

UFRRJ
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS E FLORESTAIS

DISSERTAÇÃO

Produção de Carvões Ativados Preparados a Partir
de Diferentes Materiais Precursores

Rayssa de Medeiros Moraes

2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E
FLORESTAIS**

**PRODUÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE
DIFERENTES MATERIAIS PRECURSORES**

RAYSSA DE MEDEIROS MORAIS

Sob a Orientação do Professor
Roberto Carlos Costa Lelis

Dissertação submetida como requisito para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Produtos Florestais.

Seropédica, RJ

Fevereiro de 2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

RAYSSA DE MEDEIROS MORAIS

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Produtos Florestais.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 16/02/2017

Roberto Carlos Costa Lelis. Prof. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Alexandre Miguel do Nascimento. Prof. Dr. UFRRJ

Claudio Rocha Lopes. Prof. Dr. UFF

“Sólo le pido a Dios que el dolor no me sea indiferente que la reseca muerte no me encuentre vacía y sola sin haber hecho lo suficiente (...) Sólo le pido a Dios que el futuro no me sea indiferente desahuciado está el que tiene que marchar a vivir una cultura diferente”

Mercedes Sosa.

A Deus, minha família e meu companheiro de vida.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me conceder a vida até aqui.

Ao meu companheiro de vida Gregório Mateus Santana por sempre estar comigo nos momentos bons e ruins; e por me orientar de forma tão sábia e simples. Este trabalho e todos os outros só são possíveis porque você está comigo, me ensinando e aconselhando.

A meus pais Geraldo P. Morais e Maria da Glória de M. Morais e meus irmãos Verlândia de M. Morais e Carlos Magno de M. Morais por estarem sempre ao meu lado sem que haja nenhuma hesitação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis pela confiança dada, simplicidade, disponibilidade em todos os momentos e orientação dada durante esses dois anos na UFRRJ.

Ao Prof. Dr. Emerson F. Jaguaribe por ter me acolhido no LCA/UFPB e por toda orientação dada durante a pesquisa, na qual sou muito grata.

Ao Prof. Dr. Rennio F. de Sena e a todos que formam o LCA (Simone, Wendell, Jean, Alexandre, Ricardo, Juliana, Ester, Andreanne, Gabriel, Fernanda, Polenna, Diogo, Amanda e Daiana) quero agradecer pela disponibilidade, amizade e paciência.

Ao Prof. Dr. Sandro Marden Torres por permitir as análises de MEV em seu laboratório e ao técnico Meyson por executá-las.

As minhas amigas de mestrado da UFRRJ Fernanda Morbeck e em especial a Maria Vanessa Egger Schueler por ter se tornado uma grande amiga e também por ter me ajudado em todas as vezes que mais precisei.

Aos Professores Dr. Carlos R. de Lima (UFCG) e Dr. Juarez B. Paes (UFES) pela amizade e colaboração.

À UFRRJ, UFPB e a CAPES pelo suporte técnico e financeiro.

RESUMO

MORAIS, Rayssa de Medeiros. **Produção de carvões ativados preparados a partir de diferentes materiais precursores**. 2017. 39 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Departamento de Produtos Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

Este estudo teve por objetivo produzir carvões ativados (CAs) a partir de *Bambusa vulgaris*, *Eucalyptus dunnii* e endocarpo do *Cocos nucifera*; caracterizar os materiais produzidos e avaliar seu potencial para adsorção do composto azul de metileno, contaminante da indústria têxtil. Para isso, foram produzidos carvões ativados por via física, utilizando como agente ativante o vapor d'água. Os mesmos foram caracterizados por área superficial BET (S_{BET}), microscopia eletrônica de varredura (MEV), método titulométrico de Boehm (BOEHM), pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e análise termogravimétrica (ATG). Com finalidade de avaliar a aplicação destes materiais foram realizados estudos de adsorção com um contaminante da indústria têxtil, o corante azul de metileno, sendo este tido como um composto modelo para diversos estudos de adsorção. Os precursores estudados produziram excelentes CAs que podem ser utilizados como adsorventes em meio aquoso. Os CAs produzidos a partir de bambu e eucalipto obtiveram desempenho superior ao produzido a partir do endocarpo de coco, que foi usado como comparativo de qualidade neste estudo. Todos os CAs apresentaram características muito próximas, porém os carvões ativados de bambu e de eucalipto obtiveram um melhor desempenho com uma S_{BET} superior a $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, percentual de remoção acima de 90% no tempo de equilíbrio e capacidade máxima de adsorção por volta de 300 mg g^{-1} . Os três CAs produzidos obtiveram pH_{PCZ} entre 7,0-7,5, apresentaram predominância de grupos ácidos em sua superfície, principalmente os grupos carboxílicos, e pela análise das micrografias obtidas apresentaram um desenvolvimento da porosidade devido à ativação. Os materiais mostraram possuir boa estabilidade térmica, e o processo de regeneração é possível, com pequenas perdas de massa. Apesar do CA de bambu possuir S_{BET} superior ao CA de eucalipto, isto não garantiu que o mesmo obtivesse melhor desempenho na cinética de adsorção para o azul de metileno, o que confirma que outros fatores como o tamanho de poros influenciam o processo de adsorção. Os CAs de bambu e eucalipto se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir (monocamada), enquanto o CA de coco ao modelo de Freundlich (multicamada). Por fim, conclui-se que os diferentes precursores estudados propiciaram a produção de carvões ativados com excelentes características texturais e adsorptivas; e a posteriori novos estudos devem ser conduzidos para aprimorar ainda mais essas qualidades.

Palavras-chave: Carvão ativado, Adsorção, Tratamento de água.

ABSTRACT

MORAIS, Rayssa de Medeiros. **Activated carbons production prepared from different precursor materials**. 2017. 39 p. Dissertation (Master in Environmental and Forest Sciences). Forest Institute, Forest Products Department - Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

This study had as an objective to produce activated carbon (ACs) from *Bambusa vulgaris*, *Eucalyptus dunnii* and endocarp of *Cocos nucifera*; characterize the materials produced and evaluate their potential for adsorption of the methylene blue compound, contaminant of the textile industry. For this, activated carbon was produced via physical, using the water vapor as the activating agent. BET surface area (S_{BET}), scanning electron microscopy (SEM), Boehm titration method (BOEHM), point of zero charge (pHpzc) and thermogravimetric analysis (TGA) were characterized. In order to evaluate these materials application, adsorption studies were performed with a contaminant from the textile industry, the methylene blue dye which was considered as a model compound for several adsorption studies. The precursors studied have produced excellent ACs which can be used as adsorbents in aqueous media. The ACs produced from bamboo and eucalyptus obtained superior performance to that produced from the coconut endocarp, which was used as a quality comparative in this study. All the ACs showed very close characteristics, but the activated carbon of bamboo and eucalyptus had better performance with a S_{BET} superior than $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, removal percentage above 90% at equilibrium time and maximum adsorption capacity around of 300 mg g^{-1} . The three ACs produced obtained pHpzc from 7.0 to 7.5, presented predominance of acidic groups on their surface, mainly the carboxylic groups, and the analysis of the obtained micrographs showed a porosity development due to the activation. The materials have shown good thermal stability, and the regeneration process is possible with small mass losses. Although the bamboo AC has S_{BET} superior to the eucalyptus AC, this did not guarantee that it obtained better performance in adsorption kinetics for the methylene blue, which confirms that other factors such as pore size influence the adsorption process. The bamboo and eucalyptus ACs fit better to the Langmuir model (monolayer), while the coconut AC to the Freundlich (multilayer) model. Finally, it is concluded that the different precursors studied allowed the activated carbons production with excellent textural and adsorptive characteristics; and further studies should be conducted to improve even more the qualities.

Keywords: Activated carbon. Adsorption. Water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição geográfica por grandes regiões das espécies de bambu. Fonte: Adaptado de Igendesign (2016)	4
Figura 2. Partes constituintes do coco. Fonte: Adaptado de EMBRAPA (2016)	6
Figura 3. Estrutura porosa do carvão ativado. Fonte: Adaptado de Simon e Gogotsi (2010)	7
Figura 4. Principais grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado. Fonte: Adaptado de Brennan (2001)	10
Figura 5. Forno com reator tubular de leito fixo, caldeira elétrica para o fornecimento de vapor d'água e recipiente "dewar" acoplado com N ₂ . Fonte: Bezerra (2012)	13
Figura 6. Microporosímetro ASAP 2020 utilizado para caracterização textural dos carvões ativados produzidos. Fonte: Acervo LCA	14
Figura 7. Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 450 utilizado para a determinação da morfologia superficial dos carvões ativado produzidos	15
Figura 8. Balança termogravimétrica Q50, da TA Instruments, utilizada para verificação da estabilidade térmica dos carvões ativados produzidos	16
Figura 9. Curvas de TG e DTG para o bambu	18
Figura 10. Curvas de TG e DTG para o eucalipto	19
Figura 11. Curvas de TG e DTG para o endocarpo do coco	19
Figura 12. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N ₂), a 77 K, para o CAB	21
Figura 13. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N ₂), a 77 K, para o CAE	22
Figura 14. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N ₂), a 77 K, para o CAC	22
Figura 15. Micrografias do CAB	24
Figura 16. Micrografias do CAE	24
Figura 17. Micrografias do CAC	24
Figura 18. Curvas de TG e DTG do carvão ativado de bambu	26
Figura 19. Curvas de TG e DTG do carvão ativado de eucalipto	27
Figura 20. Curvas de TG e DTG do carvão ativado do endocarpo do coco	27
Figura 21. Isotermas de adsorção do composto azul de metileno para os três CAs produzidos em temperatura ambiente	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Precursores vegetais usados para produção de carvão ativado	3
Tabela 2. Denominações dos carvões ativados produzidos	14
Tabela 3. Princípios dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich	18
Tabela 4. Rendimento gravimétrico para os carvões ativados produzidos	20
Tabela 5. Características químicas dos materiais precursores	20
Tabela 6. Dados obtidos a partir da análise BET	23
Tabela 7. Grupos funcionais na superfície dos carvões ativados	25
Tabela 8. Percentagem residual após o término da ATG para os carvões ativados (900 °C; atmosfera inerte de N ₂ ; taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹)	28
Tabela 9. Cinética de adsorção do corante AM pelo CAB para o tempo de contato adsorvato/adsorvente	28
Tabela 10. Cinética de adsorção do corante AM pelo CAE para o tempo de contato adsorvato/adsorvente	29
Tabela 11. Cinética de adsorção do corante AM pelo CAC para o tempo de contato adsorvato/adsorvente	29
Tabela 12. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de azul de metileno	30

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Materiais Precursores	3
2.1.1 Bambu	3
2.1.2 Eucalipto	5
2.1.3 Coco	5
2.2 Carvão Ativado	6
2.2.1 Definição e classificação	7
2.3 Produção do Carvão Ativado	7
2.4 Métodos para Caracterizações do Carvão Ativado	8
2.4.1 Área superficial BET	8
2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura	9
2.4.3 Método titulométrico de Boehm	9
2.4.4 pH do ponto de carga zero	10
2.4.5 Análise termogravimétrica	10
2.5 Aplicações do Carvão Ativado	11
2.5.1 Adsorção	11
2.5.2 Equilíbrio de adsorção e isotermas	11
2.5.2.1 Modelo de isoterma de Langmuir	12
2.5.2.2 Modelo de isoterma de Freundlich	12
3 MATERIAL E MÉTODOS	12
3.1 Obtenção do Material Precursor	12
3.2 Produção dos Carvões Ativados	13
3.3 Caracterizações dos Carvões Ativados	14
3.3.1 Rendimento Gravimétrico em Carvão Ativado	14
3.3.2 Área superficial e a porosidade	14
3.3.3 Morfologia superficial	15
3.3.4 Avaliação dos grupos funcionais	15
3.3.5 Determinação do ponto de carga zero	15
3.3.6 Análise termogravimétrica	16
3.4 Ensaios de Adsorção	16
3.4.1 Cinética de adsorção	17
3.4.2 Isotermas de adsorção	17
3.4.2.1 Modelos utilizados para os ajustes das isotermas obtidas	17
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1 Estabilidade Térmica dos Materiais Precursores	18
4.2 Caracterizações dos Carvões Ativados Produzidos	20
4.2.1 Rendimento gravimétrico em carvão ativado	20
4.2.2 Área superficial e a porosidade	21
4.2.3 Morfologia superficial	23
4.2.4 Avaliação de grupos funcionais	25
4.2.5 Determinação do ponto de carga zero	25
4.2.6 Estabilidade térmica dos carvões ativados e a regeneração	26
4.3 Ensaios de Adsorção para o Corante Azul de Metileno	28

4.3.1 Cinética de adsorção	28
4.3.2 Isotermas de adsorção	30
5 CONCLUSÕES	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

1 INTRODUÇÃO

A demanda mundial por carvão ativado (CA) tem crescido consideravelmente, com projeções de taxas de crescimento acima de 8% ao ano até 2018. Esse fato deve-se a maior rigidez sobre as normas que regulamentam a contaminação do meio ambiente em todo o mundo, em especial sobre os dois maiores mercados de carvão ativado comandados pelos Estados Unidos e a China. No caso dos Estados Unidos e em outros países desenvolvidos o que está diretamente ligado a esse crescimento é a pressão com que os órgãos reguladores, como exemplo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) tem exercido para controlar emissões de mercúrio e gases tóxicos. Já no caso da China e outros países em desenvolvimento esse crescimento está relacionado aos esforços desses países em combater a poluição ocasionada pela rápida industrialização (FREEDONIA, 2014). Cabe destacar ainda que para os países em desenvolvimento a preocupação com a potabilidade da água é um dos principais fatores responsáveis por impulsionar o mercado de carvão ativado, isto devido o CA possuir uma extraordinária eficiência para adsorção de contaminantes em meio aquosos, e ao fato de que a crescente industrialização e a ineficiência das normas reguladoras nesses países terminam por acarretar na potencialização da poluição ao ambiente (FREEDONIA, 2016).

Segundo a Organização das Nações Unidas - ONU, em 2030 metade da população mundial residirá em zonas de escassez de água (ONU, 2016). Esse fato implica na busca cada vez mais constante por novas tecnologias que possibilitem a descontaminação/reuso das águas. O reuso da água é uma alternativa que visa minimizar a pressão sobre os recursos hídricos e a agressão ao ambiente ocasionada pela intensa contaminação. Com isso, há uma crescente tendência por um maior controle nas legislações com o objetivo de reduzir o limite de descarga de poluentes em corpos d'águas receptores (FLORIDO, 2011).

Um importante método usado para o tratamento de água é a adsorção, por conta de sua natureza universal, baixo custo e facilidade de operação, podendo remover poluentes orgânicos solúveis e insolúveis. A capacidade de remoção por essa técnica pode chegar a 99,9%. Portanto a adsorção tem sido utilizada para remoção de uma variedade de poluentes orgânicos de várias fontes de água contaminada. E, essencialmente, adsorção é a acumulação de uma substância (adsorvato) na superfície de um sólido (adsorvente) (ALI; ASIM; KHAN, 2012).

Como já relatado, a técnica de adsorção consegue remover diversas classes de poluentes da água, especialmente aquelas difíceis de serem removidas pelos métodos tradicionais de tratamento de água (RAFATULLAH et al., 2010). Para entender os mecanismos de adsorção de contaminantes orgânicos em soluções aquosas muitos pesquisadores a saber, Santana (2014) e Borges (2014), têm empregado o corante azul de metileno como composto modelo para os testes de adsorção. O emprego do azul de metileno ocorre porque as bandas de absorção das diferentes espécies (monômeros, dímeros, agregados e espécies protonadas) são bem conhecidas e aparecem em regiões distintas do espectro (NEUMANN et al., 2000).

