

FABIANA PAIVA DE FREITAS

**RESÍDUO MADEIREIRO PARA SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO E
COMPÓSITOS À BASE DE QUITOSANA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do
título de *Doctor Scientiae*.

Orientadora: Ana Márcia Macedo L. Carvalho

Coorientadora: Angélica de Cássia O. Carneiro

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2020**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

F866r
2020 Freitas, Fabiana Paiva de, 1989-
Resíduo madeireiro para síntese de carvão ativado e
compósitos à base de quitosana / Fabiana Paiva de Freitas. –
Viçosa, MG, 2020.
127 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Adsorventes. 2. Biopolímeros. 3. Compensados de
madeira. 4. Precusores. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Engenharia Florestal. Programa de
Pós-Graduação em Ciência Florestal. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.98675

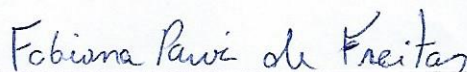
FABIANA PAIVA DE FREITAS

RESÍDUO MADEIDEIRO PARA SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO E
COMPÓSITOS À BASE DE QUITOSANA

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do
título de *Doctor Scientiae*.

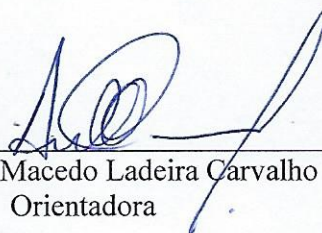
APROVADA: 27 de abril de 2020.

Assentimento:



Fabiana Paiva de Freitas

Autora



Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho
Orientadora

A Deus.

Aos meus pais Osvaldo e Cida.

Aos meus irmãos Flávia e Fabrício.

Aos meus sobrinhos Davi, Bernardo e Caio.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas bênçãos, por iluminar o meu caminho e por me manter sempre forte e de cabeça erguida.

Aos meus pais, Osvaldo e Cida, pela educação, incentivo, amor e carinho.

Aos meus irmãos Flávia e Fabrício pelas conversas, amizade, companheirismo, e carinho.

Aos meus sobrinhos Davi, Bernardo e Caio por alegrarem sempre os meus dias, me fazendo rir e chorar de saudade.

Aos meus avós presentes e ausentes, pelo cuidado, zelo, carinho e orações.

Aos meus tios e primos, pelo carinho, amor, pelas farras e risadas nas festas de família.

Aos meus amigos nativos, floresteiros e amigos da vida pela amizade sincera, por me fazerem rir, me trazerem paz e boas energias.

À professora Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho pela orientação, pela confiança em meu trabalho, ensinamentos, pelo carinho, pelas conversas e por estar sempre disposta a ajudar.

À professora Angélica de Cássia Oliveira Carneiro pela orientação, pela confiança em meu trabalho, ensinamentos, pelo carinho, pelas conversas e amizade.

Ao José Neto, Adriana Gomes e Paulo Trugilho por aceitarem o convite para participar da banca e pelas sugestões para enriquecer o trabalho.

A todos os amigos do LAPEM/LPM pela amizade, conversas e que contribuíram para realização do experimento.

A todos os funcionários do Laboratório de Painéis e Energia da madeira (LAPEM/UFV), do Laboratório de Propriedades da Madeira (LPM/UFV), do Laboratório de Celulose e Papel (LCP/UFV), ao Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea (LABCAT/UFV), do Laboratório de Espectroscopia Raman (DPF/UFV), do Laboratório de difração de raios-x (SisNano/UFV), do Laboratório de Espectroscopia F-TIR (DEQ/UFV), do Laboratório de Imunovirologia Molecular (LIVM/UFV) e do Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa (NMM/UFV), por todo apoio e por permitirem a realização das análises do experimento.

A CAPES, FAPEMIG e CNPq que financiaram o projeto, me concederam a bolsa de estudos e foram essenciais para a concretização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Florestal e à Universidade Federal de Viçosa pela excelência de ensino, por contribuírem na capacitação de novos profissionais e por proporcionarem grandes oportunidades.

BIOGRAFIA

Fabiana Paiva de Freitas, filha de Osvaldo Ladeira de Freitas e Maria Aparecida de Paiva Freitas, nasceu em 30 de Junho de 1989 na cidade de Viçosa, Minas Gerais. Em 2008, ingressou no curso de Engenharia Florestal, na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, Minas Gerais. Entre 2009 e 2012 estagiou no Laboratório de Celulose e Papel, sob orientação da professora Ana Márcia M. L. Carvalho, onde desenvolveu sua Iniciação Científica. Em setembro de 2013 concluiu o curso de Engenharia Florestal e, em Março de 2014 iniciou o mestrado no curso Pós-Graduação em Ciência Florestal, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de *Magister Scientiae* em Fevereiro de 2016. Em agosto de 2016 iniciou o doutorado no curso de Pós-Graduação em Ciência Florestal, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de *Doctor Scientiae* em abril de 2020.

RESUMO

FREITAS, Fabiana Paiva de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2020. **Resíduo madeireiro para síntese de carvão ativado e compósitos à base de quitosana.** Orientadora: Ana Márcia Macedo Ladeira de Carvalho. Coorientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

Uma das ameaças mais graves ao meio ambiente é a poluição do meio aquático e do ar, gerada pelos efluentes e emissão de gases poluentes das indústrias. Dentre os métodos aplicados à purificação da água e do ar, o processo de adsorção é de maior interesse, pelo baixo custo e por possibilitar o uso de diferentes adsorventes renováveis, como o carvão ativado derivado de biomassa residual. Além disso, pesquisas buscam também a combinação de compostos que geram efeito sinérgico na capacidade de adsorção, como filmes de quitosana e carvão ativado. Dessa forma, o objetivo geral do trabalho foi produzir e caracterizar os carvões ativados provenientes de resíduo florestal, bem como sintetizar filmes compósitos de quitosana com carvão ativado (CA), avaliar a capacidade de adsorção dos produtos e suas eficiências de remoção dos corantes azul de metileno e vermelho neutro. Foram produzidos CAs utilizando vapor d'água e CO₂ em diferentes tempos (1, 2 e 3 horas) e temperaturas (600, 750 e 900 °C), além de filmes compósitos de quitosana com CAs. O processo de ativação utilizando vapor d'água e CO₂ à base de resíduo florestal, foi eficaz e gerou CAs com grande volume de poros e área superficial de mais de 1000 m²/g, aproximando-se dos CAs comerciais. Os CAs produzidos à 900 °C durante 2 e 3 horas, tiveram eficiência de remoção de 68 e 84%, respectivamente, do corante azul de metileno em apenas 10 minutos de adsorção. O filme de quitosana com CA produzido à 750 °C, durante 2 horas, proporcionou aumento de 87% da capacidade de adsorção e 43% da eficiência de remoção do corante vermelho neutro, quando comparado ao filme de quitosana pura. A pesquisa mostrou capacidade de produção de adsorventes com a possibilidade de aplicação em tratamento de efluentes, a partir de resíduo da biomassa florestal, agregando valor à matéria prima com baixo potencial de aproveitamento.

Palavras-chave: Adsorventes. Filmes. Painel compensado. Precursor.

