_m \quad \text{Equação 3}$$

em que $S_{AM}(\text{m}^2\text{g}^{-1})$ é a área do carvão ativado acessível ao azul de metileno, S°_{AM} é a área superficial do azul de metileno ($1,93 \text{ m}^2\text{mg}^{-1}$) e $q_m(\text{mg g}^{-1})$ é a capacidade máxima de adsorção de azul de metileno no carvão ativado (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005).

Teste de adsorção

O procedimento consiste em colocar um briquete ativado em contato com 100 mL de solução de adsorbato azul de metileno ou fenol em diferentes concentrações, variando-se de 25 a 1.000 mg L^{-1} . Os frascos foram mantidos sob agitação, por 24 horas, à temperatura de 25 ± 1 °C. Em seguida, a concentração remanescente foi monitorada por espectroscopia de UV-Visível, nos comprimentos de onda correspondentes AM: $\lambda = 665 \text{ nm}$ e fenol: $\lambda = 270 \text{ nm}$. Os dados das isotermas de equilíbrio foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, Equações 4 e 5, em que q_m é a capacidade máxima de adsorção; K_L é a constante de Langmuir; K_F e n são os coeficientes de Freundlich e R^2 é o coeficiente de correlação.

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 4}$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 5}$$

Os valores de q_m e K_F permitem avaliar a capacidade de adsorção, identificando a capacidade do carvão ativado de reter determinado soluto, o que possibilita estimar extensão de seu movimento na fase líquida. Estes coeficientes podem ser entendidos como uma medida da distribuição de equilíbrio entre as fases sólida e líquida. Assim sendo, quanto maior a capacidade adsorptiva do material, maiores serão os valores de q_m e K_F para os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Foram realizados testes de porcentagem de adsorção individual dos briquetes ativados (PAIB), calculada por meio da Equação 6.

$$PAIB (\%) = \frac{ABS_{Branco} - ABS_{Amostra}}{ABS_{Branco}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

em que ABS_{Branco} e $ABS_{Amostra}$ são as absorbâncias, a 660 nm, para o azul de metileno e 270 nm para o fenol, do branco e da amostra com CAB, respectivamente.

Cada CAB foi colocado em uma solução com 100 mL de contaminante (azul de metileno ou fenol), à concentração de 1.000 mg L⁻¹. Os testes têm a finalidade de analisar qual o potencial de adsorção de cada CAB.

Índice de resistência ao impacto

A resistência ao impacto dos briquetes ativados foi determinada da seguinte forma: cada briquete foi abandonado, várias vezes, de uma altura de 2 m sobre um piso de concreto até que se quebrasse. O índice de resistência ao impacto (IRI) é calculado dividindo-se o número de vezes que o briquete foi largado contra o piso de concreto (A) pelo número de partes em que o briquete se quebrou (B), conforme a Equação 7. A partir destes dados, o IRI foi calculado (RICHARDS, 1990).

$$\text{Índice de resistência ao impacto IRI} = \frac{A}{B} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise elementar CHN-O

É apresentada, na Tabela 2, a composição elementar dos resíduos da madeira de candeia e dos carvões ativados briquetados produzidos (CABs).

Quando comparados os carvões ativados e o material precursor, verificaram-se um aumento no teor de carbono e um aumento na relação C/H após os processos de ativação e carbonização. O aumento da relação C/H mostra um aumento da aromaticidade do material. O aumento da temperatura e do tempo de ativação também promove o aumento da relação C/H. A diminuição no teor de oxigênio e de hidrogênio dos CABs, comparada à do precursor (candeia), ocorre devido à liberação de compostos oxigenados voláteis (CHATTOPADHYAYA *et al.*, 2006; COUTO *et al.*, 2012).