Diante do exposto, nota-se que o emprego de carvão ativado como adsorvente é apresentado como uma tecnologia bastante promissora para a adsorção de contaminantes (AVELAR et al., 2010; PEZOTI et al., 2016), e por isso vem sendo mundialmente empregado em vários estudos de adsorção (NJOKU; FOO; HAMEED, 2013; NJOKU et al., 2014). O carvão ativado trata-se de um material com alta porosidade, superfície interna bem desenvolvida e alta capacidade de adsorção, que tem sido utilizado na remoção de compostos orgânicos e metais pesados, no tratamento de água, recuperação de produtos químicos e em processos de purificação (AVELAR et al., 2010; SANTANA, 2014; CESKAA, 2015). O reflexo do seu uso está no mercado global de carvão ativado que em 2015 foi totalizado em 2,7 bilhões de dólares, impulsionado principalmente pela região da Ásia-Pacífico e América do Norte, com projeções que podem chegar a 5,1 bilhões de dólares até 2021 (CESKAA, 2016).

Praticamente, todos os materiais carbonáceos podem ser transformados em carvão ativado, porém apresentarão propriedades distintas, tendo em vista que a qualidade do CA está relacionada a natureza do material precursor, tipo de agente ativante empregado e condições do processo de produção (BANSAL; GOYAL, 2005). O CA geralmente é produzido por precursores de origem mineral, animal e vegetal. E além das características já mencionadas, são considerados atributos desejáveis para sua produção precursores que possuam boa disponibilidade, rápido crescimento e alta produtividade. Com isso, os precursores de origem vegetal têm sido bastantes pesquisados em todo o mundo por serem uma fonte de matéria prima renovável e abundante, garantindo um fornecimento contínuo nos pátios de produção.

O principal precursor vegetal utilizado para produção de CA no mundo é o endocarpo de coco (*Cocos nucifera*), e apesar de amplamente utilizado e o CA preparado ser de excelente qualidade, a disponibilidade deste material precursor está relacionada diretamente com o mercado consumidor de coco, sendo ora abundante e ora escasso, gerando prejuízos nas unidades de produção de carvão ativado que dependem apenas dessa fonte de matéria prima.

O carvão ativado é um adsorvente caro, tendo em vista que quanto melhor sua qualidade maior o seu custo de produção. Devido a isso, nos últimos anos, o aumento do custo e a escassez de matéria prima tem levado os pesquisadores a encontrarem outras alternativas de baixo custo a partir de recursos renováveis para a sua preparação (SELVARAJU; BAKAR, 2017).

Assim, estudos de caracterizações de CAs preparados a partir de outras espécies é de suma importância para o aprimoramento da tecnologia e também para o fornecimento de novos materiais aptos a sua produção de acordo com a sua disponibilidade e abundância. O bambu apresenta características apreciáveis para produção de CA, oferecendo elevado crescimento e alta produtividade, sendo uma matéria prima abundante na região Nordeste, que possui o maior plantio de bambu da América Latina. O bambuzal pertence a empresa Celulose e Papel de Pernambuco S.A. (CEPASA) com uma extensão superior a 30 mil hectares de bambu, constituído majoritariamente pela espécie *Bambusa vulgaris*, estudada neste trabalho.

Por outro lado, em Santa Catarina localiza-se as Indústrias Químicas Carbomafra S.A (CARBOMAFRA) uma das pioneiras na produção de carvão ativado no País, que iniciaram a produção em 1945, na cidade de Mafra, Santa Catarina, e logo após inauguraram, em 1973, a unidade industrial de Curitiba, Paraná, ambas na Região Sul (CARBOMAFRA, 2016). A Carbomafra produz carvão ativado exclusivamente a partir de precursores vegetais. No entanto, a região em que está inserida a empresa apresenta muitos plantios de Eucaliptos com diferentes variedades que enfrentam problemas para se estabelecer devido as geadas recorrentes na região. Em função disso, há uma demanda pela busca de precursores vegetais que possam ser utilizadas para produção de carvão ativado nesta região e que apresentem mecanismos de resistência a geadas, como é o caso do *Eucalyptus dunnii*, que é objeto de estudo deste trabalho. O Brasil ocupa o primeiro lugar em área de plantio dessa espécie em clima temperado, com potencial de produção de mais de 50 m³/ha.ano (FILHO; SANTOS; FERREIRA, 2006).

Neste contexto, com intuito de colaborar com os estudos sobre o desenvolvimento de carvões ativados preparados a partir de novos precursores para adsorção de contaminantes, este estudo teve por objetivo produzir carvões ativados a partir de *Bambusa vulgaris*, *Eucalyptus dunnii* e endocarpo do *Cocos nucifera*; caracterizar os materiais produzidos e avaliar seu potencial para adsorção do composto azul de metileno, contaminante da indústria têxtil.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Materiais Precursores

O custo de produção do carvão ativado é considerado alto em virtude dos tratamentos físicos e químicos utilizados na sua produção, baixo rendimento e alta demanda de energia empregada no processo de produção ou regeneração. Entretanto, sua alta capacidade de adsorção comparado a outros adsorventes o torna um material imprescindível para adsorção mesmo com os altos custos de produção relacionados (PELÁEZ-CID; TEUTLI-LEÓN, 2012). A produção de CA a partir de precursores de baixo custo tem recebido grande atenção dos pesquisadores, devido aos seus benefícios econômicos e ambientais (HIRUNPRADITKOON et al., 2011). Assim, precursores vegetais tem sido bastante pesquisados nos últimos anos (Tabela 1), e mais recente ainda tem sido buscados precursores com características de rápido crescimento e boa disponibilidade (HORIYAMA et al., 2010).

Tabela 1. Precursores vegetais usados para produção de carvão ativado.

Material precursor	Ativação	Objetivo	Referência
Casca do fruto da seringueira	Física com vapor d'água	Caracterização do material produzido	Sun e Jiang (2010)
Bagaço de azeitona	Física com vapor d'água	Caracterização do material produzido	Demiral et al. (2011)
Endocarpo de coco	Física com dióxido de carbono	Adsorção de CO ₂	Ello et al. (2013)
Bambu	Física com vapor d'água	Caracterização do material produzido	González e Pliego-Cuervo (2013)
Caroço de azeitona	Física com vapor d'água	Adsorção de NO ₂	Ghouma et al. (2015)
Casca, folhas e ramos de <i>Eucalyptus</i> sp	Física com dióxido de carbono	Caracterização do material produzido	Grima-Olmedo et al. (2016)

2.1.1 Bambu

O bambu apresenta uma ampla distribuição geográfica (Figura 1), distribuídas em três grandes regiões: região Ásia-Pacífico, das Américas e Africana, possuindo a região Ásia-Pacífico cerca de 80 % das florestas e espécies de bambu no mundo (MERA; XU, 2014). Em um dos últimos levantamentos realizado para o bambu em 2005, a espécie representava 3,3 % da área total de florestas do mundo, ou seja, aproximadamente 36 milhões de hectares. No Brasil a área foi estimada em 447.698 mil ha, representando 2,1 % das florestas no país, com destaque a um plantio de propriedade privada introduzido na região nordeste com a espécie *Bambusa vulgaris* usada para a produção de celulose de fibra longa (LOBOVIKOV et al., 2007), ocupando cerca de 35.000 - 40.000 ha (TOMAZELLO; AZZINI, 1987).

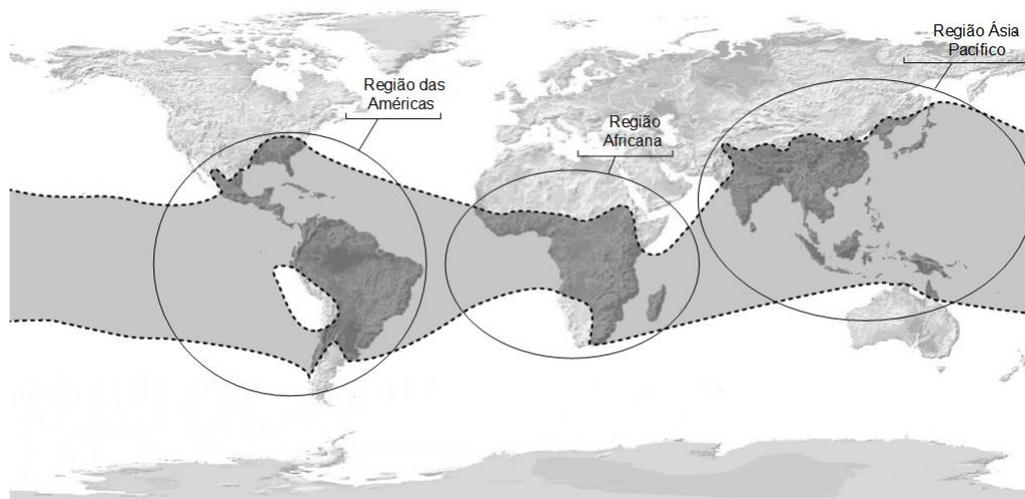


Figura 1. Distribuição geográfica por grandes regiões das espécies de bambu. Fonte: Adaptado de Igedesign (2016).

Botanicamente o bambu pertence à família Poaceae e subfamília Bambusoideae. Porém não há um consenso entre os pesquisadores sobre a quantidade exata de gêneros e espécies de bambu, devido algumas espécies raramente encontrar-se com flores, pois suas estruturas florais levam anos para se desenvolverem, além de suas semelhanças morfológicas. Todavia na literatura relata-se entre 700 e 1200 espécies distribuídas entre 60 e 90 gêneros (TOMAZELLO; AZZINI, 1987; PEREIRA; BERALDO, 2007; LOBOVIKOV et al., 2007).

Segundo Ordóñez et al. (2002) sua altura varia desde poucos centímetros até 40 m como é o caso do gênero *Radiella* e a espécie *Dendrocalamus giganteus*, respectivamente. Espécies como o *Guadua angustifolia* crescem até 100 cm por dia e completam seu crescimento total de 20 metros em poucos meses. Chaowana (2013) afirma que por apresentar rápido crescimento o bambu torna-se um recurso renovável de alto rendimento. E essa característica de rápido crescimento da espécie é um incentivo importante para a sua utilização.

Os povos da Ásia, África e América do Sul utilizam frequentemente o bambu para construção de casas e implementos agrícolas, sobretudo por ser um importante produto florestal não-madeireiro e principal substituto da madeira. Da mesma forma tem aumentado a cada dia o interesse dos ecólogos sobre o mesmo, por sua característica de rápido crescimento e elevado potencial para mitigação das mudanças climáticas (MERA; XU, 2014).

Segundo Beraldo, Azzini e Carvalho (2003) o bambu é pouco utilizado no Brasil associando essa insipiente utilização visto o seu potencial produtivo à falta de conhecimento agrônomo e tecnológico. Os autores compararam a situação atual do bambu ao que ocorreu com o eucalipto antes de se tornar o principal produto de exploração florestal no Brasil, que por falta de conhecimentos específicos era pouco explorado.

Mais recentemente em 2011, foi sancionada a Lei N° 12.484, que instituiu a Política Nacional de Incentivo ao Manejo Sustentado e ao cultivo do Bambu, onde o mesmo passa a ser tratado como um produto agrícola, sendo assim, disponibilizadas linhas de crédito com taxas de juros e prazos de pagamentos diferenciados para o seu cultivo (BRASIL, 2011).

Para o “International Network for Bamboo & Rattan” - INBAR, além dos diversos produtos gerados a partir do bambu, há outros que podem ser classificados como produtos tecnológicos destacando-se o uso do bambu para produção de carvão ativado (INBAR, 2014), sendo o bambu um bom precursor para produção de carvão ativado que pode ser usado como purificador e descolorante de alimentos, na medicina, indústria química e proteção do ambiente.

O bambu é uma planta de rápido crescimento e distribuído por diversas partes do mundo, constituindo assim um excelente precursor para a produção de CA (SHENXUE, 2004).

Estudos tem demonstrado a excelência do bambu para produção do carvão ativado, em primeiro lugar, por suas características como espécie produtora de carvão propriamente. Isso tudo se deve a sua alta produtividade e rápido crescimento transformando-se em uma fantástica fonte renovável de biomassa. Para o INBAR (2016) o carvão de bambu é uma fonte limpa, sustentável e confiável de energia que ajudará aos países a reduzir o uso da madeira para proteger suas florestas naturais, ao passo que, as necessidades energéticas tendem a aumentar com o crescimento das populações. Na literatura são encontrados alguns estudos com o bambu em relação a quantidade de biomassa produzida anualmente e suas características para produção de carvão. Shanmughavel, Peddappaiah e Muthukumar (2001) relataram que algumas espécies na Ásia possuem elevada produção de biomassa com mais de 83 ton/ha. Andrade et al. (2015) obteve um rendimento em carvão vegetal superior a 39 % para a espécie *Bambusa vulgaris*.

2.1.2 Eucalipto

Segundo relatório da Indústria Brasileira de Árvores – IBÁ, a área total de árvores plantadas no Brasil no ano de 2015 foi de 7,8 milhões de hectares, apresentando um crescimento de 0,8 % em relação a 2014. Os eucaliptos ocupam 5,6 milhões de hectares da área de árvores plantadas, o que representa mais de 70 % da área total, e estão localizados, principalmente, em Minas Gerais (24%), em São Paulo (17%) e no Mato Grosso do Sul (15%) (IBÁ, 2016).

O Brasil apresenta-se em destaque no panorama mundial quanto à produtividade dos plantios de eucalipto, em virtude das condições ambientais favoráveis ao desenvolvimento da cultura e ao incentivo em pesquisas destinadas às melhorias dos caracteres de interesse, presentes em suas espécies e híbridos (DE OLIVEIRA CASTRO et al., 2016).

Em relação ao *Eucalyptus dunnii*, trata-se de uma espécie que ocorre em uma área restrita na Austrália, no nordeste de Nova Gales do Sul e ao Sul de Queensland, mas que pode ser encontrada em sítios úmidos e férteis, com precipitação anual superior a 1000 mm. Apresentando como vantagem a tolerância à geada e desvantagem a insuficiência de sementes, que dificulta em alguns casos a propagação e melhoramento da espécie, como foi relatado por alguns pesquisadores (MOURA; GUIMARÃES, 2003; KRATZ; WENDLING; PIRES, 2012).

No Brasil, o *E. dunnii* se adaptou satisfatoriamente nas regiões de ocorrência de geadas e inverno rigoroso como nos estados da Região Sul, além de ser uma espécie que possui rápido crescimento (ROCHA; TOMASELLI, 2002). Semelhante a outras espécies de eucaliptos de rápido crescimento, o *E. dunnii* cresce em média anualmente três metros em altura e três centímetros em diâmetro. Estudos com o *E. dunnii* mostram uma madeira de resistência média com densidade básica, aos oito anos de idade, estimada em 0,48 g cm⁻³. A análise química mostrou 1 % de extrativos totais, 77,2 % de holocelulose e 21,08 % de lignina podendo ser usada para fins energéticos, estruturas leves, confecção de chapas e também para celulose (PEREIRA et al., 2000; FILHO; SANTOS; FERREIRA, 2006). Apesar dessas, são um tanto escassas as informações encontradas na literatura sobre a espécie *Eucalyptus dunnii*.