ABSTRACT

FREITAS, Fabiana Paiva de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, April, 2020. **Wood residues for synthesis of activated carbon and chitosan-based composites.** Adviser: Ana Márcia Macedo Ladeira de Carvalho. Co-adviser: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

One of the most serious threats to the environment is pollution of the aquatic environment and air, generated by effluents and emission of polluting gases by industries. Of the methods applied to water and air purification, the adsorption process is of greatest interest, due to its low cost and because it is carried out with the use of different renewable adsorbents, such as activated carbon derived from residual biomass. In addition, researchers are also looking for the combination of compounds that generate a synergistic effect on the adsorption capacity, such as chitosan films and activated carbon. Thus, the general objective of the work was to produce and characterize activated charcoal from forest waste, as well as synthesize chitosan composite films with activated carbon (CA), evaluate the adsorption capacity of the products and their removal efficiency of methylene blue and neutral red dyes. CAs were produced using water vapor and CO₂ at different times (1, 2 and 3 hours) and temperatures (600, 750 and 900 °C), in addition to chitosan composite films with CAs. The activation process using water vapor and CO₂, based on forest residues, was effective and generated CAs with a large volume of pores and a surface area of more than 1000 m²/g, approaching the commercial ones. The CAs produced at 900 °C for 2 and 3 hours had removal efficiency of 68 and 84%, respectively, of the methylene blue dye in just 10 minutes of adsorption. The chitosan film with CA produced at 750 °C for 2 hours provided an increase of 87% in the adsorption capacity and 43% in the removal efficiency of the neutral red dye, when compared to the pure chitosan film. The research showed the capacity to produce adsorbents with the possibility of being used in wastewater treatment, from forest biomass residues, adding value to the raw material with low potential for use.

Keywords: Adsorbents. Films. Plywood panel. Precursor.

SUMÁRIO

Introdução geral	12
Referências	14
Capítulo 1	16
Resumo	16
1. Introdução	17
2. Objetivo	18
3. Revisão	18
3.1. Resíduos da indústria florestal	18
3.2. Carvão ativado	19
3.3. Produção do carvão ativado	21
3.3.1. Ativação física	23
3.3.2. Ativação química	24
3.4. Caracterização do carvão ativado	26
3.4.1. Porosidade, área superficial e química de superfície dos carvões ativados 26	
3.4.2. Processo de adsorção do CA	28
3.4.3. Isotermas de adsorção	29
3.4.4. Cinética de adsorção	30
3.5. Aplicações do carvão ativado para remoção de poluentes	32
4. Quitosana	36
5. Considerações finais	37
6. Referências	38
Capítulo 2	47
Resumo	47
1. Introdução	48
2. Objetivo	49

2.1. Objetivos específicos	49
3. Material e Métodos	49
3.1. Coleta e preparo do material precursor	49
3.2. Caracterização do material precursor	50
3.2.1. Composição química	50
3.3. Produção do carvão vegetal	50
3.4. Produção de carvões ativados (CAs)	51
3.5. Caracterização dos carvões ativados (CAs) e da testemunha	52
3.5.1. Rendimento gravimétrico	52
3.5.2. Composição química	52
3.5.3. Análise termogravimétrica (TGA)	53
3.5.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	53
3.5.6. Área superficial específica e diâmetro dos poros	54
3.5.7. Isotermas de adsorção	54
3.5.8. Cinética de adsorção	55
3.5.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
4. Análise dos dados	56
5. Resultados e Discussão	58
5.1. Propriedades do material precursor	58
5.3. Análise termogravimétrica dos carvões ativados (TGA)	70
5.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos carvões ativados (FTIR)	73
5.6. Área superficial específica, volume e diâmetro dos poros dos carvões ativados	76
5.7. Isotermas de adsorção dos carvões ativados	78
5.9. Microscopia Eletrônica de Varredura dos carvões ativados (MEV)	85
6. Conclusões	86
8. Agradecimentos	86

9. Referências	87
Capítulo 3	94
Resumo.....	94
1. Introdução	95
2. Objetivo	96
2.1. Objetivos específicos	96
3. Material e métodos	97
3.1. Coleta e preparo do material precursor dos CAs	97
3.2. Caracterização dos materiais precursores	97
3.2.1. Composição química	97
3.3. Produção do carvão vegetal	98
3.4. Produção de carvões ativados (CAs).....	98
3.5. Filmes compósitos de carvão ativado e quitosana.....	99
3.6. Caracterização dos filmes.....	101
3.6.1. Composição química	101
3.6.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	101
3.6.4. Área superficial específica e diâmetro dos poros	101
3.6.5. Isotermas de adsorção	102
3.6.6. Cinética de adsorção	103
4. Análise dos dados.....	103
5. Resultados e discussões	105
5.1. Propriedades químicas dos precursores	105
5.2. Propriedades químicas dos filmes	107
5.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos filmes (FTIR)	108
5.4. Análises espectroscópicas por difração de raio-X dos filmes.....	110
5.5. Área superficial específica e diâmetro dos poros dos filmes.....	111

5.6. Isotermas de adsorção dos filmes	114
6. Conclusões	121
7. Agradecimentos	121
8. Referências	121
Considerações finais	127

Introdução geral

Uma das ameaças mais graves ao meio ambiente, principalmente às águas subterrâneas e ao solo, é a poluição líquida gerada pelo aumento drástico no uso de corantes, surfactantes, fertilizantes, pesticidas ou herbicidas pelas indústrias. Há mais de 800 compostos orgânicos e inorgânicos identificados na água antes de se tornar potável, muitos dos quais demoram a sofrer biodegradação e muitas vezes apresentam efeito mutagênico nos organismos vivos (STERNIK et al., 2019). Outro problema é a poluição do ar pela emissão de gases e particulados derivados de veículos e indústrias.

Entre os métodos aplicados à purificação de águas residuais, e até mesmo à redução de gases poluentes dos processos industriais, a técnica de adsorção é o de maior interesse, pelo baixo custo e por ser realizado com o uso de diferentes adsorventes inorgânicos e orgânicos, incluindo géis de sílica, zeólitos, carvão ativado, dentre outros (GIERSZAL et al., 2008). Os carvões ativados estão sujeitos a diferentes modificações, incluindo a introdução de heteroátomos ou íons metálicos, bem como o ajuste apropriado da estrutura porosa, e são um dos mais apropriados para aplicação específica, na remoção de gases ou corantes tóxicos de águas residuais (BAZAN-WOŹNIAK et al., 2017), além de metais pesados.

O carvão ativado pode ser preparado pelos métodos químicos e físicos. No preparo realizado por métodos químicos, a matéria-prima carbonizada é misturada com agentes ativos, tais como H_3PO_4 , $ZnCl_2$ e KOH , por exemplo, seguidos de tratamento térmico utilizando temperaturas entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ e $900\text{ }^\circ\text{C}$, e lavagem com água. Por outro lado, o procedimento físico implica na ativação da matéria-prima carbonizada em temperaturas mais altas ($800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$), sob fluxo de gás como CO_2 , vapor de água ou uma mistura deles (PENA et al., 2020).

No processo de ativação química possui a lavagem do carvão ativado é a etapa final do processo, para remoção do excesso de reagentes químicos. Assim, a ativação física pode ser mais vantajosa por ser um processo com menor risco de poluição e menos oneroso. Além disso, diversos parâmetros durante o processo podem ser avaliados e otimizados para geração de produtos de qualidade e baixo custo (TOBI et al., 2019).

Os principais precursores para a produção de carvão ativado são os derivados do carvão mineral, como antracito, hulha, turfa e linhito, e derivados do refino do petróleo. Porém, com a possibilidade de escassez dos recursos não renováveis e crescimento da conscientização ambiental, pesquisadores tem direcionado buscar e testar materiais renováveis para produção de novos carvões ativados (DUAN et al., 2019).

O carvão ativado derivado de resíduos agrícolas e florestais tem se tornado alternativa sustentável, pois possui propriedades desejáveis como a elevada área superficial, porosidade ajustável, resistência térmica e mecânica, além de baixo custo, demonstrando-se eficientes tanto quanto os carvões ativados derivados de materiais não renováveis (TOBI et al., 2019).