Tabela 2 Composição elementar dos materiais

Amostras	C(%)	H(%)	O ^a (%)	N(%)	C/H
Candeia	50,43	5,83	41,82	1,92	8,65
Carbonizado (500 °C, 1 h)	78,60	2,74	16,56	2,10	28,68
CAB700-1	81,84	2,02	14,34	1,80	40,51
CAB700-3	82,86	1,61	13,65	1,88	51,46
CAB800-1	83,01	1,41	13,33	2,25	58,87
CAB800-3	82,05	1,13	15,02	1,80	72,61
CAB900-1	85,11	0,92	12,18	1,79	92,51
CAB900-3	80,08	0,75	17,43	1,74	106,77

^aObtido por diferença




Análise da superfície e grupos funcionais

Os grupos funcionais da superfície dos CABs foram identificados pelo método titulométrico, utilizando-se a técnica de Boehm. As propriedades ácidas da superfície do carvão ativado são causadas pela presença de grupos

carboxílicos, lactonas ou lactóis e grupos hidroxila de caráter fenólico. Esses grupos diferem em sua acidez e podem ser diferenciados pela neutralização com soluções de bicarbonato de sódio (NaHCO₃), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e hidróxido de sódio (NaOH)(BOEHM, 2002). O total de sítios básicos foi identificado utilizando-se HCl, que reage com todos os grupos básicos.

Na Tabela 3 pode-se observar que o total de sítios básicos tende a aumentar conforme o aumento da temperatura e do tempo de ativação.

Tabela 3 Grupos funcionais e total de sítios ácidos e básicos

Variáveis de ativação	Total de sítios básicos	Total de sítios ácidos			
			Ác. carbox.	Lactona	Fenóis
(mmol/gC)					
Carbonizado	1,147	1,025	0,985	0,015	0,024
CAB700-1	1,261	1,057	0,915	0,043	0,097
CAB700-3	1,511	1,033	0,934	0,059	0,059
CAB800-1	1,528	1,010	0,890	0,068	0,051
CAB800-3	1,581	0,991	0,899	0,042	0,048
CAB900-1	1,598	0,975	0,855	0,097	0,022
CAB900-3	1,721	0,956	0,807	0,115	0,033

Com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, houve uma tendência na diminuição na acidez total. Observou-se diminuição na quantidade de ácido carboxílico na superfície dos carvões ativados. A diminuição na acidez dos materiais ocorre durante a ativação física a altas temperaturas. Há remoção de oxigênio da superfície dos carvões ativados. Sob alta temperatura, maior que 700 ° C, o tratamento térmico sob atmosfera inerte pode ser utilizado para remover seletivamente algumas das funcionalidades ácidas da superfície do

carvão ativado (DASTGHEIB; KARANFIL, 2004). As funções que contêm oxigênio são decompostas a 800-1.000 °C, aumentando o caráter básico da superfície. A oxidação em fase gasosa dos carvões ativados aumenta, principalmente, a concentração de grupos hidroxila e carbonílicos da superfície (FIGUEIREDO *et al.*, 1999).

Análise da área superficial

A área superficial dos CABs pode ser relacionada aos valores de *burn-off*. Observa-se, na Tabela 4, que a área obtida pela adsorção de azul de metileno (S_{AM}) e o índice de iodo aumentam com o valor de *burn-off*.

Tabela 4 Valores da área superficial dos carvões ativados, obtida por diferentes métodos

Carvão ativado	S_{AM} ($m^2 g^{-1}$)	Índice de iodo ($mg g^{-1}$)	Área BET estimada ($m^2 g^{-1}$)	Volume total de poros ($cm^3 g^{-1}$)	Volume de microporos ($cm^3 g^{-1}$)	Rend. ^a (%) a partir da carbonização	<i>Burn-off</i> (%)
CAB700-1	11,79	37	—	—	—	96,55	3,4
CAB700-3	11,96	109	—	—	—	90,59	9,4
CAB800-1	16,31	55	—	—	—	85,02	14,9
CAB800-3	25,47	194	—	—	—	77,58	22,4
CAB900-1	29,12	358	364	0,20	0,10	59,62	40,3
CAB900-3	31,22	453	409	0,21	0,13	48,21	51,7

^a Rendimento em relação à massa de material carbonizado

Taer e colaboradores obtiveram resultados semelhantes, quando submeteram pellets a uma variação de temperatura e de tempo de ativação, observando-se um aumento na área superficial (TAER *et al.*, 2010).

O azul de metileno é adsorvido em microporos grandes (0,8-2,0 nm) e mesoporos (2,0-50 nm), e a molécula de iodo é adsorvida em microporos (menor que 0,8 nm) (NUNES; GUERREIRO, 2011). Como os valores de área de S_{am}

não foram significativos para os carvões produzidos, sugere-se que o processo de ativação utilizado não foi capaz de aumentar os poros do material ou produzir microporos grande ou mesoporos.