2.1.3 Coco

Cerca de 70 % da área plantada de coqueiro no mundo encontra-se na Ásia, principalmente na Índia, Filipinas, Indonésia, Sri Lanka e Tailândia. O restante distribui-se na África, América Latina, Oceania e Caribe. O maior produtor mundial de coco é a Indonésia, porém o Brasil em termos de produtividade lidera o ranking dos países com maior rendimento. No ano de 1990 o Brasil tinha uma produção ao redor das 477 mil toneladas de coco, e

atualmente a produção gira em torno de 2,8 milhões de toneladas, saindo da 10ª posição para a 4ª no ranking mundial (MARTINS; JUNIOR, 2011).

O coco foi introduzido no Brasil por volta de 1550 proveniente da Ilha de Cabo Verde, inicialmente plantado no Estado da Bahia, fato esse que levou seu fruto a ser conhecido como coco-da-baía (ARAGÃO; RIBEIRO MELO, 2009). Seu fruto, Figura 2, é uma drupa fibrosa, composto na parte externa por uma camada fina e cerosa (epicarpo), uma camada mais espessa de material fibroso (mesocarpo), e mais internamente uma camada rígida (endocarpo) e a água-de-coco no fruto verde é o endosperma (polpa branca) (EDWARD; CRAIG, 2006).



Figura 2. Partes constituintes do coco. Fonte: Adaptado de EMBRAPA (2016).

Diversas atividades econômicas são geradas com a cultura do coco, que envolvem desde a produção agrícola até a distribuição do produto final no mercado. O beneficiamento do coco gera inúmeros produtos, não apenas os que estão relacionados ao fruto em si, mas também do resíduo que é gerado. O aumento da produção de coco correlaciona-se ao aumento do consumo e tem como consequência geração de uma grande quantidade de resíduos. Em contrapartida, é crescente as alternativas de reaproveitamento, minimizando assim os problemas ambientais.

No beneficiamento do coco seco após extrair o produto principal que é a polpa ou endosperma, resta uma quantidade significativa de resíduo. O mesocarpo fibroso por exemplo, são de fibras longas utilizadas na fabricação de mantas, tapetes, fibra para colchões, cordoaria, peças de carros, e ele também juntamente com o pó gerado no processamento é utilizado como substrato agrícola. O endocarpo, parte mais rígida e escura no coco seco, é um combustível lenhoso que apresenta poder calorífico superior a lenha, além de ser amplamente usado na produção de carvão ativado, e quando triturado na forma de pó usado na fabricação de pastilhas de freios, dentre outros usos (FONTENELE, 2005; MANGUEIRA, 2014). Assim, nada do coco é desperdiçado: a polpa é usada em alimentos; o leite de coco e água são usados em bebidas e produtos farmacêuticos; e o endocarpo quando não utilizado para a produção de carvão ativado é normalmente utilizado como um combustível (ARENA; LEE; CLIFT, 2016)

O endocarpo de coco, como já mencionando anteriormente, é uma matéria-prima tradicionalmente usada na produção de carvão ativado, por isso, seus parâmetros físicos de qualidade de adsorção e área superficial servem como padrão de comparação para avaliar o desempenho de carvões ativados preparados a partir de outros materiais (MEDEIROS, 2001).

2.2 Carvão Ativado

Como já mencionado, o crescimento do mercado de carvão ativado será impulsionado nos próximos anos pelas crescentes preocupações com o controle do clima, qualidade do ar e da água. Sendo que um dos pontos principais para o aumento da demanda sobre o carvão ativado

estão no controle que os órgãos reguladores têm exercido, atribuindo normas cada vez mais rígidas, especialmente em países como os EUA e a China. Segundo o mais recente relatório realizado pelo “Transparency Market Research” - TMR intitulado “Wood Activated Carbon Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2016 – 2024” direcionado a produção de carvão ativado preparado a partir de madeira, estima-se que a receita gerada no mercado global para esse tipo de CA deve chegar a 224,7 milhões de dólares até o final de 2016 e 456,0 milhões de dólares até o final de 2024. E espera-se que 30,3 % do CA obtido seja utilizado para a remoção de contaminante e proteção do ambiente (TMR, 2016).

2.2.1 Definição e classificação

O carvão é um material composto por pelo menos 90 % de carbono, além de oxigênio e hidrogênio podendo conter outros heteroátomos de acordo com a procedência do material precursor. O carvão ativado é obtido pelo processo de ativação, que pode ser física, química ou físico-química, transformando-se em um material com elevada porosidade (CASCO, 2015).

O desenvolvimento da porosidade do carvão ativado devido sua estrutura microcristalina, não grafítica, é consequente do processo de ativação empregado e da natureza do material precursor (RECOBERT, 2015). Os poros que formam a estrutura porosa do carvão ativado são classificados de acordo com seu tamanho e com base nos princípios físico-químicos que regem o processo de adsorção, sendo classificados em relação ao seu tamanho em microporos com poros com diâmetros menores que 2 nm; mesoporos com poros com diâmetros entre 2 e 50 nm; e macroporos com poros com diâmetros maiores que 50 nm (Figura 3).

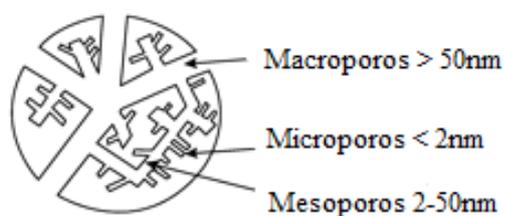


Figura 3. Estrutura porosa do carvão ativado. Fonte: Adaptado de Simon e Gogotsi (2010).

Em geral a maioria dos materiais carbonáceos podem ser ativados. Comumente, utilizam-se resíduos de petróleo, carvões minerais, turfa, ossos de animais, madeiras, bambu, endocarpo de coco, casca de nozes, de arroz, sementes de uva, pêssego, azeitona, amêndoa, dentre outros materiais com alto teor de carbono.

2.3 Produção do Carvão Ativado

Para a produção do carvão ativado são empregados dois processos: a carbonização ou pirólise e a ativação propriamente dita. Esses dois processos podem ser realizados separadamente ou em uma etapa única. O processo de carbonização consiste em um tratamento térmico a temperaturas acima de 180 °C (materiais lignocelulósicos) em atmosfera controlada, mais que permita a saída de gases, vapores e líquidos diversos (SOUZA et al., 2016).

Após o processo de carbonização o material consiste em três produtos: carvão (15-20 % do peso), alcatrão (60-65 % do peso) e gases (20-25 % do peso), e para produção do carvão ativado procura-se nesta etapa maximizar o rendimento em carvão, para isso é necessário o conhecimento do comportamento térmico do precursor utilizado (RECOBERT, 2015). Assim, os materiais precursores são basicamente compostos pela celulose (30-50 %), hemiceluloses (15-65 %) e lignina (10-20 %) (LIMAYEM; RICKE, 2012), sendo que a decomposição da

celulose ocorre entre 300 e 400 °C, das hemiceluloses entre 200 e 300 °C e a lignina entre 280 e 500°C (GARCIA; CARASCHI; VENTORIM, 2016).

A ativação é um processo onde o material precursor ou carbonizado é tratado para que haja o aumento da porosidade (AHMADPOUR; DO, 1996). Para isso, a ativação pode ser de dois tipos, física ou química. A ativação física ou também conhecida como ativação térmica é o processo mais utilizado comercialmente, no qual o material carbonizado é submetido a altas temperaturas, entre 800 a 1200 °C, sob fluxo de um gás oxidante, que pode ser o vapor de água ou gás carbônico (OLIVEIRA, 2008). Segundo Gómez, Klose e Rincón (2010) as principais variáveis desse processo são: i) a temperatura do processo; ii) a concentração do gás da reação; iii) o tempo de permanência do material sólido na temperatura de ativação.

Ainda segundo esses autores, o processo de ativação física pode ser dividido em uma ou duas etapas. O processo em uma etapa ou mais conhecido como ativação direta, consiste na introdução do material precursor no forno adequado onde a carbonização e a ativação ocorrem de forma sequencial no mesmo forno. Na ativação em duas etapas, como já relatado, o material é carbonizado primeiramente em um equipamento e logo em seguida levado a um reator onde ocorrerá a ativação. O uso do vapor de água como agente ativante no material carbonizado tem como objetivo o incremento dos poros ou a ampliação da largura dos poros já existentes. O material quando apenas carbonizado apresenta uma estrutura porosa pouco desenvolvida que está parcialmente ocupada por alcatrões condensados e outros materiais derivados do processo de carbonização. Com a ativação esse material é retirado da estrutura porosa permitindo a reação do gás com a estrutura carbonácea e o desenvolvimento da porosidade.

O rendimento total em carvão ativado no processo de ativação física para alguns materiais chega a ser baixo, no entanto sua vantagem é que este processo é isento de aditivos químicos (CASCO, 2015), diferentemente da ativação química que consiste na impregnação do material precursor com um agente ativante químico. Na impregnação é necessário garantir a homogeneização e o contato da solução do agente ativante com todo o material precursor, além disso, a quantidade usada de agente ativante deve ser dissolvida em uma quantidade mínima de água para que se forme uma solução concentrada (JESUS, 2014).

Os agentes ativantes químicos comumente utilizados são o cloreto de zinco ($ZnCl_2$), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de sódio (NaOH) e de potássio (KOH), e as temperaturas empregadas neste processo tendem a ser menor, em torno de 500 °C. A estrutura dos poros, área superficial e o rendimento em carvão ativado na ativação química são regidos pela temperatura, tempo e grau de impregnação do material, bem como a temperatura e o tempo de carbonização (MEDEIROS, 2008). Uma desvantagem neste processo é que o carvão ativado produzido deve ser lavado para a retirada do produto químico utilizado, o que acrescenta mais uma etapa ao processo. Essa lavagem pode ser feita com água destilada, podendo ser acidificada/basificada caso seja usado hidróxidos ou ácidos como agentes ativantes (RECOBERT, 2015).

2.4 Métodos para Caracterizações do Carvão Ativado

O uso de métodos para caracterizações de carvões ativados e avaliação de suas propriedades sejam elas químicas, físicas e estruturais tem uma significativa importância prática, pois propriedades como o tamanho das partículas e a porosidade, por exemplo, podem influenciar diretamente sobre os sítios ativos do carvão ativado (PEREIRA, 2011). Dessa forma, são conhecidos inúmeros métodos utilizados para caracterizar carvões ativados. Alguns destes serão utilizados neste trabalho e apresentados a seguir.

2.4.1 Área superficial BET

A área superficial (S) é determinada através da adsorção de um gás em equilíbrio, em condições isotérmicas, normalmente utilizando N_2 a 77 K. O método de Brunauer Emmett e Teller (BET) é o mais aplicado em carvão ativado, determinando também o volume de microporos (V_M) e mesoporos (V_{MS}), volume total de poro (V_P), a área de microporos (S_M), distribuição do tamanho dos poros e diâmetro médio dos poros (D). A área superficial do carvão ativado é um dos parâmetros mais importantes na determinação de sua capacidade adsorptiva. Geralmente, quanto maior seu valor, maior será a capacidade de adsorção (JUNIOR, 2014).

No entanto, o comportamento da adsorção em carvões ativados não pode ser interpretado somente com base na área superficial, pois carvões ativados com áreas superficiais semelhantes e preparados a partir de métodos de ativação diferentes possuem comportamento de adsorção distintos de acordo com o contaminante empregado (BANSAL; GOYAL, 2005).

2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

Este método de caracterização utiliza feixes de elétrons para formação de imagens tridimensionais, e para isso é necessário que haja interação entre os feixes de elétrons com a amostra, o que ocorre apenas quando a amostra é condutora. Para amostras não condutoras é preciso realizar uma etapa de recobrimento da amostra com material condutor, pelo qual geralmente os materiais condutores mais utilizados são os íons metálicos tais como o ouro (Au) e platina (Pt). Os microscópios modernos permitem aumentos maiores que 300.000 vezes para a maioria dos materiais sólidos, fornecendo informações da amostra sólida, tais como, composição, textura, topografia e características da superfície (NASCIMENTO et al., 2014).

2.4.3 Método titulométrico de Boehm

Os grupos ácidos e básicos de um carvão ativado podem ser determinados pelo método titulométrico de Boehm. O método de Boehm atende o princípio de que os grupos oxigenados dos carvões ativados têm diferentes graus de acidez e podem ser neutralizados por bases de diferentes forças. O hidróxido de sódio (NaOH) é a base mais forte e por isso utilizada para neutralizar todos os ácidos (incluindo os fenóis, grupos carboxílicos e lactônicos); enquanto o carbonato de sódio - Na_2CO_3 neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos; e o bicarbonato de sódio - $NaHCO_3$ neutraliza apenas os grupos carboxílicos (BOEHM, 2002; BOEHM, 2008).

A determinação do caráter ácido ou básico de um carvão ativado dependerá da concentração e da força do ácido ou base presentes na sua superfície (ARIZA, 2012). Diversos são os heteroátomos que fazem parte dos grupos presentes na superfície do carvão ativado, sendo os mais estudados os grupos oxigenados que são observados em maior quantidade apresentando maior influência nas características superficiais (PEREIRA, 2010).

Na Figura 4 estão representados os principais grupos superficiais ácidos e básicos que podem ser encontrados no carvão ativado.

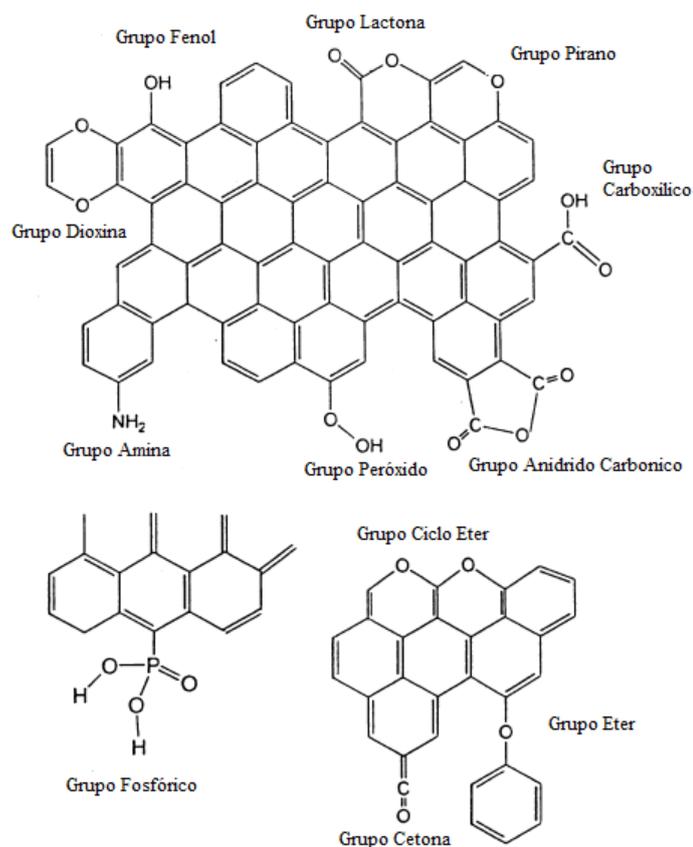


Figura 4. Principais grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado. Fonte: Adaptado de Brennan (2001).

2.4.4 pH do ponto de carga zero

O pH ao qual a carga superficial do carvão ativado é nula é definido como o ponto de carga zero (pH_{PCZ}), ou seja, para valores de pH abaixo do ponto de carga zero a superfície do carvão ativado é positiva, enquanto que acima deste valor é negativa. A interação entre o adsorvato e o adsorvente ocorre da seguinte maneira: quando o pH da solução é maior do que o pH_{PCZ} , a superfície do adsorvente é carregada negativamente e pode interagir com espécies positivas, e quando o pH da solução for menor que o pH_{PCZ} , a superfície sólida é carregada positivamente e pode interagir com espécies negativas (FIOL; VILLAESCUSA, 2009).