Várias biomassas já foram convertidas em carvão ativados de sucesso para diferentes aplicações, e entre eles incluem a planta de pistache (SAJJADI et al., 2018), lodo da fábrica de papel, resíduos de madeira, casca de laranja (PANDIARAJAN et al., 2018), caule da mandioca (SULAIMAN et al., 2018), dentre outros. A conversão de resíduos de biomassa lignocelulósica em materiais adsorventes pode ser uma rota interessante para sua valorização e um benefício adicional para as empresas geradoras de resíduos (IBEH et al., 2019).

Existem diversos adsorventes que podem ser utilizados para remoção de poluentes e os métodos de preparo, requerem a busca de características que o tornam viável para sua finalidade. Sendo assim, as pesquisas de preparo de novos adsorventes buscam a combinação de compostos que geram efeito sinérgico na adsorção. Nesse cenário, a quitosana e os produtos de sua modificação química, como a quitosana reticulada, esferas de quitosana e seus compósitos com nanotubos de carbono e carvão ativado, têm sido estudados para remoção de corantes e metais pesados de soluções aquosas.

A quitosana vem sendo testada como material promissor e versátil no preparo de compósitos com nanotubos de carbono, carvão ativado, dentre outros (MARQUES NETO et al., 2019). A versatilidade química da quitosana é resultado principalmente da presença dos grupos aminos e hidroxilas em sua estrutura, os quais oferecem muitas possibilidades de modificações (GONSALVES et al., 2011). A quitosana é um polímero catiônico natural, sintetizado via desacetilação da quitina, que é um dos biopolímeros mais abundante da natureza juntamente com a celulose (NGAHA et al., 2011).

A possibilidade do preparo de novos materiais adsorventes envolvem alguns fatores importantes como a escolha do material precursor, a combinação dos compostos e os parâmetros de produção, como tempo, temperatura, vazão dos gases e concentração dos reagentes, são determinantes para alcançar produtos de qualidade e de baixo custo. Diante das possíveis aplicações dos materiais supracitados, este trabalho foi dividido em três capítulos.

O primeiro capítulo intitulado de “O estado da arte da produção e caracterização de carvão ativado derivado de biomassa florestal”, consta de um referencial, cujo objetivo foi discutir sobre a utilização de madeira e seus resíduos como material precursor para produção carvão ativado, sobre alguns conceitos e os métodos de produção, bem como a caracterização e o potencial do carvão ativado como adsorvente de poluentes orgânicos e inorgânicos.

O segundo capítulo intitulado de “Aproveitamento de resíduo de painel compensado para produção de carvão ativado”, teve como objetivo principal produzir e caracterizar carvões ativados em forma de grânulos, derivados de resíduo da indústria moveleira, por meio da ativação física, utilizando vapor d’água e CO₂.

O terceiro capítulo, intitulado de “Adsorção do corante vermelho neutro por filmes compósitos de quitosana e carvão ativado” teve como objetivo principal produzir e avaliar filmes de carvão ativado e quitosana como adsorventes do corante vermelho neutro.

Dessa forma, o objetivo geral do trabalho foi produzir e caracterizar os carvões ativados provenientes de resíduo florestal, bem como sintetizar filmes compósitos de quitosana com carvão ativado (CA), avaliar a capacidade de adsorção dos produtos e suas eficiências de remoção dos corantes azul de metileno e vermelho neutro.

Referências

- BAZAN-WOŹNIAK, A.; P. NOWICKI, P.; PIETRZAK, R. The influence of activation procedure on the physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared from pistachio nutshells for removal of NO₂/H₂S gases and dyes, **Journal of Cleaner Production**, v. **152**, p. 211- 222, 2017.
- DUAN, D.; ZHANG, Y.; LEI, H.; VILLOTA, E.; RUAN, R. Renewable jet-fuel range hydrocarbons production from co-pyrolysis of lignin and soapstock with the activated carbon catalyst, **Waste Management**, v. 88, 1, p. 1-9, 2019.
- GIERSZAL, K. P.; JARONIEC, M.; KIM, T. W.; KIM, J.; RYOO, R. High temperature treatment of ordered mesoporous carbons prepared by using various carbon precursors and ordered mesoporous silica templates, **New Journal of Chemistry**, v. 32, p. 981–993, 2008.
- GONSALVES, A. A.; ARAÚJO, C. R.; SOARES, N. A.; GOULART, M. O. F.; ABREU, F. C. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana, **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1215 – 1223, 2011.
- IBEH, P. O.; GARCÍA-MATEOS, F. J.; ROSAS, J. M.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Activated carbon monoliths from lignocellulosic biomass waste for electrochemical applications, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 97, p. 480 – 488, 2019.
- MARQUES NETO, J. O.; BELLATO, C. R.; SILVA, D. C. Iron oxide/carbon nanotubes/chitosan magnetic composite film for chromium species removal, **Chemosphere**, v. 218, p. 391 – 401, 2019.

NGAHA, W. S. W.; TEONGA, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review, **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p.1446 - 1456, 2011.

STERNIK, D.; WIŚNIEWSKA, M.; NOWICKI, P. Thermal degradation of peat-based activated carbons covered with mixed adsorption layers of PAA polymer and SDS surfactant, **Thermochimica Acta**, v. 676 n. p. 71 – 83, 2019

SAJJADI, S. A.; MEKNATI, A.; LIMA, E. C.; DOTTO, G. L.; MENDOZA-CASTILLO, D. L.; ANASTOPOULOS, I.; ALAKHRAS, F.; , UNUABONAH, E. I.; SINGH, P.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. A novel route for preparation of chemically activated carbon from pistachio wood for highly efficient Pb (II) sorption. **Journal of Environmental Management** 2019 v. 236p. 34–44, 2019.

PANDIARAJAN, A.; KAMARAJ, R.; VASUDEVAN, S.; VASUDEVAN, S. OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies. **Bioresources Technology**, v. 261, p. 329–41, 2018.

PENA, J.; VILLOT, A.; GERENTE, C. Pyrolysis chars and physically activated carbons prepared from buckwheat husks for catalytic purification of syngas, **Biomass and Bioenergy** v.132, p. 2020.

SULAIMAN, N. S.; HASHIM R.; MOHAMAD, A. M. H.; DANISH, M.; SULAIMAN, O. Optimization of activated carbon preparation from cassava stem using response surface methodology on surface area and yield, **Journal of Clean Production**; v. 198, p. 1422–1430, 2018.

TOBI, A. R.; DENNIS, J. O.; ZAID, H. M.; ADEKOYA, A. A.; YAR, A.; USMAM, F. Comparative analysis of physiochemical properties of physically activated carbon from palm bio-waste, **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, p. 3688-3695, 2019.