Os valores de índice de iodo tiveram um aumento mais expressivo, com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, sugerindo a formação de microporos menores que 0,8 nm.

Na ativação de pellets, os processos e as reações químicas que ocorrem na superfície e nas camadas mais internas do material são distintos, assim como o tipo de função química formada é diferente (COSTA *et al.*, 2005). Nos CAB de canjeira deve ocorrer o mesmo, já que o material não está na forma de pó e, sim, compactado na forma de briquetes.

Só foi possível fazer a estimativa da área BET para os carvões CAB900-1 e 3. O método para se obter os valores de adsorção de azul de metileno foi realizado com o briquete inteiro e o índice de iodo com o briquete macerado. A adsorção do carvão ativado é diferente quando se varia a superfície de contato. Os valores de adsorção obtidos para os CAB700-1, CAB700-3, CAB800-1 e CAB800-3 não se enquadraram no erro do cálculo do software “Structural Characterization of Activated Carbon”, sendo possível obter a estimativa da área BET somente com os valores de adsorção dos CAB900-1 e CAB900-3.

Valores de área BET estimada para os materiais CAB900-1 e CAB900-3 estão de acordo com resultados encontrados na literatura. Carvões ativados obtidos a partir de pellets de bagaço e melaço de cana-de-açúcar com ativação física tiveram áreas que variaram de 272 a 455 m² g⁻¹ (GONÇALVES *et al.*, 2008).

Testes de adsorção

Todos os carvões ativados produzidos foram testados quanto à capacidade de adsorção das moléculas de azul de metileno e fenol. Os testes

tiveram o objetivo de investigar o potencial desses carvões como adsorventes na remediação de efluentes líquidos. Os adsorbatos escolhidos apresentam tamanhos moleculares e propriedades eletrônicas distintas, o que os torna útil para a investigação da adsorção em poros de diferentes dimensões.

Por meio das isotermas de adsorção (Figura 5) é possível observar que o aumento do tempo e da temperatura de ativação promove um aumento na capacidade máxima de adsorção de azul de metileno nos carvões ativados briquetados.

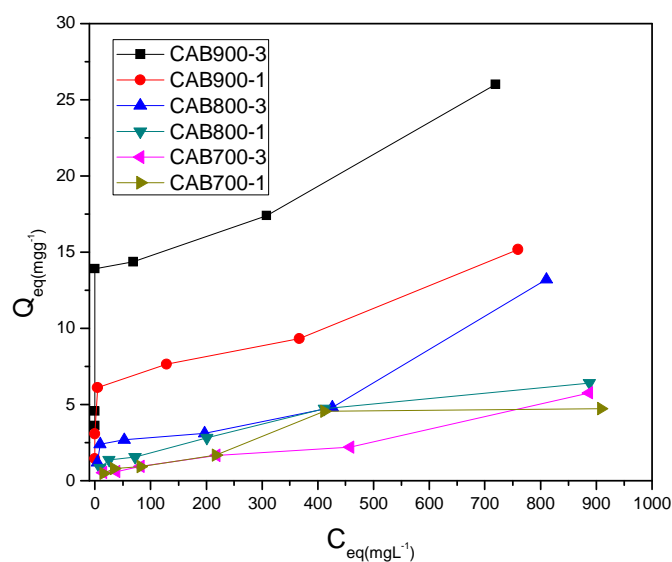


Figura 5 Isotermas de adsorção de AM nos CAB-700-1, CAB700-3, CAB800-1, CAB800-3, CAB900-1 e CAB900-3; 10 mg de carvão em 10 mL de solução de AM a 10, 25, 50 100, 250, 500 e 1.000 $mg L^{-1}$, 24 h, 25 °C

O melhor resultado obtido foi com o CAB900-3 com um Q_{eq} de 26 $mg g^{-1}$. Valores inferiores de adsorção de azul de metileno, comparados com os dos CABs produzidos, são encontrados na literatura. Em trabalhos utilizando, como

material precursor, resíduos sólidos agrícolas para a produção de carvão ativado, foram obtidos valores de adsorção de $12,9 \text{ mg g}^{-1}$ (BANAT *et al.*, 2003). Aygun ativou quimicamente (ZnCl_2) granulados de casca de amêndoas, casca de noz, casca de avelã e caroço de damasco e obteve adsorções máximas de $1,33 \text{ mg g}^{-1}$, $3,53 \text{ mg g}^{-1}$, $8,82 \text{ mg g}^{-1}$ e $4,11 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente (AYGUN *et al.*, 2003).