2.4.5 Análise termogravimétrica

O método de análise termogravimétrica (TGA) determina a perda de massa de uma determinada amostra em função da mudança de temperatura. Esse método, essencialmente analisa os parâmetros: massa, temperatura e tempo. Além disso, para interpretar com maior precisão as curvas da perda de massa da amostra se utiliza a termogravimetria derivada (DTG) (PARTHASARATHY; NARAYANAN; AROCKIAM, 2013). Pela DTG são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra (BEZERRA, 2012). As curvas de variação de massa, geralmente as de perdas de massa, em função da temperatura ou tempo, fornecem informações importantes sobre a composição e estabilidade térmica da amostra estudada.

2.5 Aplicações do Carvão Ativado

Carvões ativados são adsorventes versáteis e os processos de adsorção, em sua maioria, são realizados em fase líquida na qual se aplica geralmente os carvões ativados na sua forma granular, devido a capacidade de regeneração, ou também em pó, quando o carvão é descartado (ARIZA, 2012). Os carvões ativados são bastante utilizados para a remoção de cor, odor, gosto e outras substâncias orgânicas e inorgânicas que poluem a água potável; no tratamento de águas residuais industriais; purificação do ar em ambientes residenciais ou industriais; aplicações na indústria química, farmacêutica e alimentícia (BANSAL; GOYAL, 2005; SANTANA, 2014).

2.5.1 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa, onde certos sólidos denominados de adsorventes concentram-se na sua superfície substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, permitindo assim, a separação dos componentes desses fluidos. Sendo a espécie que se acumula na superfície do adsorvente (carvão ativado) denominada de adsorvato (contaminante) (RUTHEVEN, 1984 citado por NASCIMENTO et al., 2014). A classificação dos fenômenos adsorptivos, ocorrem em função das forças condutoras envolvidas no processo. Dependendo dessas forças, a adsorção pode ser de dois tipos: adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção. Na adsorção física o adsorvato está vinculado a superfície do sólido devido à existência de forças físicas, em especial a de Van der Waals. E na adsorção química, por outro lado, envolve troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química (BANSAL; GOYAL, 2005).

O carvão ativado possui uma superfície com caráter único, sendo constituído por uma estrutura porosa que determina sua capacidade de adsorção, e também por uma estrutura química que influencia a interação com os adsorvatos polares e apolares e ainda sítios ativos que determinam as reações químicas com outros átomos. O comportamento da adsorção por um carvão ativado não pode ser interpretado apenas pela sua área superficial ou estrutura porosa, visto que materiais com mesma área superficial podem ter propriedades de adsorção diferentes. Assim, a determinação de um modelo correto para adsorção é primordial, que leve em conta tanto as características da estrutura porosa do material como suas características químicas (BANSAL; GOYAL, 2005).

2.5.2 Equilíbrio de adsorção e isotermas

Um sistema atinge o estado de equilíbrio quando o adsorvato (contaminante) é colocado em contato com o adsorvente (carvão ativado) havendo uma transferência de íons ou moléculas do meio aquoso para a superfície do adsorvente até a concentração de soluto na fase líquida permanecer constante. Nesse estágio é determinado a capacidade de adsorção do carvão ativado. No processo em que uma massa de adsorvente é adicionada em um volume determinado de uma série de soluções com concentrações diferentes e conhecidas, obtém-se uma isoterma de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

As isotermas de adsorção são diagramas que identificam a quantidade de soluto adsorvido por um sólido no equilíbrio a uma temperatura constante (JUNIOR, 2014). Vários modelos foram desenvolvidos para descrever as isotermas de adsorção, e dentre eles os mais utilizados são os modelos de Langmuir e o de Freundlich, pelo motivo de prever a capacidade máxima de adsorção do material, no caso do modelo de Langmuir, e também a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO et al., 2014).

2.5.2.1 Modelo de isoterma de Langmuir

A equação do modelo de Langmuir foi teoricamente a primeira equação desenvolvida para as isotermas de adsorção, muitos outros modelos posteriores tiveram como base os conceitos de Langmuir para desenvolverem seus modelos (BANSAL; GOYAL, 2005). Segundo Nascimento et al. (2014) a equação do modelo de Langmuir apresenta as seguintes hipóteses: i) os sítios ativos estão em um número definido; ii) esses sítios têm energia equivalente e não há interação entre as moléculas; iii) a adsorção é em monocamada; iv) e cada sítio só pode comportar uma molécula adsorvida. A equação de Langmuir pode ser expressada segundo a Equação (1).

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

Onde:

q_{eq} : quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$);

q_m : capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$);

K_L : constante de Langmuir ($L\ mg^{-1}$);

C_{eq} : concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$).

2.5.2.2 Modelo de isoterma de Freundlich

A equação do modelo de Freundlich pressupõe que os adsorventes têm uma superfície heterogênea constituída por locais com diferentes potenciais de adsorção, diferentemente de Langmuir que admite apenas uma superfície homogênea para os adsorventes. Esse modelo supõe que a energia livre de adsorção varia de forma exponencial com o recobrimento da superfície existindo forças de interação entre as moléculas de adsorvato (FREUNDLICH, 1926 citado por OVÍN, 2003). A equação de Freundlich é expressada segundo a Equação (2).

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

Onde:

q_{eq} : quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$);

K_F : coeficiente de sorção [$(mg\ L^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}$];

C_{eq} : concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$);

$1/n$: medida da intensidade de sorção.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Obtenção do Material Precursor

Três espécies vegetais foram usadas como material precursor para produção do carvão ativado, sendo elas o *Bambusa vulgaris* Schrad., o *Cocos nucifera* L. e o *Eucalyptus dunnii* Maiden. A espécie *Bambusa vulgaris*, bambu, foi proveniente de plantio com dois anos de idade fornecido pela empresa Celulose e Papel de Pernambuco S.A. (CEPASA), coletado na forma de cavacos que seriam destinados para produção de papel e celulose, seguindo recomendações da norma NBR 10007. Para a espécie *Cocos nucifera*, coco, foi utilizado o endocarpo para

produção do carvão ativado, oriundo do comércio local da cidade de João Pessoa, Paraíba. Já a espécie *Eucalyptus dunnii* foi fornecida em forma de lascas pela empresa Terra Pinnus, localizada na cidade de Lages, Santa Catarina, provenientes de plantios com sete anos de idade.

No caso do bambu e o coco, estes foram secos ao ar, triturados em moinho de martelo e classificados em peneiras vibratórias. Já o eucalipto foi utilizado na forma como recebido pela empresa. Ademais, para o coco houve remoção dos resquícios da amêndoa e das fibras que envolvem a parte externa do endocarpo antes de serem triturados em moinho de martelo. Por fim, as frações utilizadas na produção do carvão ativado de bambu e do coco foram as que passaram na peneira de 8 “mesh” e ficou retida na peneira de 30 “mesh”.

3.2 Produção dos Carvões Ativados

Foi empregado o processo de ativação física direta utilizando o vapor de água (H_2O) como agente ativante para produção dos carvões ativados a partir dos diferentes precursores.

O forno utilizado para ativação foi um forno elétrico rotativo da CHINO, Japão, da marca Takabayashi Rica modelo RS-S (Figura 5). Este forno possui um reator tubular de leito fixo, com dimensões de 93 mm de diâmetro e 900 mm de comprimento, onde a amostra (material precursor) é inserida para ativação. Ao forno estão acoplados uma caldeira elétrica para o fornecimento do vapor de água e um recipiente “dewar” com nitrogênio (N_2).



Figura 5. Forno com reator tubular de leito fixo, caldeira elétrica para o fornecimento de vapor d’água e recipiente “dewar” acoplado com N_2 . Fonte: Bezerra (2012).

Para realização da análise foram pesados 100 gramas do devido material precursor em uma balança analítica de precisão. Em seguida, este material foi inserido no reator e distribuído uniformemente. Para o processo de ativação foi utilizado uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, que saiu de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) com um fluxo de 80 mL min^{-1} e tempo de residência na temperatura final de 30 minutos.

O vapor d’água usado para a ativação foi inserido no tempo de residência com um fluxo controlado de 100 mL min^{-1} . Ao final do processo o forno foi desligado e o fluxo de N_2 mantido até a temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$. O material foi retirado quando o forno atingiu a temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ e os carvões ativados obtidos foram denominados de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2. Denominações dos carvões ativados produzidos.

Material precursor	Carvão ativado produzido
Bambu	CAB
Eucalipto	CAE
Endocarpo de coco	CAC

3.3 Caracterizações dos Carvões Ativados

3.3.1 Rendimento Gravimétrico em Carvão Ativado

O rendimento gravimétrico em CA, RG_{CA} , foi calculado de acordo com a Equação (3):

$$RG_{CA} (\%) = \frac{m_f}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

m_f : massa seca final do carvão ativado (g);

m_0 : massa seca inicial do material precursor (g).

3.3.2 Área superficial e a porosidade

A caracterização textural dos CAs, tais como área superficial, volume e diâmetro de poros foram determinados por um microporosímetro ASAP 2020, marca MICROMERITICS, conectado a um microcomputador (Figura 6). Antes de cada análise, as amostras (0,25 g) foram desgaseificadas a vácuo a 300 °C, para eliminar a umidade e outros possíveis gases. O método emprega a técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K sobre os CAs, fundamentando-se nos trabalhos desenvolvidos por Brunauer, Emmett e Teller - BET (SKAAR, 1988).



Figura 6. Microporosímetro ASAP 2020 utilizado para caracterização textural dos carvões ativado produzidos. Fonte: Acervo LCA.

3.3.3 Morfologia superficial

A morfologia superficial dos CAs foi analisada através de ensaios de MEV realizados em um aparelho FEI Quanta 450 (Figura 7). As amostras de carvões ativados foram depositadas em uma fina camada em fita dupla face de carbono que estavam coladas em uma porta amostra de alumínio. Em seguida foi realizada a metalização das amostras com ouro em um metalizador da Emitech, modelo K550X, sendo necessária essa etapa devido os carvões ativados não serem um material condutor. As condições analíticas utilizadas na análise foram: resolução nominal de 250x a 5000x e voltagem de aceleração do feixe de 20 kV.



Figura 7. Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 450 utilizado para a determinação da morfologia superficial dos carvões ativados produzidos.

3.3.4 Avaliação dos grupos funcionais

Os grupos funcionais de superfície foram avaliados pelo método titulométrico de Boehm. Foram pesados analiticamente 0,25 g de cada amostra; em seguida, adicionados separadamente 10 mL a 0,05 mol L⁻¹ das soluções de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ e colocadas em uma incubadora Shaker (modelo SL 221, da SOLAB) durante 24 horas sob temperatura ambiente e agitação constante de 100 rpm.

Após esse tempo foram filtrados em papel de filtro e retirado alíquotas de 5 mL. Em seguida foram adicionados na alíquota do NaOH e NaHCO₃ uma quantidade de 10 mL de HCl a 0,05 mol L⁻¹ e na alíquota de Na₂CO₃ adicionados 15 mL da mesma solução de HCl. Após esse procedimento foram tituladas com NaOH (0,05 mol L⁻¹) e padronizados o NaOH e HCl utilizando a fenolftaleína como indicador.

O número de grupos ácidos é determinado usando a consideração de que NaOH neutraliza ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis; Na₂CO₃ neutraliza ácidos carboxílicos e lactonas e NaHCO₃ neutraliza somente ácidos carboxílicos (BOEHM, 2002; BOEHM, 2008).

3.3.5 Determinação do ponto de carga zero

A determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) foi realizada pelo método do deslocamento do pH. O método consiste em preparar amostras com quantidades constantes de

exatamente 0,3 g do adsorvente e colocá-las em contato com 50 ml de soluções de NaCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) contendo diferentes valores iniciais de pH (de 2 a 11), ajustando o pH com soluções de HCl ($0,50 \text{ mol L}^{-1}$) ou NaOH ($0,50 \text{ mol L}^{-1}$). As amostras foram colocadas em uma incubadora Shaker (modelo SL 221, SOLAB) durante 24 horas sob temperatura ambiente e agitação constante de 100 rpm, após esse tempo foi realizada as leituras do pH final com o auxílio de um pHmetro de bancada.

3.3.6 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica registrou as mudanças de massas dos materiais precursores e dos carvões ativados em função do aumento de temperatura. Esta análise foi realizada utilizando uma balança termogravimétrica Q50 da marca TA Instruments (Figura 8). Para a análise utilizou-se um fluxo de 50 mL min^{-1} de N_2 , massa da amostra de 10 mg que foi colocada em um cadinho de platina, usando uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura final de $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

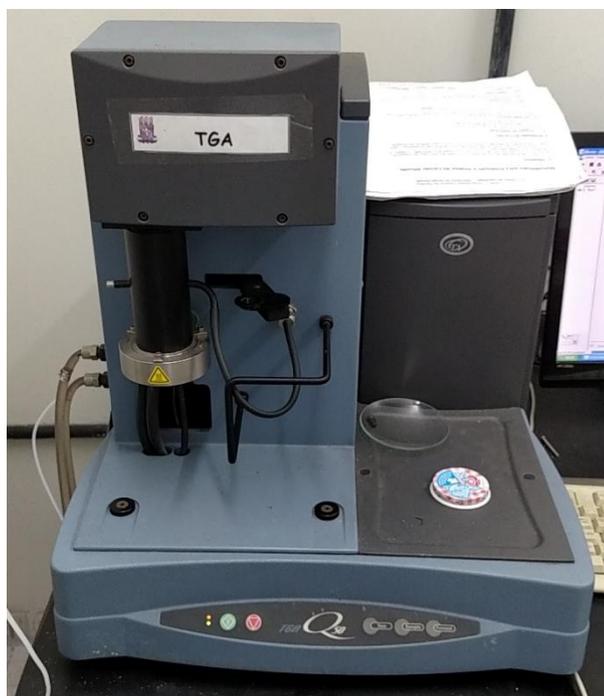


Figura 8. Balança termogravimétrica Q50, da TA Instruments, utilizada para verificação da estabilidade térmica dos carvões ativados produzidos.

3.4 Ensaios de Adsorção

A contaminação química da água a partir de diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos propiciou a necessidade de estudos sobre processos que promovam a remoção desses contaminantes, sendo a adsorção um processo mundialmente utilizado para este fim (NASCIMENTO et al., 2014). Dessa maneira, tendo em vista a finalidade de se avaliar a aplicação dos carvões ativados produzidos neste trabalho no tratamento de contaminantes presentes em meio aquoso, foram realizados testes de adsorção com o corante azul de metileno, o qual é comumente utilizado como composto modelo em estudos de adsorção.

Para tanto foram realizados testes de cinética e equilíbrio de adsorção, e empregados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para avaliação do processo.

3.4.1 Cinética de adsorção

Para o estudo de cinética de adsorção foram utilizados 10 mg de carvão ativado e 10 mL de solução com o corante azul de metileno na concentração de 50 mg L⁻¹. Em intervalos predeterminados de 1; 2; 3; 6; 12 e 24 horas, alíquota da solução, com aproximadamente 3,5 mL, foram retiradas e suas concentrações determinadas.

Para a determinação da concentração de equilíbrio do corante foi utilizado um aparelho espectrofotômetro, modelo UV-mini 1240, da SHIMADZU, com o comprimento de onda (λ) de 665 nm característico para o azul de metileno.