Capítulo 1

O ESTADO DA ARTE DA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DERIVADO DE BIOMASSA FLORESTAL

Resumo

O carvão ativado (CA) é um dos principais agentes para a remoção de contaminantes e redução da poluição ambiental. Os resíduos de madeira vem sendo estudados com frequência como fonte alternativa e sustentável para a produção do carvão ativado. O objetivo deste capítulo foi discutir a utilização da madeira e seus resíduos como precursor para produção carvão ativado, os métodos de produção, a sua caracterização e potencial como adsorvente de poluentes orgânicos e inorgânicos. O processo de produção do CA envolve duas etapas principais, que consistem na carbonização do precursor e posterior ativação física e/ou química do material carbonizado. Os processos de ativação visam à obtenção de carvão com porosidade bem desenvolvida, ou seja, grande volume de poros e alta área superficial específica. Porém, a capacidade de adsorção é determinada não só por sua área superficial e volume de poros, mas também pela presença de grupos funcionais de superfície, sendo que essas características irão direcioná-lo à uma dada aplicação específica. Para avaliar a capacidade do CA em adsorver determinada molécula, faz-se necessário obter as isotermas e a cinética de adsorção, as quais permitem conhecer a quantidade adsorvida e o tempo necessário até atingir o equilíbrio. A conversão da biomassa florestal residual em carvão ativado pode contribuir para minimizar a deposição incorreta dos resíduos e conseqüentemente a poluição ambiental, visto que apresentam características químicas favoráveis, como alto teor de carbono e baixo teor de cinzas. Além disso, pesquisas vem evidenciando que essas biomassas são eficientes para adsorver diversos poluentes orgânicos e inorgânicos, como corantes, compostos fenólicos e metais pesados.

Palavras-chave: Ativação física e química, resíduo florestal, contaminantes

1. Introdução

Devido ao rápido crescimento da população mundial, das atividades agrícolas e da industrialização, tem ocorrido conseqüentemente aumento da poluição ambiental. Vários compostos químicos e na maioria das vezes tóxicos, como corantes, pesticidas, metais, metano, monóxido de carbono e dentre outros, são encontrados em quantidades acima dos níveis aceitáveis na águas, no solo e no ar. Logo, há a necessidade de se desenvolver sistemas economicamente e ambientalmente viáveis para mitigação dos poluentes (LATA; SAMADDER, 2016).

Para melhorar a qualidade do ar e da água, técnicas foram e estão sendo desenvolvidas para se obterem adsorventes eficazes, além de meios eficientes de filtração (KLOSE; RINCON, 2007). Em escala industrial, as tecnologias de tratamento de água e águas residuais, evoluíram nos últimos anos para a remoção de diversos poluentes aquáticos. Existem a filtração, a ultra filtração e diálise (KUMAR et al., 2015), osmose reversa, (ZHANG et al., 2006), oxidação antecipada (MATILAINEN; SILLANPAA, 2010), evaporação, coagulação, floculação (AGUILAR et al., 2002), tratamento aeróbico e anaeróbico, lodo ativado, redução microbiana (QUIJANO et al., 2017), adsorção, troca iônica e separação magnética (AHMAD et al., 2012).

Dentre essas técnicas destaca-se a adsorção, que vem sendo eleita como método alternativo em comparação às outras de alta eficiência. Esse processo possui vantagens por ser de fácil controle e operação, possui alto potencial e baixo custo para promover uma separação mais eficiente (DANISH et al., 2018 b).

Neste contexto, o carvão ativado (CA) está sendo utilizado como um dos principais agentes para a remoção de contaminantes do meio ambiente (NJOKU et al., 2013). O CA é um material rico em carbono, que contém estrutura porosa interna bem desenvolvida, com grande volume de poros. Essas características torna-o um material versátil para inúmeras aplicações, tais como, separação de gases, recuperação de solventes, filtros de água potável, tratamento de efluentes, dentre outros (BHATNAGAR et al., 2013).

Os principais materiais precursores utilizados para produção de carvão ativado são o piche e o coque, as frações pesadas do petróleo e do carvão mineral, respectivamente. Porém, a casca do coco e a madeira vem sendo estudadas com frequência como fontes alternativas e sustentáveis para a produção do carvão ativado (WAKIZAKA et al., 2016).

A madeira contém características químicas favoráveis, como alto teor de carbono e baixo teor de cinzas, que os tornam precursores adequados para a produção de adsorventes de qualidade. Dentre os principais desafios da produção do carvão ativado, destacam-se a

qualidade de adsorção e o custo. Nesse sentido, os resíduos de madeira podem ser uma alternativa devido a sua alta disponibilidade, baixo custo, além das suas propriedades físicas, químicas e anatômicas (DANISH et al., 2018 b).

2. Objetivo

O objetivo deste capítulo foi discutir sobre a utilização de resíduos de madeira como material precursor para produção carvão ativado, sobre alguns conceitos e os métodos de produção, bem como a caracterização e o potencial do carvão ativado como adsorvente de poluentes orgânicos e inorgânicos.

3. Revisão

3.1. Resíduos da indústria florestal

A geração de resíduos sólidos representa um dos grandes desafios previstos nos últimos anos, devido à crescente industrialização. Além do aumento na quantidade gerada, os resíduos possuem composições cada vez mais complexas, tornando mais difíceis e onerosos os processos de reaproveitamento. Além dos impactos ambientais causados pela sua disposição inadequada, a geração de resíduos sólidos de indústrias de base florestal retrata o grande desperdício de matéria-prima e de energia (FARAGE et al., 2013).

As pequenas indústrias florestais brasileiras que processam madeira sólida ainda têm baixo rendimento na conversão e geram quantidade significativa de resíduos na usinagem e no beneficiamento do produto, principalmente as indústrias de transformação primária (CHICHORRO; BATISTA, 2017).

Os principais resíduos sólidos industriais são gerados como consequência direta da transformação da madeira maciça ou painéis de madeira reconstituída durante a produção dos móveis. De acordo com suas dimensões podem ser classificados como: cavacos (partículas com dimensões máximas de 50 x 20 mm, em geral provenientes do uso de picadores); maravalhas (lascas de madeira em torno de 2,5 mm de espessura); serragem (partículas de madeira provenientes do uso de serras, com dimensões entre 0,5 a 2,5 mm); e o pó (resíduos menores que 0,5 mm) (CASSILHA et al, 2003).

Os resíduos sólidos na indústria moveleira se constituem de sobras de diferentes materiais empregados na produção dos móveis, incluindo recortes e aparas de madeira maciça de diferentes dimensões, bem como dos painéis derivados da madeira – compensado,

aglomerado, MDP (*medium density particleboard*), MDF, OSB (*oriented strand board*), chapa de fibra, *in natura* ou revestidos. Além desses, há ainda outros resíduos em menor quantidade como plástico, verniz, tinta, adesivos para madeira, dentre outros (SILVA; FIGUEIREDO, 2010).

Com o ritmo acelerado da urbanização em todo o mundo, a produção, processamento e utilização painéis de madeira, geram grande quantidade de resíduos sólidos, incluindo serragem e aparas de móveis abandonados (aproximadamente 10% do volume total anual de painéis) (ZHAN et al., 2019).

Técnicas de gerenciamento de resíduos são aplicadas para painéis de madeira, incluindo aterro, produção de energia, reciclagem e reconstituição (CARVALHO et al., 2012). Entretanto, os resíduos dos painéis revestidos sugerem maior preocupação, devido à presença dos adesivos, geralmente ureia-formaldeído ou fenol-formaldeído, presentes na sua composição. (KOCH, 2012).

O aproveitamento ou descarte inadequado desses tipos de resíduos, podem ser prejudiciais ao meio ambiente e à saúde pública, pois podem contaminar o solo e as águas subterrâneas, além de liberarem poluentes gasosos tóxicos como formaldeído, amônia e óxidos nitrosos (MORENO et al., 2017).

Como forma alternativa de aproveitamento, recentemente, materiais de maior valor agregado como carvão ativado e compósitos de madeira e plástico, estão sendo produzidos a partir de resíduos da indústria moveleira (ZHONG et al., 2017).

Dessa forma, a produção de carvão ativado a partir dos resíduos da indústria moveleira como painéis revestidos, podem ter efeitos econômicos e ambientais para as indústrias. Além disso, estudos mostram que a biomassa florestal apresenta características favoráveis para a produção de carvão ativado, como alto teor de carbono e baixo teor de cinzas em sua composição.