Na Figura 6 observam-se as porcentagens de remoção de azul de metileno de soluções de concentração 1.000 mg L^{-1} de cada briquete. Observa-se que o CAB700-1 conseguiu remover apenas 10% do azul de metileno da solução e o CAB900-3 removeu, aproximadamente, 23%.

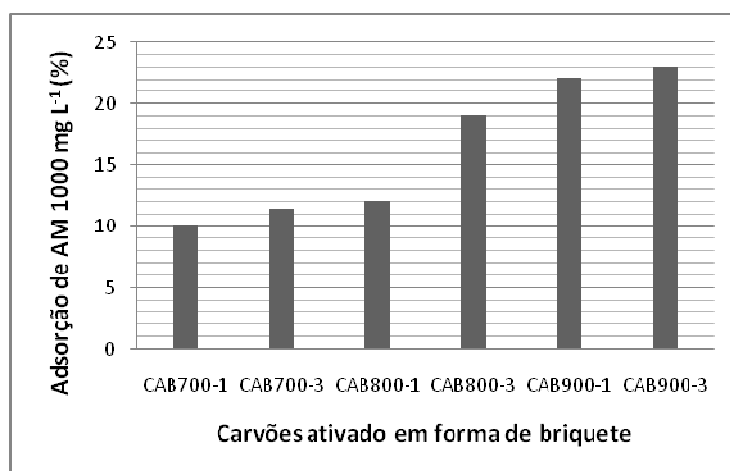


Figura 6 Porcentagem de adsorção do azul de metileno pelos carvões ativados briquetados em solução de concentração 1.000 mg L^{-1}

Os valores de q_m e K_F permitem avaliar a capacidade de adsorção identificando a capacidade do CAB de reter determinado soluto, o que possibilita a estimativa da extensão de seu movimento na fase líquida. Estes coeficientes podem ser entendidos como uma medida da distribuição de equilíbrio entre as fases sólida e líquida. Assim sendo, quanto maior a

capacidade adsorptiva do material, maiores serão os valores de q_m e K_F para os respectivos modelos de Langmuir e Freundlich.

De acordo com os dados experimentais da Tabela 5, os resultados obtidos para os CABs apresentaram melhores ajustes para o modelo de Freundlich, sugerindo que o processo de adsorção ocorre em uma superfície heterogênea, considerando que os sítios de adsorções têm energias de adsorções diferentes e que apresentam variações em função da cobertura da superfície (DEBRASSI et al., 2011).

Tabela 5 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de azul de metileno nos diferentes carvões ativado.

Azul de metileno			
Materias	Langmuir		
	q_m (mgg^{-1})	K_L (Lmg^{-1})	R^2
CAB700-1	6,1	0,002	0,88
CAB700-3	6,2	0,002	0,83
CAB800-1	8,4	0,002	0,95
CAB800-3	13,2	0,003	0,73
CAB900-1	16,0	0,006	0,64
CAB900-3	16,1	0,45	0,82
Materias	Freundlich		
	$1/n$	$K_F(\text{mgL}^{-1})(\text{Lmg}^{-1})^{1/n}$	R^2
CAB700-1	0,56	0,100	0,89
CAB700-3	0,86	0,015	0,95
CAB800-1	0,85	0,016	0,95
CAB800-3	1,02	0,013	0,88
CAB900-1	0,22	2,890	0,80
CAB900-3	0,09	9,400	0,98

Observa-se, na Figura 7, que os CABs tiveram um aumento nos valores de adsorção de fenol, quando houve aumento na temperatura e no tempo de ativação. Isso ocorreu porque essas variações provocam aumento da área superficial, do volume de poros e da basicidade dos carvões (Tabela 4). O CAB900-3 apresentou o maior valor de adsorção do fenol, já que é o mais básico e tem grande volume de microporos, em que o adsorbato pode ser adsorvido.