3.4.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas ao serem empregadas 10 mg de adsorvente e 10 mL da solução com diferentes concentrações do corante azul de metileno, pela qual foram inseridas em recipientes plásticos de 20 mL e mantidos sob agitação de 100 rpm em uma incubadora Shaker (modelo SL 221, da SOLAB) por 24 horas, à temperatura ambiente. A determinação da concentração de equilíbrio foi realizada no espectrofotômetro, com o comprimento de onda (λ) do corante em análise pontual de absorbância.

Foram preparadas curvas de calibração com soluções de concentrações de 25; 50; 100; 250; 500 e 1000 mg L⁻¹ para o azul de metileno. A quantidade de adsorvato adsorvido, q_{eq} , por grama de adsorvente, foi calculada de acordo com a Equação (4).

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})xV}{m} \quad (4)$$

Onde:

C_0 : concentração inicial do corante azul de metileno (mg L⁻¹);

C_{eq} : concentração do corante azul de metileno após atingir o equilíbrio de adsorção (mg L⁻¹);

V: volume de adsorvato (L);

m: massa de adsorvente (g).

3.4.2.1 Modelos utilizados para os ajustes das isotermas obtidas

As isotermas de adsorção obtidas neste estudo foram ajustadas de acordo com os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, descritos na Tabela 3, onde q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹); C_{eq} é a concentração do adsorvato após atingido o equilíbrio (mg L⁻¹); q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L a constante de Langmuir (L mg⁻¹); e K_F o coeficiente de sorção [(mg L⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}] e 1/n a medida da intensidade de sorção (constantes de Freundlich).

Tabela 3. Princípios dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

Modelo	Características	Equação	Equação Linearizada
Langmuir	Adsorção monomolecular, com a superfície do CA energeticamente homogênea não havendo interações entre as partículas (NASCIMENTO et al., 2014)	$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$	$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{K_L} C_{eq}$
Freundlich	Adsorção em multicamadas considerando que a superfície do material seja heterogênea (BORGES, 2014)	$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$	$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq}$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estabilidade Térmica dos Materiais Precusores

A Análise Termogravimétrica (ATG) permite monitorar a variação de massa em função da temperatura ou tempo de aquecimento (IONASHIRO, 2004). Nas Figuras de 9 a 11 são apresentados os termogramas de decomposição térmica dos precursores referentes as análises de ATG e suas derivadas DTG sob atmosfera inerte de N₂ e uma taxa de 10 °C mim⁻¹.

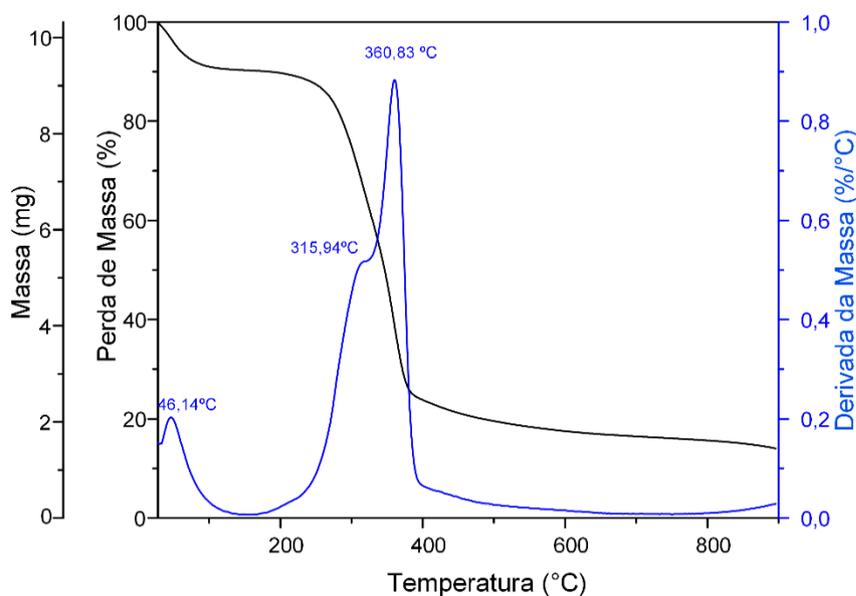


Figura 9. Curvas de TG e DTG para o bambu.

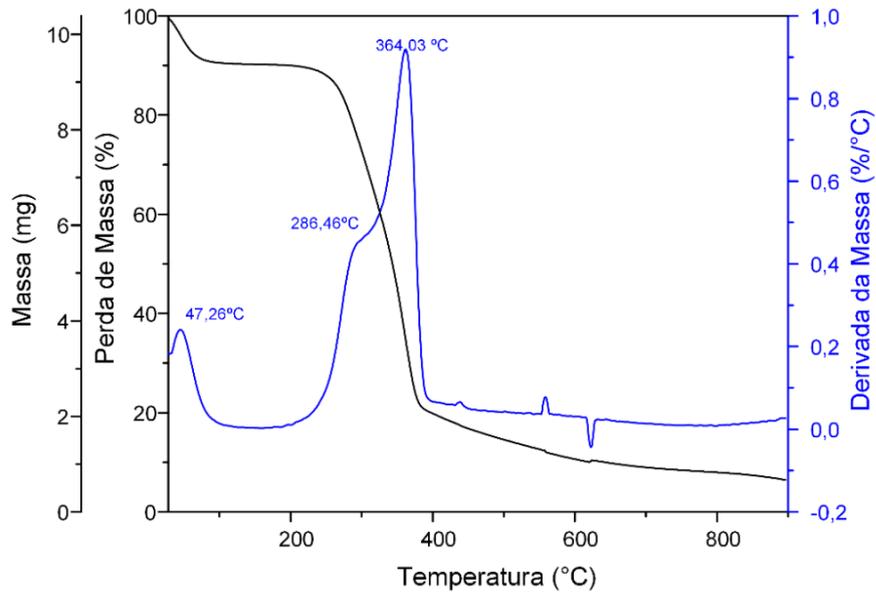


Figura 10. Curvas de TG e DTG para o eucalipto.

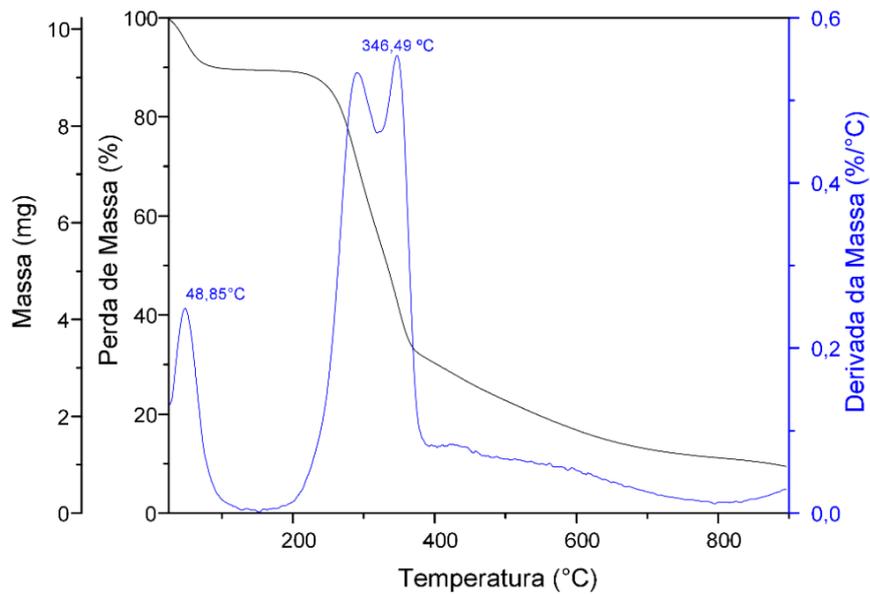


Figura 11. Curvas de TG e DTG para o endocarpo do coco.

A partir da análise dos termogramas observa-se que todos os materiais precursores apresentaram comportamento semelhante durante a degradação térmica. O primeiro evento de variação de massa ocorre em temperaturas inferiores a 100 °C representando a perda de umidade, assim como observado por Lima et al. (2012) para materiais lignocelulósicos.

Na faixa de temperatura de 200 a 400 °C observa-se uma maior taxa de decomposição, atribuída à quantidade total dos componentes da holocelulose (celulose e hemiceluloses) e lignina que degradam por essa faixa de temperatura. De acordo com Riegel et al. (2008) nessa faixa ocorre uma intensa despolimerização da celulose, juntamente com a decomposição da lignina, sendo a decomposição da celulose o processo dominante nessa etapa.

A partir da temperatura de 400 °C, observa-se que a decomposição é menor, visto que nesta temperatura a holocelulose (celulose e hemiceluloses) componente em maior quantidade

já foram degradados, ocorrendo a partir desse ponto ainda a decomposição da lignina, que é um componente de maior estabilidade térmica (GARCIA; CARASCHI; VENTORIM, 2016).

4.2 Caracterizações dos Carvões Ativados Produzidos

4.2.1 Rendimento gravimétrico em carvão ativado

Os rendimentos gravimétricos em carvão ativado, RG_{CA} , obtidos para os CAB, CAE e CAC preparados a partir de bambu, eucalipto e endocarpo do coco, respectivamente, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Rendimento gravimétrico para os carvões ativados produzidos.

Material precursor	Carvão ativado	RG_{CA}
Bambu	CAB	8,00%
Eucalipto	CAE	15,80%
Endocarpo de coco	CAC	20,69%

Os RG_{CA} obtidos neste trabalho para os CAB, CAE e CAC estão diretamente relacionados com as características do material precursor, visto que as variáveis do processo de produção do CA como a temperatura e tempo de residência, fatores que poderiam influenciar no rendimento, foram os mesmos para todos os materiais estudados.

Observa-se que o CA preparado a partir do endocarpo do coco apresentou maior rendimento, seguido do CA obtido a partir de eucalipto e do bambu. Isso pode estar associada à composição química do material precursor, principalmente em relação ao teor de lignina (Tabela 5), pois em geral materiais com maior teor de lignina, possuem melhor estabilidade térmica e consequentemente terão maiores rendimentos (REED; WILLIAMS, 2004).

Tabela 5. Composição química dos materiais precursores.

Precursor	Holocelulose	Celulose	Hemiceluloses	Lignina	Referência
Bambu	67,58%	-	-	17,31%	Guimarães junior et al. (2013)
Eucalipto	75,90%	-	-	22,80%	Pereira et al. (2000)
Coco	-	30,58%	26,70%	33,30%	Arena, Lee e Clift (2016)

Santana (2014) obteve rendimento gravimétrico igual a 21,60% para a mesma espécie de bambu utilizada neste trabalho, sendo um valor superior ao encontrado. No caso deste autor, o mesmo utilizou um forno de escala laboratorial, onde foi possível ter um maior controle do processo, e consequentemente obter um maior rendimento. O forno utilizado neste trabalho é uma planta de forno industrial onde na prática se obtém rendimento menores.

4.2.2 Área superficial e a porosidade

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K para os carvões ativados preparados a partir de bambu (CAB), eucalipto (CAE) e endocarpo de coco (CAC) estão apresentadas nas Figuras 12, 13 e 14, respectivamente.

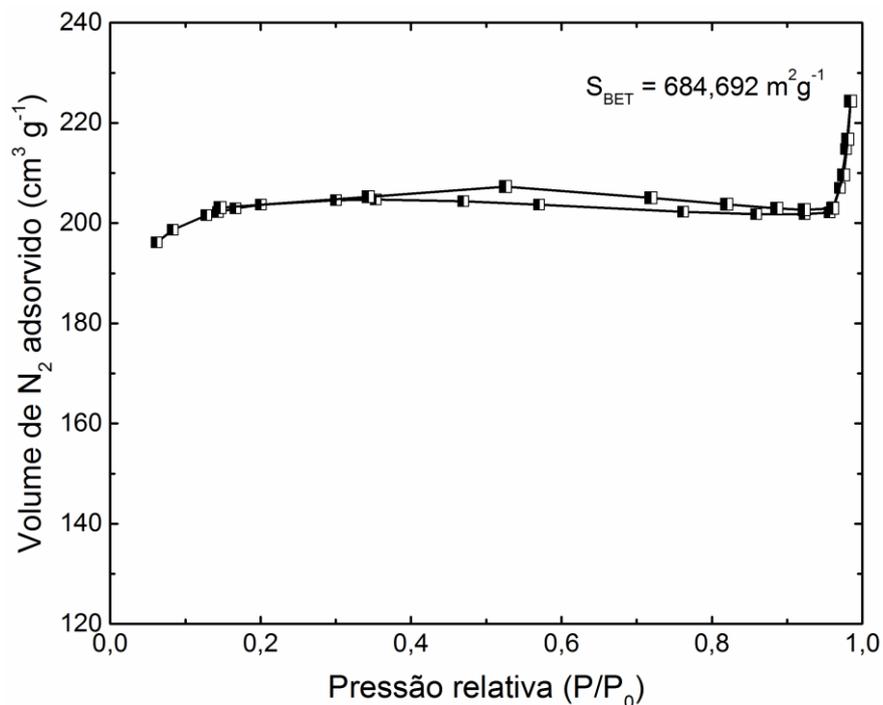


Figura 12. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2), a 77 K, para o CAB.

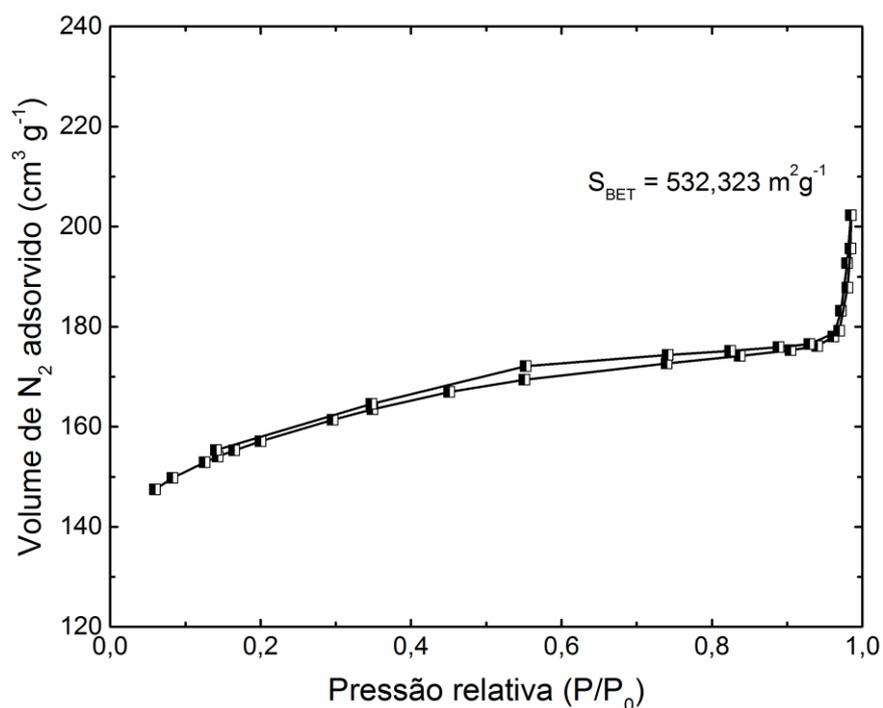


Figura 13. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2), a 77 K, para o CAE.