3.2.Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um material com cerca de 80 a 95% de carbono e possui em pequena quantidade, diferentes átomos, ligados à matriz carbonácea. Tem estrutura porosa altamente desenvolvida e elevada área superficial, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas presentes em fase líquida e gasosa (GORGULHO et al., 2008).

O carvão ativado é utilizado de forma eficiente em muitos processos de remediação ambiental na remoção de grande variedade de poluentes. Podem ser utilizados setor industrial,

como nas indústrias química, petroquímica, de alimentos e bebidas, farmacêutica, de mineração e automotiva para várias aplicações, como para purificação do ar, tratamento de água, descoloração, purificação de solventes e remoção de odores, descontaminação do solo por meio da adsorção de metais pesados, desintoxicação alimentar, dentre outros (PATIL; KULKARNI, 2012).

O carvão ativado industrialmente derivado da madeira, surgiu na Europa em 1909, conforme registro da patente de R. Von Ostrejko. Porém, o grande impulso recebido pela indústria de CA ocorreu durante a primeira guerra mundial, devido a necessidade crescente da utilização deste insumo na produção de máscaras para proteção contra gases tóxicos. A partir de então, o desenvolvimento e a produção de CA continuou crescendo, principalmente devido à conscientização da população mundial em relação ao controle da poluição ambiental (COSTA, 2007).

Existe uma grande variedade de materiais carbonáceos que são utilizados como precursores de sucesso na produção de CA, como o carvão mineral, turfa, casca de coco, madeira, sementes de frutos, bagaço de cana, entre outros (MARTÍNEZ DE YUSO, et al., 2014).

Os carvões ativados podem ser comercializados na forma de grânulos, pulverizado e extrudado, e são aplicados de acordo com o tamanho dos poros, para uma dada aplicação específica. Quando pulverizados, os carvões ativados espalham-se no interior do equipamento, causando problemas mecânicos, como no filtro de ar condicionado, em que a taxa do fluxo do fluido é relativamente alta. Assim, os grânulos, pellets ou briquetes são preferidos nesses tipos de processos (BORGES et al., 2016).

O mercado global de carvão ativado foi avaliado em US \$ 4,7 bilhões em 2015 e deve atingir US \$ 8,1 bilhões em 2021, com CAGR de 9,4%. Foi estimado uma produção mundial de 2,7 bilhões t em 2015 e pode atingir 5,4 bilhões t até 2021, com um CAGR de 8,4%. A Ásia é a região que domina esse mercado, sendo a China e o Japão os principais países consumidores de carvão ativado (MARKETSANDMARKETS, 2020).

O carvão ativado do tipo pó é o produto que mais vem crescendo no mercado, devido principalmente a sua incorporação na indústria farmacêutica, além da alta demanda pelas demais indústrias para controle de qualidade do ar, para remoção de mercúrio, sulfeto de hidrogênio e cloro (MARKETSANDMARKETS, 2020).

A conscientização da conservação do meio ambiente, preservação da saúde humana e a pressão sofrida pelas indústrias para garantir o tratamento de águas residuais e purificação do

ar, são alguns dos fatores que devem alimentar o mercado global de utilização do carvão ativado até 2024 (GLOBE NEWSWIRE, 2019).

Na América do Sul, o mercado de carvão ativado vem aumentando e espera-se que até 2023 o Brasil pode dominar esse mercado. No setor industrial, o carvão ativado é usado para uma variedade de processos que envolvem purificação, recuperação e remoção de substâncias. O setor de mineração juntamente com a indústria automotiva, tem ajudado a aumentar a demanda por carvão ativado no Brasil nos últimos anos (MORDOR INTELLIGENCE, 2019).

Além disso, o Brasil é líder mundial na produção de aço a partir de carvão vegetal de florestas plantadas. O país possui 7,83 milhões de hectares plantados de eucalipto, pinus e demais espécies para a produção de painéis de madeira, pisos laminados, celulose, papel, produção energética e biomassa (IBÀ, 2020). Dessa forma, possui também grande potencial para se desenvolver no ramo da produção de carvão ativado, devido à grande disponibilidade da matéria prima.

3.3. Produção do carvão ativado

O processo de produção do CA consiste na carbonização do precursor (matéria-prima) e posterior ativação física e/ou química do material carbonizado.

Os processos de ativação visam à obtenção de carvão com porosidade bem desenvolvida, ou seja, grande volume de poros e maior área superficial específica, obtida pela retirada de componentes como alcatrão, creosoto e naftas, que de modo geral, obstruem os poros do carvão. Além da desobstrução dos poros, o processo de ativação permite adicionar ou remover grupos funcionais à matriz carbonácea, tornando-a quimicamente reativa, favorecendo o processo de adsorção da molécula de interesse (AVELAR et al., 2010).

A Figura 1 exhibe o carvão vegetal antes, durante e após o processo de ativação, seja por gases oxidantes ou reagentes químicos.

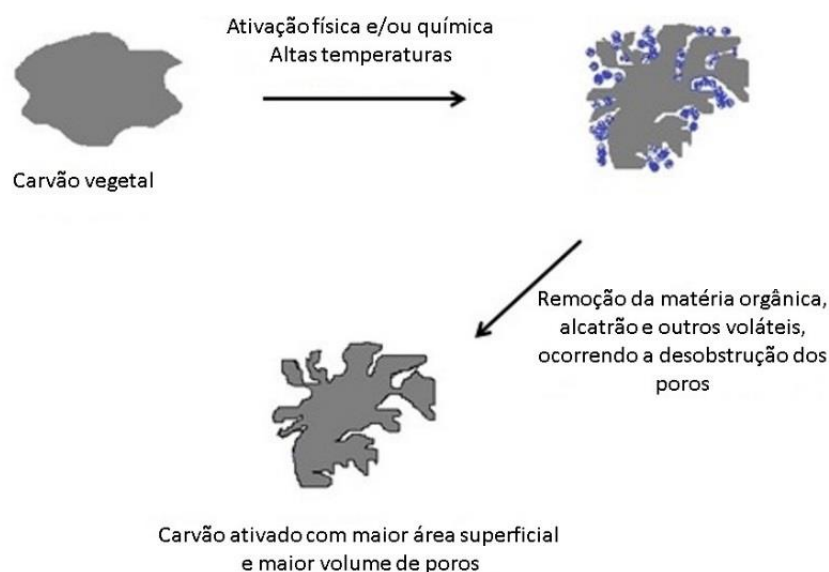


Figura 1 - Esquema carvão vegetal antes, durante e após o processo de ativação.

Na primeira etapa ocorre a produção de carvão vegetal, que é realizada em ambientes fechados, com condições controladas de oxigênio, temperatura e tempo, de modo a ocorrer a degradação parcial da biomassa e sua transformação em gases condensáveis, não condensáveis e o sólido, o carvão vegetal. O processo de carbonização ocorre acima de 300 °C e o rendimento varia de acordo com as variáveis do processo e das propriedades da madeira. O principal objetivo da carbonização é a eliminação da maior parte do oxigênio e concentração do carbono na fase sólida, pela ação do calor (OLIVEIRA et al., 2013).