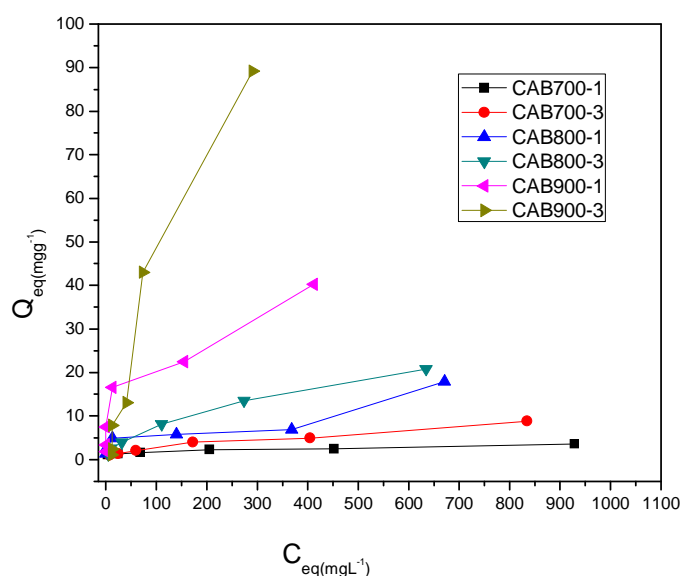


Figura 7 Isotermas de adsorção de fenol nos CAB-700-1, CAB700-3, CAB800-1, CAB800-3, CAB900-1e CAB900-3; 10 mg de carvão em 10 mL de solução de fenol a 10, 25, 50 100, 250, 500 e 1.000 mg L⁻¹, 24 h, 25 °C

A adsorção do fenol nos carvões ativados está relacionada com as características da área, a porosidade e as propriedades da superfície. O fenol se liga na superfície do carvão ativado por meio de interações entre os elétrons do sistema- π , ou seja, os elétrons- π do anel aromático do fenol interagem por forças de London ao sistema- π das camadas gráficas do carvão. Essa interação ocorre

paralelamente ao plano basal do carvão ativado, ou com formação de um complexo doador-receptor. Nesse tipo de interação, os grupos superficiais, em especial a carbonila, interagem com o grupo OH do fenol. A ligação ocorre com o fenol perpendicular ao plano basal das camadas gráficas. Esse tipo de ligação tem sido apontado como a principal causa da irreversibilidade do processo de adsorção do fenol em carvão ativado (DĄBROWSKI, A. *et al.*, 2005; GUILARDUCI *et al.*, 2006).

Os dados de adsorção do fenol nos diferentes carvões foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, tendo o modelo de Freundlich fornecido os melhores resultados de R^2 para todos dos CABs. Os resultados dos ajustes estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6 Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção de fenol nos diferentes carvões ativado

Fenol			
Materias	Langmuir		
	qm (mgg ⁻¹)	Kl (Lmg ⁻¹)	R ²
CAB700-1	3,10	0,020	0,71
CAB700-3	9,16	0,002	0,82
CAB800-1	17,30	0,002	0,65
CAB800-3	23,05	0,005	0,95
CAB900-1	42,80	0,010	0,81
CAB900-3	98,20	0,009	0,9
Materias	Freundlich		
	1/n	KF (mgL ⁻¹) (Lmg ⁻¹) ^{1/n}	R ²
CA700-1	0,25	0,59 ± 0,13	0,94
CA700-3	0,53	0,23 ± 0,08	0,98
CA800-1	0,69	0,16 ± 0,38	0,78
CA800-3	0,53	0,65 ± 0,05	0,99
CA900-1	0,36	4,35 ± 1,63	0,94
CAB900-3	0,78	1,07 ± 0,71	0,96

Avaliando a porcentagem de remoção de fenol de uma solução de 1.000 mg L⁻¹ pelos CABs (Figura 8), observa-se que o CAB700-1 adsorveu somente 9,0%; já o CAB900-3 adsorveu, aproximadamente, 73%.