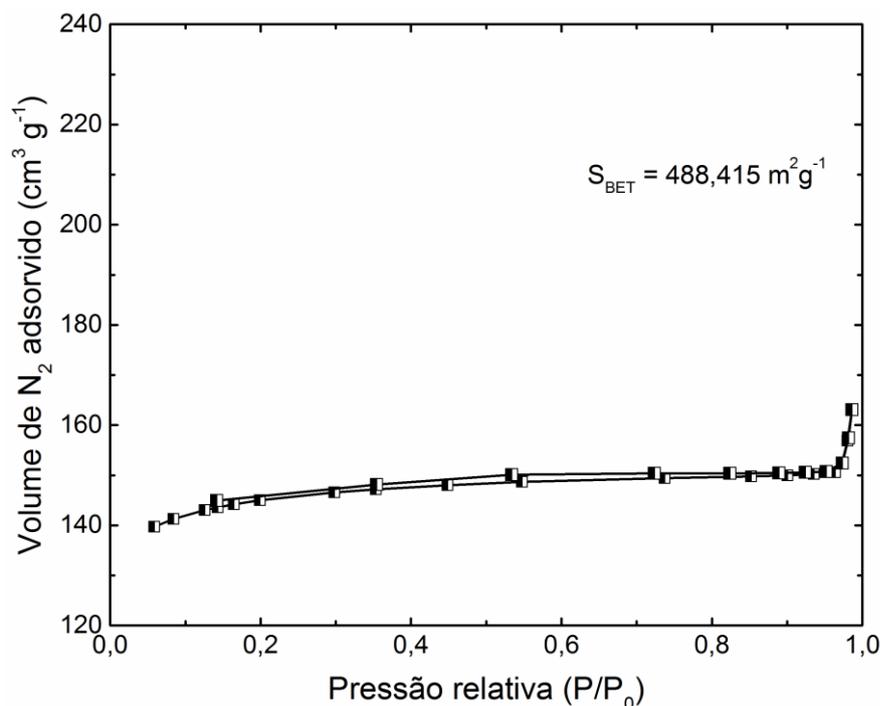


Figura 14. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂), a 77 K, para o CAC.

A forma dessas isotermas podem fornecer informações qualitativas preliminares sobre o mecanismo de adsorção e da estrutura porosa do carvão ativado (BRUM et al., 2008). Observa-se que as isotermas apresentaram elevada adsorção de N₂ a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 1$), o que indica a natureza microporosa dos carvões ativados (COUTO, 2009).

Além disso, foi notada a presença de uma pequena região de histerese nos CAs produzidos, que é mais acentuada nos CAs preparados a partir de eucalipto (CAE) e bambu (CAB) quando comparados ao preparado com endocarpo de coco (CAC). Essa região está associada a condensação capilar na estrutura porosa dos CAs e representa um indicativo da presença de mesoporos (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001; SALES et al., 2012).

Os carvões ativados preparados a partir de bambu, eucalipto e endocarpo de coco obtiveram área superficial S_{BET} iguais a $684,692 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $532,323 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $488,415 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, sendo considerados satisfatórios quando comparados aos valores encontrados em outros trabalhos na literatura. González e Pliego-Cuervo (2013) encontraram um valor de área superficial S_{BET} igual a $608 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a espécie *Bambusa vulgaris* Striata, utilizando ativação física com vapor de água. De mesmo modo, Couto et al. (2012) obteve área de $528,33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para serragem de *Eucalyptus* sp., utilizando o mesmo processo de ativação física.

Na Tabela 6 são apresentados todos os dados obtidos na análise de área superficial e porosidade para todos os três carvões ativados estudados. Como já relatado, foi possível constatar uma maior presença de microporos presentes nos carvões ativados obtidos, haja vista que 86% da área superficial S_{BET} do CAB é constituída de microporos, seguido de 85,5% para o CAC e aproximadamente 77% para o CAE. Além disso, os materiais apresentaram regiões com mesoporos, que mesmo em menor quantidade, são importantes no processo de adsorção de compostos de tamanhos moleculares maiores, sendo usado também como poros de transporte (BRUM et al., 2008). O CA preparado a partir de eucalipto foi o que apresentou o maior volume de mesoporos ($0,103 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e diâmetro de poros ($22,731 \text{ \AA}$).

Tabela 6. Dados obtidos a partir da análise BET.

Análises	CAB	CAE	CAC
Área superficial S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	684,692	532,323	488,415
Área superficial de microporos ($m^2 g^{-1}$)	590,188	408,780	417,398
Área superficial de Langmuir ($m^2 g^{-1}$)	902,197	703,278	641,484
Área superficial externa ($m^2 g^{-1}$)	94,503	123,543	71,017
Volume total de poros ($cm^3 g^{-1}$)	0,335	0,302	0,244
Volume de microporos ($cm^3 g^{-1}$)	0,274	0,188	0,193
Volume de mesoporos ($cm^3 g^{-1}$)	0,036	0,103	0,038
Diâmetro médio dos mesmos (Å)	19,584	22,731	19,948

4.2.3 Morfologia superficial

A análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou a superfície porosa constituída a partir da eliminação de compostos voláteis nas reações secundárias da estrutura da biomassa, conforme podem ser visualizadas nas Figuras 15 a 17.

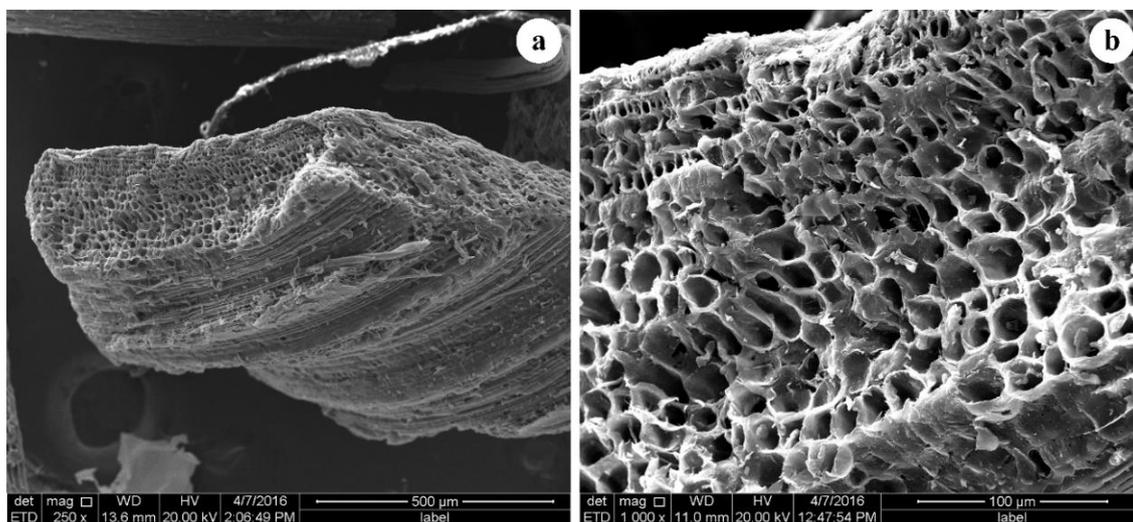


Figura 15. Micrografias do CAB.

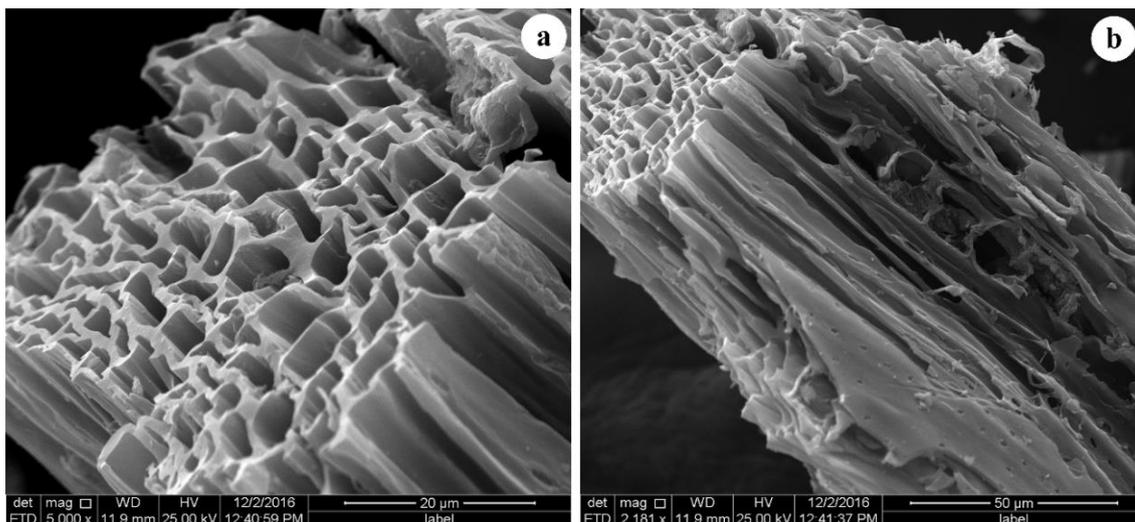


Figura 16. Micrografias do CAE.

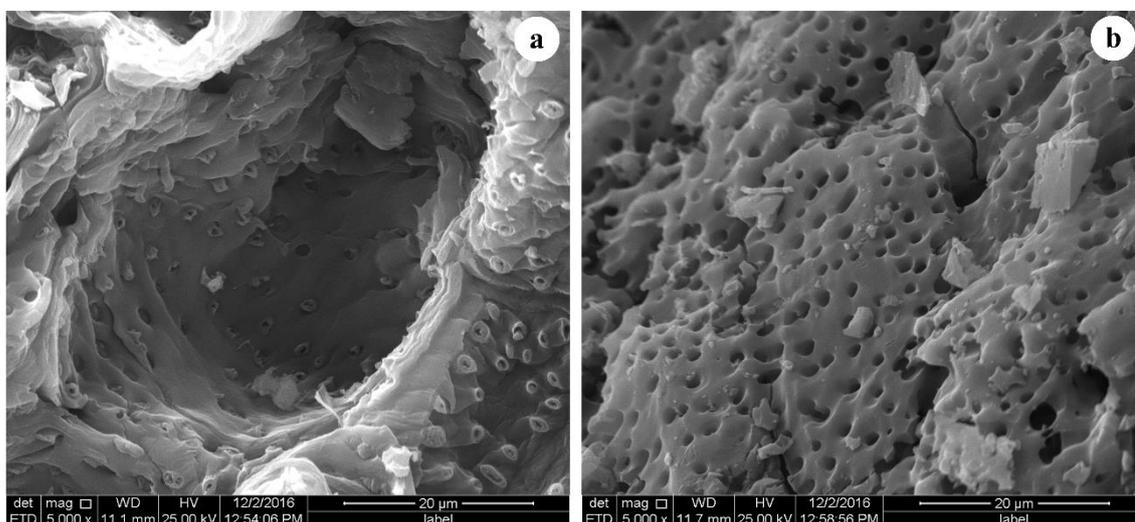


Figura 17. Micrografias do CAC.

A técnica de MEV fornece micrografias que mostram a morfologia superficial dos carvões ativados (PEREIRA, 2010). Para cada carvão ativado, nota-se uma diferença na morfologia superficial de acordo com cada material precursor utilizado, possibilitando visualizar as diferenças obtidas pelos carvões ativados na análise BET.

Na Figura 15a e 15b, verifica-se que o CAB apresentou uma estrutura altamente porosa com poros distribuídos uniformemente por toda a superfície do CA. O bambu é um precursor que na sua condição natural já apresenta boa quantidade de poros devido a sua estrutura anatômica ser formada por feixes fibrovasculares.

Nota-se pelas Figuras 16a e 16b, que o CAE apresenta uma estrutura semelhante ao CAB, porém com uma superfície porosa menos uniforme composta por poros de diferentes formas. Em contraste, o CAC (Figuras 17a e 17b), possui uma morfologia superficial bem diferente dos demais carvões ativados, distribuídos de forma mais espaçadas.

Sem dúvidas, pode-se visualizar que o CAB e o CAE apresentam uma estrutura porosa mais desenvolvida que o carvão ativado preparado a partir de endocarpo de coco (CAC).

Assim como em Santana (2014), foi observado para todos os materiais produzidos uma estrutura com formações do tipo colmeia, que consistem em um sistema de cavidades similares

a uma rede bem organizada de poros. Medeiros (2008) produzindo CA preparado a partir de endocarpo de coco, nas mesmas condições deste estudo, porém empregando uma temperatura de ativação superior, obteve micrografias semelhantes às obtidas pelo CAC neste trabalho. Para o *E. dunnii*, não foi encontrado literatura para o CA dessa espécie, sendo este estudo referência para o CA preparado a partir desse material precursor.

4.2.4 Avaliação de grupos funcionais

Na Tabela 7 são apresentados os grupos ácidos presentes na superfície dos carvões ativados preparados a partir dos diferentes precursores.

Tabela 7. Grupos funcionais na superfície dos carvões ativados.

Materiais	Acidez total (mmolH⁺/gc)	Grupos Carboxílicos (mmol g⁻¹)	Grupos Lactonas (mmol g⁻¹)	Grupos Fenólicos (mmol g⁻¹)
CAB	1,010	0,920	0,059	0,031
CAE	1,019	0,920	0,063	0,036
CAC	1,009	0,906	0,071	0,032

As características químicas superficiais do carvão ativado influenciam na eficiência dos processos de adsorção, pois carvões com mesma área superficial, podem apresentar comportamento para adsorção diferente. Observa-se que todos os materiais apresentaram grupos funcionais ácidos presentes em sua superfície, sendo que o CAB e CAE apresentaram uma acidez ligeiramente maior que o CAC, que está relacionado a quantidade de grupos carboxílicos presentes, pois quanto maior sua quantidade, maior a acidez do CA analisado.

Quando presentes em maior quantidade, os grupos carboxílicos facilitam o processo de adsorção principalmente se o pH da solução estiver na faixa que favorece a desprotonação destes grupos. Já os grupos lactonas e fenólicos são considerados mais fracos e se dissociam em valores de pH mais altos que os grupos carboxílicos (BUENO; CARVALHO, 2007).

4.2.5 Determinação do ponto de carga zero

Os materiais apresentaram valores de pH_{PCZ} em torno de 7,0-7,5, sendo o pH_{PCZ} de 7,32 para o carvão ativado com bambu (CAB), 7,43 para o carvão ativado com eucalipto (CAE) e 7,45 para o carvão ativado com endocarpo de coco (CAC).

A superfície dos carvões ativados produzidos é protonada em pH menor que o pH_{PCZ} (7,0-7,5), o que favorece a adsorção de compostos com carga negativa, e desprotonada para pH maior que o pH_{PCZ}, o que favorece um comportamento oposto.

Segundo Bautista-Toledo et al. (2005) a importância do pH_{PCZ} no processo de adsorção é que as cargas do adsorvente e do adsorvato devem ser opostas para que possa ocorrer uma maior interação eletrostática entre ambas, tendo em vista que, se as cargas forem iguais o processo de adsorção será prejudicado havendo repulsão eletrostática.

Njoku et al. (2014) estudando a adsorção do carbofurano sobre o carvão ativado quimicamente com por H₃PO₄ preparado a partir de endocarpo de coco obteve um pH_{PCZ} de 5,8. Os autores ainda constataram que devido ao carbofurano não ser iônico e não possuir fortes

funcionalidades ácidas nem básicas e não dissociar na solução, não existiu interações eletrostáticas entre as moléculas de carbofurano e a superfície do carvão ativado, não sendo necessário ajustes de pH para a adsorção.

Medeiros (2008) obteve para o CA preparado a partir de endocarpo de coco e por ativação física com vapor d'água a 900 °C um valor de pH_{PCZ} igual a 7,0, semelhante ao encontrado para o CAC neste trabalho, no qual é um comparativo de qualidade para os outros materiais produzidos.