Os principais constituintes químicos lignocelulósicos da madeira são hemiceluloses, celulose e lignina, e em média, a proporção quantitativa estão em torno de 20 a 35, 40 a 50 e 15 a 35%, respectivamente. Ao planejar o uso da madeira para a produção de carvão vegetal, menores porcentagens de celulose e hemiceluloses são preferidos, pois esses componentes têm baixa resistência à degradação térmica, com picos de perda de massa em aproximadamente 275 °C para hemiceluloses e 350 °C para celulose. Assim, estes componentes não contribuem significativamente para o rendimento do carvão vegetal, mas para formação dos gases condensáveis e não condensáveis. Por outro lado, biomassa com maior teor de lignina são preferidas para produção de carvão vegetal, pois este componente possui alta resistência à degradação térmica quando comparada às holoceluloses, devido ao alto grau de aromaticidade, arranjo e tamanho de sua estrutura (SHEN et al., 2010).

A composição química da biomassa influencia a qualidade e produtividade do carvão vegetal, e altos teores de lignina contribuem com maior rendimento gravimétrico e maior porcentagem de carbono fixo (PROTÁSIO et al., 2012).

3.3.1. Ativação física

A ativação física consiste na reação do carvão vegetal com gases como vapor d'água, gás carbônico, nitrogênio, oxigênio ou a combinação destes. A estrutura porosa do carvão vegetal é rudimentar, ou seja, possui baixo volume de poros, e parte destes são obstruídos pelo próprio material de decomposição da biomassa. O carvão vegetal é submetido à ação dos gases, com vazão, geralmente, entre 100 e 150 mL.min⁻¹ em temperaturas superior à temperatura de pirólise, que podem variar de 600 a 1100 °C, por determinado tempo, resultando na desobstrução e formação de novos poros (BOUCHELTA et al., 2008).

A taxa de ativação é condicionada pelas características do material precursor, e do agente de ativação. O agente mais reativo é o oxigênio, enquanto o dióxido de carbono é o menos reativo. A ativação utilizando o vapor d'água atinge facilmente áreas superficiais específicas de 1000 m².g⁻¹ e normalmente geram CAs microporosos. Do ponto de vista cinético a gaseificação utilizando CO₂ é mais lenta à uma mesma temperatura e pressão, porém o desenvolvimento da porosidade é tão alto quanto o processo utilizando vapor d'água, e geram CAs microporosos (MENÉNDEZ-DIAZ; MARTIN-GULLÓN, 2006).

As características de adsorção do CA dependem de algumas variáveis do processo, tais como tempo, temperatura, tipo e vazão dos gases utilizados, além das características química do material precursor (RAMBABU et al., 2015). Dessa forma, deve-se otimizar o processo para que as propriedades do CA, como por exemplo, rendimento gravimétrico, volume de poros e área superficial sejam adequadas para a adsorção do poluente desejado.

As etapas do processo de produção de CA via ativação física está representado na Figura 2.

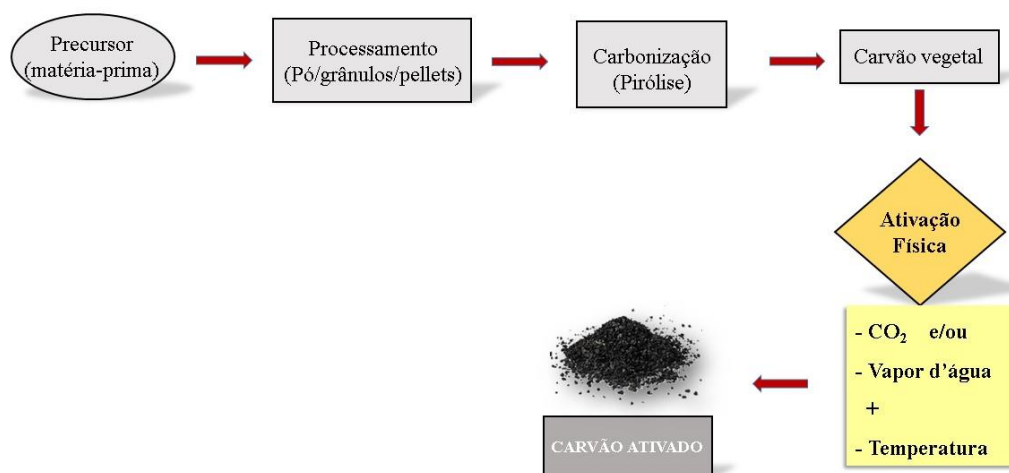


Figura 2 – Etapas do processo de ativação física do carvão vegetal.

3.3.2. Ativação química

No processo de ativação química, o carvão vegetal é impregnado com substâncias químicas, principalmente cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, dentre outros, antes ou após a pirólise do precursor. Em seguida a mistura permanece sob agitação durante, aproximadamente, 1 hora e depois é seco em estufa durante 24 horas. Após esse processo, o material é submetido a temperaturas que variam geralmente entre 300 e 600 °C por determinado tempo, que pode variar de 30 a 180 minutos (GÜRSES et al., 2005). Em seguida o carvão ativado é lavado com água e/ou uma solução ácido-básica para remoção do agente químico, até atingir pH neutro, e por fim é seco em estufa à 60 °C por 24 horas (NASRIN et al., 2000).

O processo de ativação química pode ser feito em duas etapas, como apresentado na Figura 3, ou em apenas uma etapa, onde a carbonização (pirólise) e a ativação ocorrem simultaneamente.

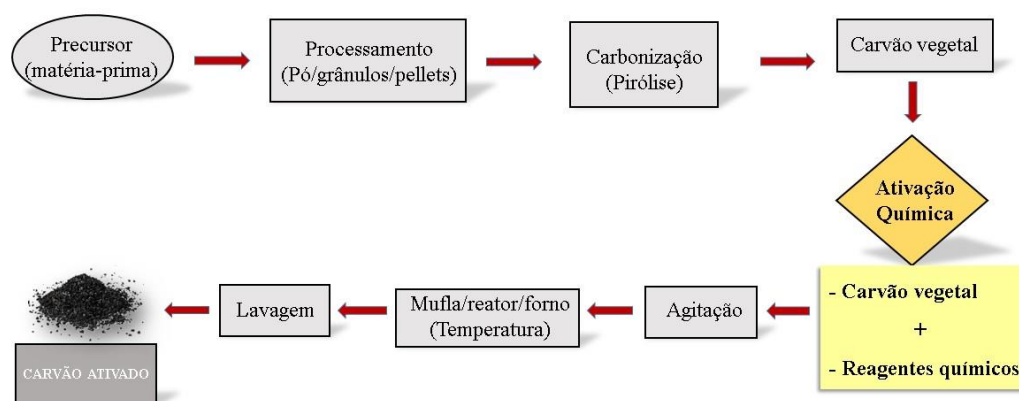


Figura 3 - Esquema de representação do processo de ativação química do carvão vegetal.

A ativação realizada após a carbonização possui a vantagem de produzir um material de partida já com certa porosidade e área superficial específica, proporcionando maior penetração e contato dos reagentes químicos com o carvão (ZAINI e KAMARUDDIN, 2013).

Da mesma forma, além das características do material precursor, as condições de ativação irão influenciar a qualidade final do CA. Os parâmetros normalmente analisados são o tipo de reagente químico e sua proporção em massa, tempo e temperatura, que podem ser otimizados de acordo com a utilidade do CA (HUI e ZAINI, 2015).

Os reagentes químicos reagem de forma distintas e produzirão CAs com diferentes propriedades. O KOH, por exemplo, produz carvões ativados altamente microporoso quando comparado ao $ZnCl_2$ ou H_3PO_4 . Além disso, pode introduzir grupos funcionais OH na matriz carbonácea, podendo torná-la mais reativa e com maior afinidade à algum tipo de adsorvato (ABECHI et al., 2013).