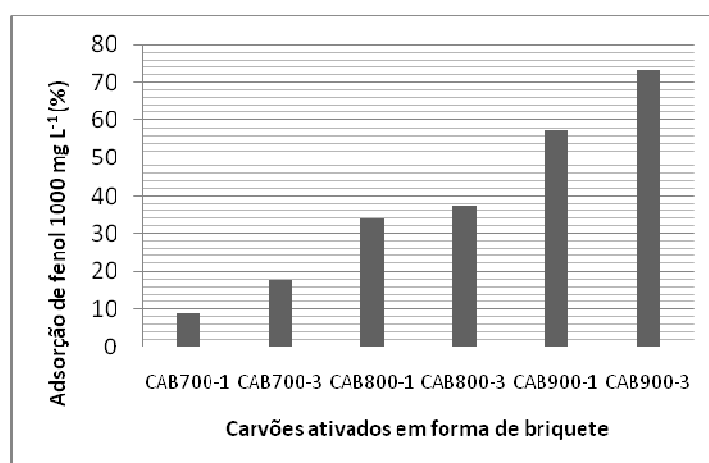


Figura 8 Porcentagem de adsorção do fenol pelos carvões ativados briquetados em solução de concentração 1.000 mg L⁻¹.

Como os carvões ativados estão na forma de briquetes, o interior do material não teve contato com o agente oxidante, ocorrendo somente a ativação da superfície do briquete (COSTA *et al.* 2005). Além disso, a área dos CABs em contato com a solução a ser descontaminada é menor, se comparada à área de uma mesma massa de carvão ativado em pó. Porém, os resultados mostram que o CAB é capaz de adsorver fenol, além de ser mais facilmente removido da solução após a adsorção. Dessa maneira, os CABs têm potencial para serem utilizados como adsorvente.

Índice de resistência ao impacto (IRI)

O índice de resistência mecânica é uma característica do briquete importante para a sua utilização. CABs com pouca resistência física se

quebram e são inviáveis. Somente IRI maiores que 50 são aceitos pela indústria (RUBIO *et al.*,1999). Os valores de IRI dos CABs produzidos são satisfatórios (Tabela 7).

Observa-se que, com o aumento do tempo e da temperatura de ativação, tem-se uma diminuição do IRI. Isso porque, em condições mais drásticas de ativação, o agente ativante (CO_{2(g)}) provoca uma maior oxidação do material e, assim, diminuindo o IRI, corroborando os resultados observados na literatura (AMAYA *et al.*, 2007).

Tabela 7 Índice de resistência ao impacto

Amostras	IRI
CAB700-1	150
CAB700-3	120
CAB800-1	100
CAB800-3	100
CAB900-1	88
CAB900-3	57

O CAB900-3 obteve os melhores valores para a adsorção de fenol e azul de metileno. Contudo, obteve-se o menor IRI, porém, um valor aceitável pela indústria.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho pode-se verificar que o resíduo madeireiro de candeia é uma matéria-prima de grande potencial para a produção de carvão ativado em forma de briquete. O material precursor passou pelo processo de briquetagem, carbonização, ativação e apresentou IRI satisfatório, não sendo necessário o uso de nenhum ligante para compactação.

As variações na temperatura e no tempo de ativação têm influência na formação dos grupos químicos presentes na superfície. Com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, observa-se o aumento da área superficial, do volume de poros, da basicidade e da capacidade de adsorção. Por outro lado, tem-se a diminuição do rendimento em carvão e do IRI.

O carvão ativado de briquete mostrou ser um bom adsorvente para azul de metileno e fenol, adsorvendo 73% de fenol e 23% de azul de metileno em concentrações de 1.000 mg L⁻¹. Essas características tornam os CABs de candeia uma alternativa interessante para a produção de carvão ativado em forma de briquete.

REFERÊNCIAS

ALICEWEB, 2013 <http://aliceweb2.mdic.gov.br/> acessado em 04/12/2013.

AMAYA, A. *et al.* Activated carbon briquettes from biomass materials. **Bioresource technology**, v. 98, n. 8, p. 1635-41, maio. 2007.

ASTM, 2011. Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. ASTM Committee on Standards, ASTM D 4607-94, Philadelphia, PA.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAŞ, 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**, v. 66, n. 2, p. 189-195, 2003.