4.2.6 Estabilidade térmica dos carvões ativados e a regeneração

Para os carvões ativados, as curvas de TG e DTG são utilizadas com a finalidade de monitorar o perfil de estabilidade térmica dos materiais após a ativação e também avaliar em que temperatura proceder a regeneração dos carvões ativados após sua saturação. Nas Figuras 18 a 20 são apresentados os termogramas de decomposição térmica dos CAB, CAE e CAC referentes às análises de ATG e suas derivadas DTG sob atmosfera inerte de N_2 , a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

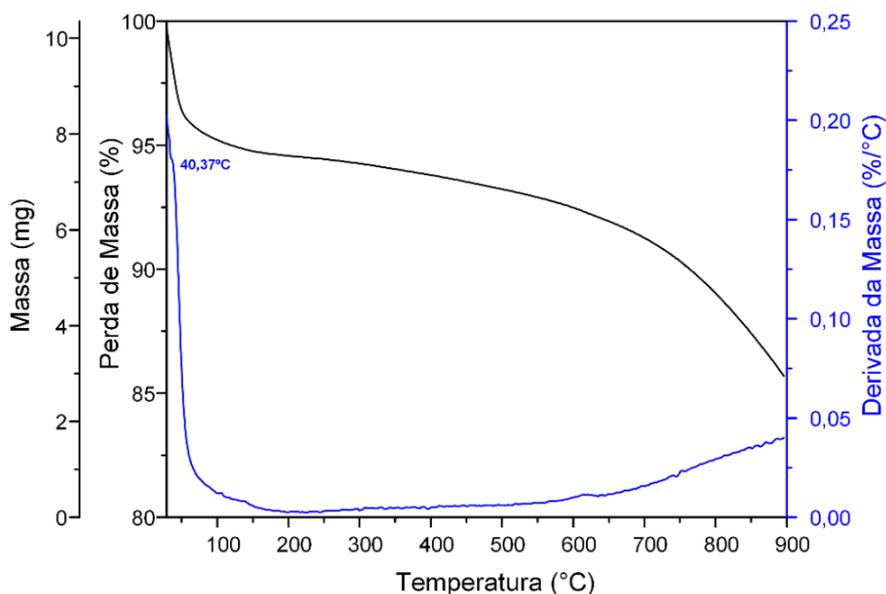


Figura 18. Curvas de TG e DTG para o carvão ativado de bambu.

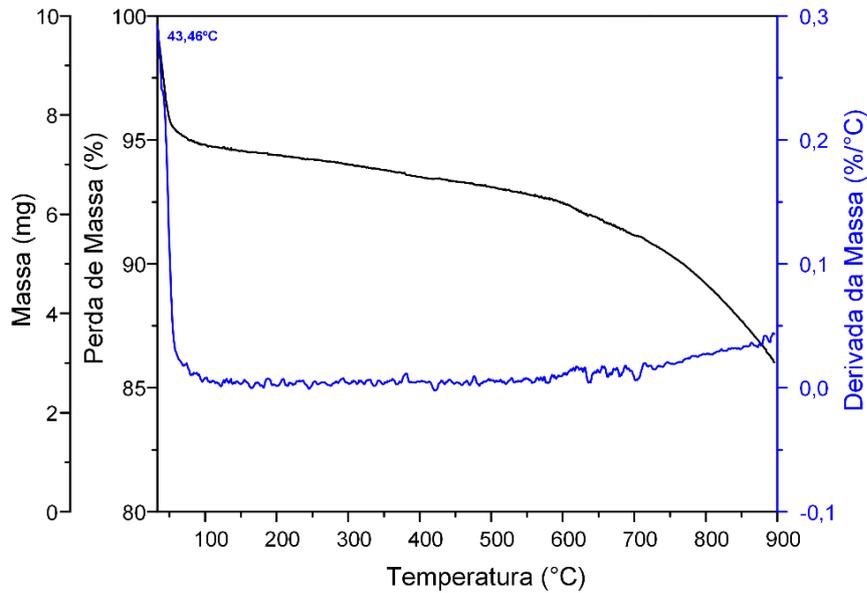


Figura 19. Curvas de TG e DTG para o carvão ativado de eucalipto.

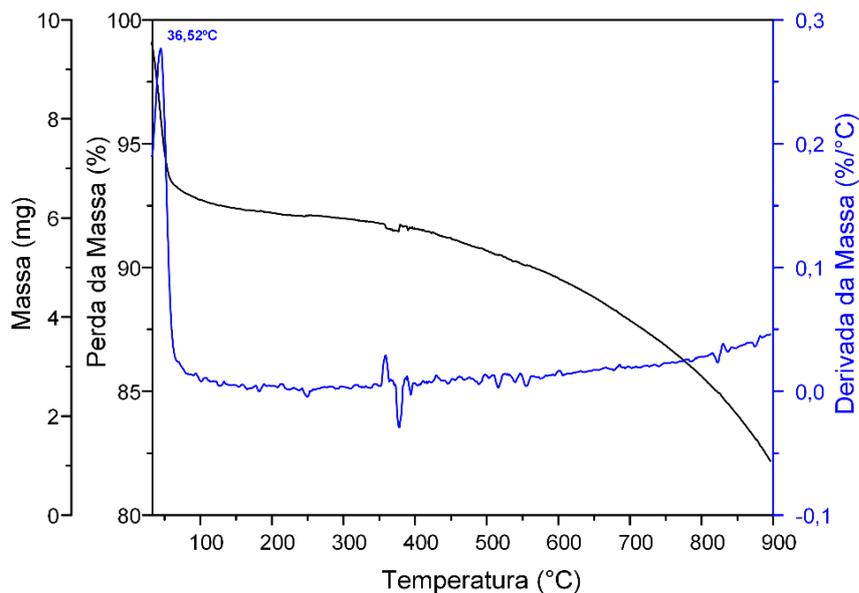


Figura 20. Curvas de TG e DTG para o carvão ativado de endocarpo do coco.

Para todos os materiais, verificaram-se eventos de degradação especialmente em temperaturas inferiores a 100°C, evidenciados pelo aparecimento de picos na curva de DTG. Essa primeira perda de massa está atribuída a perda de umidade do material.

Após esse primeiro evento, os materiais mantiveram-se relativamente estáveis até uma temperatura por volta de 700°C, quando começaram a perder massa, visto que as ativações foram realizadas a temperatura de 800 °C. Dessa maneira, os materiais produzidos apresentaram um bom perfil de estabilidade térmica, podendo ser regenerado até temperaturas próximas a de ativação, sem que haja grandes perdas em massa do CA a ser regenerado.

Ao término da análise foi observado que mesmo na temperatura final de 900 °C todos os CAs apresentaram uma percentagem residual superior a 80% (Tabela 8). Vale salientar que o uso economicamente viável do CA é influenciada por sua capacidade de regeneração, visto

que essa etapa permite o reuso do carvão ativado durante vários ciclos (MACHADO, 2013). Além disso, vários estudos têm relatado sobre a eficiência da regeneração do CA sem que haja perdas significativas de suas propriedades adsorptivas (BAGREEV; RAHMAN; BANDOSZ, 2001; SHAH; PRE; ALAPPAT, 2014).

Tabela 8. Percentagem residual após o término da ATG para os carvões ativados (900 °C; atmosfera inerte de N₂; taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹).

Carvão ativado produzido	Percentagem residual
CAB	85,71%
CAE	86,04%
CAC	82,20%

4.3 Ensaios de Adsorção para o Corante Azul de Metileno

Foram realizados testes de cinética e equilíbrio de adsorção para o corante azul de metileno (AM), e empregados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

4.3.1 Cinética de adsorção

Nas Tabela 9 a 11 são apresentados os resultados obtidos no estudo de cinética de adsorção do corante azul de metileno (AM) pelos CAB, CAE e CAC. Sob as seguintes condições: 10 mg de CA; 10 mL de solução 50 mg L⁻¹; temperatura ambiente.

Tabela 9. Cinética de adsorção do corante AM pelo CAB para o tempo de contato adsorvato/adsorvente.

Tempo de exposição (Horas)	Carvão ativado de bambu (CAB)		
	C _{eq} (mg L ⁻¹)	q _{eq} (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
1	36,20	13,80	27,60
3	29,79	20,21	40,43
6	22,88	27,12	54,23
12	11,47	38,53	77,06
24	4,83	45,17	90,34

C_{eq} = Concentração de equilíbrio (mg L⁻¹); q_{eq} = massa de adsorvato adsorvida, em mg, por g de CA (mg g⁻¹).

Tabela 10. Cinética de adsorção do corante AM pelo CAE para o tempo de contato adsorvato/adsorvente.

Tempo de exposição (Horas)	Carvão ativado de eucalipto (CAE)		
	C_{eq} (mg L ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
1	36,84	13,16	26,33
3	27,81	22,19	44,37
6	22,48	27,52	55,04
12	10,75	39,25	78,50
24	3,83	46,17	92,34

C_{eq} = Concentração de equilíbrio (mg L⁻¹); q_{eq} = massa de adsorvato adsorvida, em mg, por 1 g de CA (mg g⁻¹).

Tabela 11. Cinética de adsorção do corante AM pelo CAC para o tempo de contato adsorvato/adsorvente.

Tempo de exposição (Horas)	Carvão ativado de coco (CAC)		
	C_{eq} (mg L ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
1	41,50	8,50	17,01
3	36,98	13,02	26,03
6	24,86	25,14	50,28
12	14,32	35,68	71,36
24	5,11	44,89	89,78

C_{eq} = Concentração de equilíbrio (mg L⁻¹); q_{eq} = massa de adsorvato adsorvida, em mg, por 1 g de CA (mg g⁻¹).

Para todos os carvões ativados produzidos a adsorção aconteceu de forma gradual, aumentando com o tempo de contato adsorvato/adsorvente. Em 6 horas mais de 50% do corante azul de metileno já havia sido removido para todos os carvões ativados e com 24 horas basicamente já estavam próximo ao equilíbrio de adsorção, quando praticamente todos os sítios ativos dos carvões ativados estavam preenchidos com o corante.

Foi verificada uma eficiência na adsorção do corante AM com 24 horas de reação de acordo com a seguinte ordem: CAE (92,34 %) > CAB (90,34 %) > CAC (89,78 %). A maior eficiência do CAE mesmo apresentando S_{BET} menor que o CAB está relacionado ao seu maior volume de mesoporos e diâmetro de poros presentes. A molécula de AM é relativamente grande e a presença de poros com diâmetros maiores favorecem a adsorção desse corante que é um composto modelo usado em ensaios de adsorção (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005).

4.3.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do composto azul de metileno pelos três CAs produzidos são apresentados na Figura 21 e os parâmetros de Langmuir e Freundlich descritos na Tabela 12.

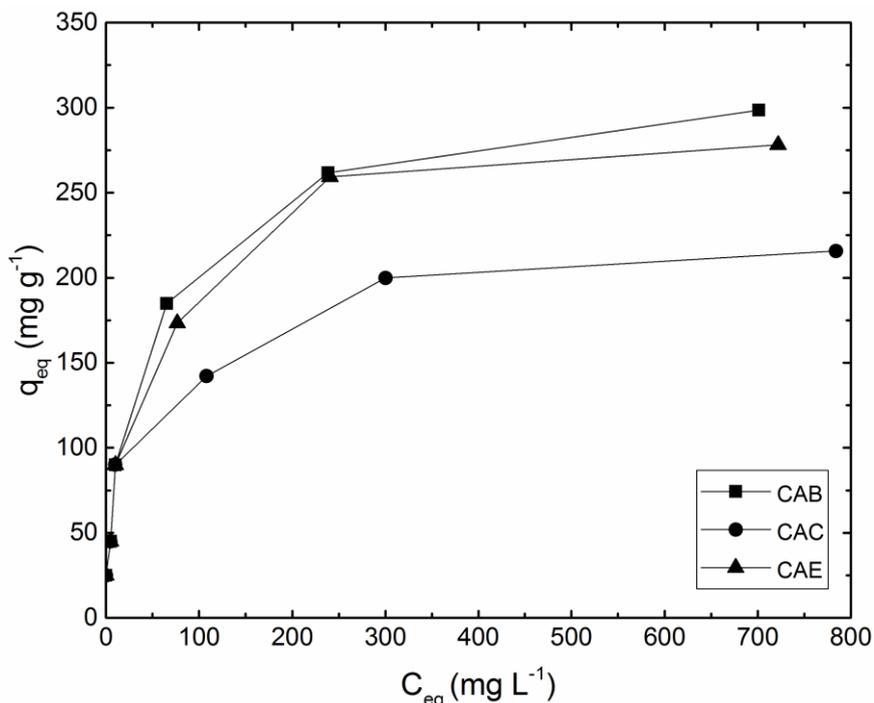


Figura 21. Isotermas de adsorção do composto azul de metileno para os três CAs produzidos em temperatura ambiente.

Tabela 12. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de azul de metileno.

Adsorvente	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
	q_m	k_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
CAB	301,07	0,031	0,973	49,69	0,28	0,921
CAE	293,30	0,032	0,957	48,91	0,28	0,904
CAC	203,04	0,060	0,909	45,11	0,24	0,928

q_m = capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L = constante de Langmuir (L mg⁻¹); R^2 = coeficiente de correlação; K_F = coeficiente de sorção (mg L⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}; $1/n$ = medida da intensidade de sorção.

Pelo gráfico da Figura 21, verificou-se que os três CAs produzidos apresentaram a forma côncava nas isotermas. De acordo com Nascimento et al. (2014) esse tipo de isoterma é chamado de favorável por extrair quantidades relativamente altas de adsorvato.

Todos os CAs apresentaram elevada capacidade de adsorção para o corante azul de metileno, sendo o CA que apresentou maior capacidade máxima (q_m) de adsorção foi o CAB (301,07 mg g⁻¹), seguido do CAE (293,30 mg g⁻¹) e CAC (203,04 mg g⁻¹). A maior capacidade

de adsorção para o CAB em relação ao CAE e CAC pode ser atribuído a sua maior área superficial, $S_{BET} = 684,692 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 6). Além disso, os resultados de q_m foram superiores aos obtidos para muitos CAs na literatura. Kannan e Sundaram (2001) obtiveram valores de q_m para o azul de metileno iguais a 143.2 mg g^{-1} (CA preparado a partir de resíduos de bambu) e 277.9 mg g^{-1} (CA preparado a partir de endocarpo de coco). Avelar et al. (2010) obtiveram valor de q_m igual a $191,94 \text{ mg g}^{-1}$ para o CA preparado a partir de fibras de piaçava. E Couto et al. (2012) igual a 32 mg g^{-1} para o CA preparado a partir de *Eucalyptus* sp.

Quando comparados os dois modelos (Langmuir e Freundlich), utilizando os valores de R^2 como referência, verifica-se que o CAB e o CAE são melhores ajustadas pelo modelo de Langmuir, indicando uma adsorção em monocamadas, enquanto o CAC se ajustou melhor ao modelo de Freundlich (adsorção em multicamadas).