A vantagem do processo químico de ativação é a economia energética, pois utilizam-se temperaturas menores quando comparadas às do processo físico e na maioria dos casos, obtém-se maior área superficial e maior rendimento. Entretanto, o processo de ativação química gera grande quantidade de resíduos na etapa de lavagem. Logo, tem-se maior impacto ambiental e é mais oneroso, por possuir mais etapas de ativação. A viabilidade do processo de ativação química é dependente também da recuperação eficiente do reagente para reciclagem (MENYA et al., 2018).

3.4. Caracterização do carvão ativado

3.4.1. Porosidade, área superficial e química de superfície dos carvões ativados

A estrutura porosa do carvão ativado é classificada pela dimensão do poro de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC (1994), em macroporos ($\emptyset > 50$ nm), mesoporos ($2 < \emptyset < 50$ nm), microporos secundários ($0,8 < \emptyset < 2$ nm) e microporos primários ($\emptyset < 0,8$ nm) (IUPAC, 1994).

Os microporos adsorvem moléculas de pequenos tamanhos como o iodo por exemplo, que tem diâmetro de 0,56 nm. São utilizados, também, para adsorção de gases e vapores. (DANISH et al., 2018 a).

Os mesoporos são indicados para adsorção de moléculas maiores, tais como o azul de metileno, que tem secção transversal de aproximadamente 0,8 nm. A molécula de azul de metileno pode ser adsorvida também em microporos grandes (0,8-2,0 nm) (NUNES; GUERREIRO, 2011).

Os CAs macroporosos são utilizados, geralmente, para transporte de moléculas e em aplicações em fases líquidas e são importantes por facilitar o acesso das moléculas do adsorvato para o interior da partícula (YAHYA et al., 2015).

O carvão ativado deve ser eficaz, quando possuir tamanho do poro apropriado para reter o adsorvato desejado, carga de superfície oposta à molécula de interesse, além de grande área superficial. Carvões ativados com poros menores ou maiores do que o tamanho da molécula de interesse, não manifestam boa capacidade de adsorção (LÁSZLO, 2005).

Os grupos superficiais presentes no CA podem ser de natureza ácida ou básica e determinam o caráter ácido-base do adsorvente. Eles aparecem como grupos funcionais orgânicos tais como, ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, carbonilas, aldeídos, éteres, aminas, nitrocompostos e fosfatos. Os principais grupos ácidos são carboxílicos (-COOH), lactônicos (-C=O) e hidroxilas (-OH), enquanto que os grupos básicos podem ser cromoeno, piranos, éter e carbonilas (FERINO-PÉREZ et al., 2019), como pode-se observar na Figura 4.

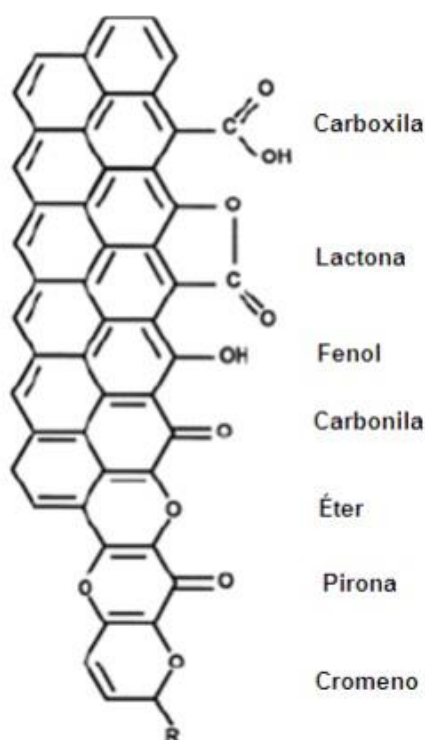


Figura 4 - Principais funções orgânicas oxigenadas presentes na superfície dos CAs (NUNES, 2009).

Sendo assim, os grupos ácidos da superfície do carvão ativado, em solução, tendem a doar prótons para as moléculas de água, e a superfície se torna carregada negativamente, reduzindo o pH da solução, tornando-a ácida. Entretanto, os grupos básicos tendem a adsorver os prótons das moléculas de água tornando-os carregados positivamente, aumentando o pH e resultando em solução básica (SHAFEEYAN, et al., 2010).

A carga elétrica dos grupos da superfície do CA influencia também no processo e pode aumentar ou impedir a adsorção das moléculas alvo. Se o adsorvato tiver a mesma carga eletrostática que a da superfície do carvão, ocorrerá repulsão, dificultando dessa forma o processo de adsorção. Entretanto, a adsorção de tais moléculas será realçada se a superfície do carvão ativado e o adsorvato possuírem cargas opostas. Assim, o comportamento de adsorção do carvão ativado não pode ser interpretado considerando somente a área superficial específica. Os CAs que têm valores de áreas superficiais semelhantes, mas preparados por métodos diferentes de ativação, possuem diferentes características e capacidades de adsorção (SOTO et al., 2011).

Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido baseia-se na quantidade de adsorvato necessária para recobrir a superfície do mesmo. Quando por exemplo, o carvão ativado é exposto a um gás ou vapor em sistema fechado, em temperatura constante, ele adsorve o gás, ocorrendo aumento de sua massa e decréscimo da pressão do gás. Dessa forma, a partir das isotermas, a quantidade de gás adsorvida pelo carvão ativado, pode ser estimada (TEIXEIRA et al., 2001).

O método mais utilizado para determinar a área superficial de um sólido poroso é por meio da equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET), criado em 1938, que relaciona valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. O modelo admite a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra (MARCKMANN, 2016). Para a determinação do tamanho e volume dos poros, um dos métodos utilizados é por meio da equação de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (ZHANG; SCHERER, 2019).

3.4.2. Processo de adsorção do CA

A adsorção é o fenômeno de superfície caracterizado pelo aumento da concentração de determinado constituinte em uma interface formada por duas fases imiscíveis. Os gases ou líquidos a serem adsorvidos sobre uma fase sólida, são chamados de adsorvatos, e o sólido de adsorvente (MUCCIACITO, 2006).

A adsorção é um dos processos mais utilizados para purificação de soluções, gases, remoção de cor, odor e impurezas. A capacidade de adsorção do carvão ativado é determinada principalmente por sua área superficial específica, por sua estrutura porosa interna e pela presença de grupos funcionais sobre a superfície. Além disso, as propriedades adsorptivas do carvão ativado dependem dos precursores naturais, do tipo de ativação e das condições de processamento tais como, tempo de contato, temperatura, pH e agitação (TOLEDO et al., 2011).

A adsorção pode ocorrer tanto por mecanismos físicos ou químicos. A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas e a superfície do sólido são maiores (Van der Waals) do que as forças de atração entre as próprias moléculas. Elas aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido depois de determinado tempo. É um fenômeno reversível, e nesse tipo de adsorção, nenhuma ligação é formada ou rompida. Na adsorção química, ou quimiossorção, há o envolvimento de interações químicas (normalmente ligações covalentes) entre o adsorvato e o sólido adsorvente, devido à transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido. Além

disso, na adsorção física pode formar camadas sobrepostas, enquanto na adsorção química, forma-se apenas uma camada (GUO e ROCKSTRAW, 2007).

Para avaliar a capacidade de diferentes carvões ativados em adsorver determinada molécula, faz-se necessário o estudo do processo de adsorção. As isotermas de adsorção e a cinética de adsorção são modelos matemáticos utilizados para essa avaliação, pois permitem conhecer a quantidade adsorvida e o tempo necessário até atingir o equilíbrio (EGBOSIUBA et al., 2019).