BANAT, FAWZI; AL-ASHEH, SAMEER; AL-MAKHADMEH, LEEMA. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 2, p. 193-202, 2003.

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

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145-149, 2002.

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

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.

CHEN, L.; XING, L.; HAN, L. **Renewable energy from agro-residues in China: Solid biofuels and biomass briquetting technology**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 9, p. 2689-2695, dez. 2009.

COLLINS, JOHN *et al.* Spectroscopic investigations of sequential nitric acid treatments on granulated activated carbon: Effects of surface oxygen groups on π density. **Carbon**, v. 57, p. 174-183, Junho. 2013.

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

COSTA, LUIZ *et al.* High surface area functionalized carbon briquettes: a novel adsorbent for contaminants from water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 5, p. 899-902, 2005.

COUTO, GABRIELA MARTUCCI *et al.* Use of sawdust Eucalyptus sp. in the preparation of activated carbons. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 36, n. 1, p. 69-77, 2012.

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

DASTGHEIB, SEYED A.; KARANFIL, TANJU. Adsorption of oxygen by heat-treated granular and fibrous activated carbons. **Journal of colloid and interface science**, v. 274, n. 1, p. 1-8, 2004.

DEIANA, A. C. *et al.* Use of grape must as a binder to obtain activated carbon briquettes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 04, p. 585-591, 2004.

DEBRASSI, A. *et al.* Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-Carboximetilquitosanahidrofobicamente modificados. **Quim. Nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

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

GOERTZEN, Sarah L. *et al.* Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1252-1261, 2010.

GONÇALVES, GILBERTO DA CUNHA *et al.* Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 28, n. 1, p. 21-27, 2008.

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

IPEA (INSTITUTO DE PESQUISAS ECONÔMICAS APLICADAS). Relatório de Pesquisa: Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais. Brasília, 2012, 67p.

MACIÁ-AGULLÓ, J. A., *et al.* Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1367-1370, 2004.

MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1-3, p. 15-25, jul. 2004.

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

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

OICKLE, Alicia M. *et al.* Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. **Carbon**, v. 48, n. 12, p. 3313-3322, 2010.

RESENDE, E. C. DE *et al.* Producción y caracterización de carbones activados a partir de residuos de candeia (*eremanthus erythropappus*) y su aplicación en la adsorción de compuestos orgánicos production and characterization of activated carbons from waste candeia. **Rev.Colomb.Quim.**, v. 39, n. 1, 2010.

RICHARDS, S. R. Physical testing of fuel briquettes. **Fuel processing technology**, v. 25, n. 2, p. 89-100, 1990.

RUBIO, B.; IZQUIERDO, M. T.; SEGURA, E. Effect of binder addition on the mechanical and physicochemical properties of low rank coal char briquettes. **Carbon**, v. 37, n. 11, p. 1833-1841, 1999.

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

TAER, ERMAN *et al.* Physical, electrochemical and supercapacitive properties of activated carbon pellets from pre-carbonized rubber wood sawdust by CO₂ activation. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 4, p. 1071-1075, 2010.

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

VASQUES, V. *et al.* Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Quim. Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

KALIYAN, N.; VANCE MOREY, R. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 337-359, mar. 2009.

YAN, Z.Q. *et al.* **Preparation of high activity, high density activated carbon with activatable binder.**US Patent5,538,932. 1996.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resíduos da madeira de candeia provenientes da indústria de extração do α -bisabolol têm potencial para serem utilizados como matéria-prima na produção de carvões ativados. Observou-se, com os testes realizados, que os materiais ativados fisicamente apresentaram boa adsorção, tanto de azul de metileno como de fenol. O processo de ativação física causa mudanças na estrutura do material, quando as condições de ativação são variadas (temperatura e tempo de ativação). Os valores de área superficial e basicidade são maiores em condições mais drásticas de ativação.

Os carvões ativados em forma de briquetes foram preparados sem nenhum tipo de ligante e obtiveram IRI (após o processo de ativação) satisfatórios.

Carvões ativados são largamente empregados, em grandes quantidades, em vários processos industriais, porém, ainda é necessário o desenvolvimento de novos materiais, utilizando diferentes tipos de matéria-prima que sejam mais eficientes e economicamente viáveis para produzi-los.