5 CONCLUSÕES

Fundamentado nos conhecimentos gerados por este trabalho sobre a produção de carvões ativados a partir de diferentes materiais precursores pode-se afirmar que:

- Os precursores estudados produziram excelentes CAs que podem ser utilizados como adsorventes em meio aquoso. Os CAs produzidos a partir de bambu e eucalipto obtiveram desempenho superior ao produzido a partir do endocarpo de coco, que foi usado como comparativo de qualidade neste estudo.
- Todos os CAs apresentaram características muito próximas, porém o carvão ativado de bambu e eucalipto alcançaram um melhor desempenho com uma S_{BET} superior a $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, percentual de remoção acima de 90 % no tempo de equilíbrio e capacidade máxima de adsorção por volta de 300 mg g^{-1} .
- Os três CAs produzidos obtiveram pH_{PCZ} entre 7,0-7,5, apresentaram predominância de grupos ácidos em sua superfície, principalmente os grupos carboxílicos, e pela análise das micrografias obtidas apresentaram um desenvolvimento da porosidade devido a ativação.
- Os materiais mostraram possuir boa estabilidade térmica, e o processo de regeneração é possível, com pequenas perdas de massa.
- Apesar do CA de bambu possuir S_{BET} superior ao CA de eucalipto, isto não garantiu que o mesmo obtivesse melhor desempenho na velocidade de adsorção para o azul de metileno, o que confirma que outros fatores como o tamanho de poros (microporos e mesoporos) influenciam o processo de adsorção.
- Os CAs de bambu e eucalipto se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir (monocamada), enquanto o CA de coco ao modelo de Freundlich (multicamada).
- Finalmente, os diferentes precursores estudados propiciaram a produção de CAs com excelentes características texturais e adsorptivas; e a posteriori novos estudos devem ser conduzidos para aprimorar ainda mais essas qualidades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 471–479, 1996.
- ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170–183, 2012.
- ANDRADE, J. K. B. et al. Potencial produtivo de carvão vegetal da espécie *Bambusa vulgaris* Schrad. cultivado em Timon, MA. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 3, p. 29-33, 2015.
- ARAGÃO, W. M.; RIBEIRO MELO, M. F. V. Cultivares de coqueiro para a produção de coco seco: coqueiro Gigante vs híbridos. In: CINTRA, F. L. D.; FONTES, H. R.; PASSOS, E. E. M.; FERREIRA, J. M. S. (Ed.). **Fundamentos tecnológicos para a revitalização das áreas cultivadas com coqueiro gigante no nordeste do Brasil**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2009. 232 p. p. 37-60.
- ARENA, N.; LEE, J.; CLIFT, R. Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 125, p. 68-77, 2016.
- ARIZA, A.M.Y. **Desarrollo de carbones activados a partir re residuos lignocelulósicos para la adsorción y recuperación de tolueno y N-Hexano**. 2012. 147f. Tese (Doutorado) - Universidad San Jorge, Zaragoza, 2012.
- AVELAR F. F.; BIANCHI, M. L.; GONÇALVES, M.; MOTA, E. G. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4639-4645, 2010.
- BAGREEV, A.; RAHMAN, H.; BANDOSZ, T. J. Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent. **Carbon**, v. 39, n. 9, p. 1319–1326, 2001.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. New York: CRC press, 2005. 470p.
- BAUTISTA-TOLEDO, I. et al. Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246–6250, 2005.
- BERALDO, A. L.; AZZINI, A.; CARVALHO, J. F. Barreira acústica de bambu: uma avaliação preliminar. In: III ENECS - Encontro Nacional sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis, 2003, São Carlos. **Caderno de Resumos**. São Carlos: UFSCar, 2003. v. 1. p. 99-99.
- BEZERRA, A. F. **Carvão ativado de endocarpo de coco da baía produzido em forno micro-ondas**. 2012. 53p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica) –Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

BOEHM, H. P. Surface chemical characterization of carbons from adsorption studies. In: BOTTANI, E.J.; TASCÓN, J.M.D. **Adsorption by carbons**. 2008. cap.13, p. 301-327.

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

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

BRASIL. Câmara dos Deputados. **Lei nº 12.484**, de 8 de Setembro de 2011. Dispõe sobre a política nacional de incentivo ao manejo sustentado e ao cultivo do bambu e dá outras providências. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2011/lei-12484-8-setembro-2011-611401-norma-pl.html>>. Acesso em: 18 novembro 2016.

BRUM, Sarah Silva et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 2008.

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

CARBOMAFRA, 2016. Disponível em: <http://www.carbomafra.com.br/historico.htm>. Acesso em 18 novembro 2016.

CASCO, M. E. **Carbones nanoporosos para la captura / almacenamiento de CO₂ y CH₄**, 2015. 183p. Tese de Doutorado - (Doutorado em Ciências de Materiais). Universidade de Alicante, Alicante, 2015.

CESKAA - MARKET RESEARCH REPORTS. **Global Activated Carbon Market: 2014-2019**. Madison/EUA, 2015. Disponível em <<http://www.ceskaa.com/>> Acesso em: 18 maio 2016.

CESKAA - MARKET RESEARCH REPORTS. **Global Activated Carbon Market: 2016-2021**. Madison/EUA, 2016. Disponível em <<http://www.ceskaa.com/>> Acesso em: 18 maio 2016.

CHAOWANA, Pannipa. Bamboo: an alternative raw material for wood and wood-based composites. **Journal of Materials Science Research**, v. 2, n. 2, p. 90, 2013.

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

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

DEMIRAL, H. et al. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 2, p. 206-213, 2011.

DE OLIVEIRA CASTRO, C. A. et al. Breve histórico do melhoramento genético do eucalipto no Brasil sob a ótica dos avanços biométricos. **Ciência Rural**, v. 46, n. 9, p. 1585-1593, 2016.

EDWARD, C.; CRAIG, R. E. *Cocos nucifera* (coconut). Species Profiles for Pacific Island. **Agroforestry**, v. 2, p. 1-27, 2006.

ELLO, A. S. et al. Coconut shell-based microporous carbons for CO₂ capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 280-283, 2013.

EMBRAPA, 2016. **Árvore do conhecimento - coco**. Disponível em: < <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br> > Acesso em: 18 maio 2016.

FILHO, E. P.; SANTOS, P. E. T.; FERREIRA, C. A. **Eucaliptos indicados para plantio no Estado do Paraná**. 1.ed. Colombo-PR: Embrapa Florestas, 2006. 45p.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n. 1, p. 79–84, 2009.

FLORIDO, P. L. **Tratamento de efluentes de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas**. 2011. 155p. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, Rio de Janeiro, 2011.

FREEDONIA GROUP. **World Activated Carbon: Industry Study with Forecasts for 2018 & 2023**. Cleveland/EUA, 2014. Disponível em: < <http://www.freedoniagroup.com> > Acesso em: 18 novembro 2016.

FREEDONIA GROUP. **World Activated Carbon: Industry Study with Forecasts for 2020 & 2025**. Cleveland/EUA, 2016. Disponível em: < <http://www.freedoniagroup.com> > Acesso em: 18 novembro 2016.

IONASHIRO, M. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara-SP: Giz editorial, 2004.89p.

FONTENELE, R. E. S. **Cultura do coco no Brasil: caracterização do mercado atual e perspectivas futuras**. In: CONGRESSO DA SOBER. 2005. p. 20-23.

GARCIA, D. P.; CARASCHI, J. C.; VENTORIM, G. Decomposição térmica de Pellets de madeira Por TGA. **Holos**, v. 1, p. 327, 2016.

GÓMEZ, A.; KLOSE, W.; RINCÓN, S. **Carbón activado de cuesco de palma. Estudio de la termogravimetría y estructura**. Kassel: kassel university press GmbH, 2010. 105p.

GONZÁLEZ, P. G.; PLIEGO-CUERVO, Y. B. Physicochemical and microtextural characterization of activated carbons produced from water steam activation of three bamboo species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 32-39, 2013.

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

GRIMA-OLMEDO, C. et al. Activated carbon from flash pyrolysis of eucalyptus residue. **Heliyon**, v. 2, n. 9, p. e00155, 2016.

GUIMARÃES JUNIOR, M. et al. Caracterização físico-química de fibra e polpas de bambusa vulgaris schrad para utilização em compósitos poliméricos. **Rev. LatinAm. Metal. Mat**, v. 33, n. 1, p. 33–42, 2013.

HIRUNPRADITKOON, S. et al. Adsorption capacities of activated carbons prepared from bamboo by KOH activation. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 54, p. 647-651, 2011.

HORIKAWA, T. et al. Characteristics and humidity control capacity of activated carbon from bamboo. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 3964-3969, 2010.

IBÁ – INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório IBÁ 2016**. São Paulo: IBÁ, 2016.

IGENDESIGN, 2016. ‘Flow’ public light for the Third World by IgenDesgin. Disponível em:< <https://igendesign.files.wordpress.com>> Acesso em: 18 maio 2016.

INBAR - INTERNATIONAL NETWORK FOR BAMBOO AND RATTAN, 2016. **Bamboo: a renewable source of energy for remote communities**. Disponível em: <<http://www.inbar.int/home>> Acesso em: 18 maio 2016.

INBAR - INTERNATIONAL NETWORK FOR BAMBOO AND RATTAN. **Bamboo: A strategic resource for countries to reduce the effects of climate change**. China: INBAR Policy Synthesis Report, 2014. 19p.

JESUS, A. A. **Produção de carvões ativados a partir de desperdícios de café para remoção de poluentes**. 2014. 108p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

JUNIOR, S. S. C. **Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco da baía (*Coccus nucifera*) aplicado no tratamento de efluente têxtil**. 2014. 108p. Dissertação. (Mestrado em Química) – Universidade de Évora, Évora, 2014.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 51, n. 1, p. 25–40, 2001.

KRATZ, D.; WENDLING, I.; PIRES, P. P. Miniestaquia de *Eucalyptus benthamii* x *E. dununii* em substratos a base de casca de arroz carbonizada. **Scientia Forestalis**, v. 40, n. 96, p.547-556, 2012.

LIMA, A. C. et al. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 185-186, p. 274–284, 2012.

LIMAYEM, A.; RICKE, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 449–467, 2012.

LOBOVIKOV, M. et al. **World bamboo resources: a thematic study prepared in the framework of the global forest resources assessment 2005**. Rome: FAO, 2007. 27p.

MACHADO, L. M. D. O. **Estudo da regeneração com NaOH em carvão ativado saturado utilizado no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo**. 2013. 124p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MANGUEIRA, E. S. V. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (Cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin**. 2014. 103p. Dissertação. (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

MARTINS, C. R.; JUNIOR, L. A. J. **Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional: Panorama 2010**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2011. 28p.

MEDEIROS, L. L. **Avaliação do Desempenho de carvões Ativados de Bagaço de cana de açúcar, endocarpo de coco da baía e de coco-babaçu na remoção de cloro residual**. 2001. 48p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2001.

MEDEIROS, L. L. **Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais**. 2008. 99p. Tese de Doutorado. (Doutorado em Química Analítica)– Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

MERA, F. A. T.; XU, C. Plantation management and bamboo resource economics in china/manejo de plantaciones y economía de los recursos de bambú en china. **Ciencia y Tecnología**, v. 7, n. 1, p. 1, 2014.

MOURA, V. P. G.; GUIMARÃES, D. P. **Produção de mudas de Eucalyptus para o estabelecimento de plantios florestais**. Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia. Comunicado Técnico, 2003.

NEUMANN, M. G. et al. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 818-824, 2000

NJOKU, V. O.; FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Microwave-assisted preparation of pumpkin seed hull activated carbon and its application for the adsorptive removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. **Chemical engineering journal**, v. 215, p. 383-388, 2013.

NJOKU, V. O. et al. Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 198-204, 2014.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256p.

OLIVEIRA, M. P. DE. **Obtenção, caracterização e aplicações de carvão ativado a partir de caroços de pêssegos**. 2008. 88p Tese de Doutorado. (Doutorado em Ciências e Tecnologia Agroindustrial) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.

ORDÓÑEZ, V. R. C. et al. **Manual para la construcción sustentable con bambú**. Colonia San Juan de Ocatán: Conafor, 2002. 94p.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS - ONU. **Quase metade da população mundial viverá em áreas com grande escassez de água até 2030**. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/quase-metade-da-populacao-mundial-vivera-em-areas-com-grande-escassez-de-agua-ate-2030-alerta-onu/>. Acesso em: 18 novembro 2016.

OVÍN, A. M. C. **Depuración de efluentes industriales con Carbón Activo. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente**. 2003. 347p. Tese de Doutorado. (Doutorado) – Universidade de Oviedo, Oviedo, 2003.

PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K. S.; AROCKIAM, L. Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 58–66, 2013.

PELÁEZ-CID A. A.; TEUTLI-LEÓN M. M. M. 2012. Lignocellulosic Precursors Used in the Elaboration of Activated Carbon. In: MONTROYA, V. H.; PETRICIOLET, A. B. **Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment**. 2008. cap.01, p. 01-20.

PEREIRA, J. C. D. et al. **Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil**. Colombo: Embrapa Florestas, 2000. 113p.

PEREIRA, E. I. **Produção de carvões ativados a partir de de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante**. 2010. 72p. Dissertação. (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

PEREIRA, M. A. R.; BERBALDO, A. L. **Bambu de corpo e alma**. Bauru: Canal 6 Projetos Editoriais, 2007. 231p.

PEREIRA, F. C. V. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. 2011. 155p. Dissertação. (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

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

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

RECOBERT, M. P. **Carbón activado evaluación de nuevos precursores y del proceso de activación con dióxido de carbono**. 2015. 233p. Tese - (Doctorado em Química) - Universidade de Alicante, Alicante, 2015.

- REED, A. R.; WILLIAMS, P. T. Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis. **International Journal of Energy Research**, v. 28, n. 2, p. 131–145, 2004.
- RIEGEL, I. et al. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, v. 32, n. 3, p. 533–543, 2008.
- ROCHA, M. P.; TOMASELLI, I. Efeito do modelo de desdobro na qualidade da madeira serrada de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus dunnii*. **Cerne**, v. 8, n. 2, p. 70-83, 2002.
- SALES, D. C. S. et al. Formulation of activated carbons and evaluation of methane storage by compression and adsorption. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, n. 3, p. 777-784, 2012.
- SANTANA, G.M. **Resíduos de bambu (*Bambusa vulgaris* Schard.) para produção de carvão ativado**. 2014. 72p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- SELVARAJU, G.; BAKAR, N. K. A. Production of a new industrially viable green-activated carbon from Artocarpus integer fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 989-999, 2017.
- SHAH, I. K.; PRE, P.; ALAPPAT, B. J. Effect of thermal regeneration of spent activated carbon on volatile organic compound adsorption performances. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1733–1738, 2014.
- SHANMUGHAVEL, P.; PEDDAPPAIAH, R.S.; MUTHUKUMAR, T. Biomass production in an age series of *Bambusa bambos* plantations. **Bioresource Technology**, v. 20, p. 113–117. 2001.
- SHENXUE, Jiang. **Training manual of bamboo charcoal for producers and consumers**. **Bamboo Engineering Research Center**, Nanjing Forestry University, Jiangsu Province, China, p. 32-33, 2004.
- SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors. **Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1923, p. 3457–3467, 2010.
- SKAAR, C. 1988. Wood-water relations. Springer (Springer Series in Wood Science), New York.
- SOUZA, N. D. D. et al. Estudo de caso de uma planta de carbonização: avaliação de características e qualidade do carvão vegetal visando uso siderúrgico. **Floresta e Ambiente**, v. 23, n. 2, p. 270–277, jun. 2016.
- STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1, p. 79-85, 2005.

SUN, K.; CHUN JIANG, J. Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 4, p. 539-544, 2010.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F.; GOMES, A. S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TOMAZELLO, M. F; AZZINI, A. Estrutura anatômica, dimensões das fibras e densidade básica de colmos de *Bambusa vulgaris* Schrad. **Instituto de Pesquisas Estudos Florestais**, n. 36, p. 43-50, 1987.

TMR - TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. **Wood Activated Carbon Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2016 - 2024**. New York/EUA, 2016. Disponível em: < <http://www.transparencymarketresearch.com> > Acesso em: 18 maio 2016.