3.4.3. Isotermas de adsorção

A capacidade de adsorção de qualquer material pode ser avaliada quantitativamente por meio de isotermas, as quais mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração do composto (adsorvato) acumulada nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. Assim, as isotermas podem ser representadas por expressões matemáticas que relacionam a quantidade adsorvida em função da pressão ou da concentração, à dada temperatura, e as equações mais utilizadas são as de Langmuir e Freundlich (THINAKARAN et al., 2008).

A isoterma de Langmuir foi proposta para descrever a adsorção em sólidos e considera a formação de uma monocamada de adsorvato sobre a superfície do sólido adsorvente. O modelo sugere que o processo de adsorção ocorre em sítios localizados, sem nenhuma interação entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente possui superfície com sítios idênticos e energeticamente equivalentes. A isoterma de Langmuir é expressa pela Equação 1 (SALLEH et al., 2011):

$$Q_{eq} = \frac{q_0 \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (1)$$

onde: C_{eq} é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg.L^{-1}); Q_{eq} é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}); b é a constante de afinidade de Langmuir; q_0 é a capacidade de saturação da superfície em monocamada (mg.g^{-1}).

A isoterma de Herbert Max Finley Freundlich baseia-se no modelo empírico que considera a adsorção em várias camadas sobre superfícies heterogêneas, no qual os sítios de adsorção não são iguais. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce

algoritmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, que pode ser expressa pela Equação 2 (FRANCO et al., 2018):

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

onde: C_{eq} (mg.L^{-1}) e Q_{eq} (mg.g^{-1}) são a concentração do adsorvato na fase líquida e sólida, respectivamente, e K_F e n , os coeficientes de Freundlich.

Os valores de q_0 e K_F permitem avaliar a capacidade de adsorção, mostrando a capacidade do carvão ativado em reter determinado soluto, o que possibilita a estimativa da extensão de seu movimento na fase líquida. Estes coeficientes podem ser entendidos como medida da distribuição de equilíbrio entre a fase sólida e a líquida, e quanto maior a capacidade adsorptiva do material, maior serão os valores de q_0 e K_F para os respectivos modelos de Langmuir e Freundlich (BORGES et al., 2016).

3.4.4. Cinética de adsorção

A velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente, descreve a cinética de adsorção. Essa velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade e etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). Nos estágios iniciais da adsorção, grande número de sítios ativos de CA estão desocupados, resultando em adsorção mais rápida, e com o decorrer do tempo, a competição pelos sítios ativos se torna maior, ocasionando adsorção mais lenta (ISLAM et al., 2015).

Os parâmetros cinéticos são utilizados para determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção, além da quantidade adsorvida. Os modelos pseudo-primeira (Largegren) e pseudo-segunda ordem são os modelos cinéticos empregados com maior frequência para avaliar o mecanismo controlador do processo de adsorção. São amplamente utilizados em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e está baseada na capacidade de adsorção do sólido (SINGH; KUMAR, 2016).

A cinética simples de adsorção baseia-se no modelo de pseudo-primeira ordem (modelo de Largegren), e é dada pela equação 3 (EL BOUNDATI et al., 2019):

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

onde: q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida em qualquer tempo t (mg.g^{-1}); q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}); k_1 é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$); t é o tempo de contato (min) entre o adsorvente e o adsorvato.

Integrando e reordenando a equação 3, o modelo pseudo-primeira ordem pode ser expresso pela equação 4 (EL BOUNDATI et al, 2019):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

A cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem baseia-se na equação 5 abaixo (NCIBI et al., 2008):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

onde: k_2 é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (mg.g^{-1}).

Integrando e reordenando a equação 5, o modelo pseudo-segunda ordem pode ser expresso pela equação 6 (NCIBI et al., 2008):

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot q_e^2} \quad (6)$$

Diferentes análises podem ser utilizadas para avaliação da qualidade do carvão ativado, e dessa forma, faz-se necessário saber não apenas a composição química e a quantidade adsorvida da molécula alvo, mas também em quanto tempo ocorre essa adsorção até se atingir o equilíbrio.

Existe grande variedade de compostos (poluentes) que são utilizados como alvo dos carvões ativados para a controle de qualidade da água, como por exemplos os corantes, compostos fenólicos, metais pesados, dentre outros.

3.5. Aplicações do carvão ativado para remoção de poluentes

As aplicações de corantes naturais e sintéticos são comuns em alimentos, produtos farmacêuticos, tecidos, plásticos, papéis, couro, dentre outros. Os efluentes de águas residuais das indústrias destes produtos, podem conter grandes quantidades destes corantes, que são tóxicos para muitas plantas e animais aquáticos (BASERI et al., 2012).

O azul de metileno é um corante básico catiônico, e tem sido muito utilizado como molécula modelo em estudos de aplicação de adsorventes como indicativo da capacidade de adsorção. É um composto facilmente monitorado, tendo absorção na faixa da região do UV-visível ($\lambda = 665\text{nm}$), de difícil degradação e é adsorvido por sólidos que possuem mesoporos ou microporos grandes (SOUZA et al., 2007).

Nos estudos de Tseng et al., (2003), produziram carvões ativados a partir de madeira de *Pinus sp.*, utilizando vapor d'água e submetidos à temperatura de 900 °C. Os CAs foram utilizados para a remoção dos corantes azul de metileno, azul de astra e azul de telon. Os resultados mostraram que os adsorventes foram eficientes e houve relação com a área superficial e volume de poros, indicando maior adsorção dos corantes em maiores áreas superficiais e volume total de poros.

Segundo Malik (2004), a serragem da madeira de mogno foi utilizada para produção de carvão ativado com vapor d'água, à 800 °C durante 1 hora. Observou-se eficiência do CA na remoção de corantes de efluentes têxteis, os quais tiveram obtiveram boa capacidade de adsorção, atingindo equilíbrio em 120 minutos de reação.

Os metais pesados não são biodegradáveis, possuem alta toxicidade e carcinogenicidade. Ao contrário da solução aquosa de poluentes orgânicos, os metais não se degradam em produtos finais inofensivos, somente alguns íons metálicos são oxidados. Conseqüentemente, a eliminação de metais tóxicos no meio ambiente é um dos problemas ambientais de grande desafio (AL-GHOUTI et al., 2010).

O carvão ativado derivado da madeira tem sido explorado também como adsorventes de diferentes íons metálicos presentes nos corpos d'água e apontam boa capacidade de adsorção (IHSANULLAH et al., 2016).

Silva et al., (2010) utilizaram madeira de *Eucalyptus sp.* como precursor para produção de carvão ativado com ácido sulfúrico, vapor d'água e dissulfureto de carbono. Nesse estudo foi notório o sucesso do CA com ácido sulfúrico, na adsorção de Hg^{2+} em solução aquosa, devido a sua maior área superficial, e química de superfície favorável quando comparado aos demais.

Segundo Mohan et al., (2007) a casca de madeira de carvalho e de *Pinus* sp. foram convertidas em carvões ativados e aplicados em solução aquosa para adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} . Neste estudo, observaram-se que a adsorção do CA da casca madeira de carvalho foi mais eficiente para remoção de chumbo e cádmio, devido ao maior volume de poros e maior área superficial. Além disso, o maior teor de cálcio nesse tipo de precursor, favoreceu a adsorção por meio da troca iônica com os metais.

O fenol e os compostos fenólicos são também estudados com frequência, e são considerados importantes contaminantes de efluentes líquidos, gerados por atividades industriais, como indústrias petroquímicas, refinarias de óleos, e produção de plásticos. Compostos fenólicos, mesmo em baixas concentrações, conferem gosto e odor desagradável e têm alta toxicidade. Em contato com o cloro, produzem clorofenóis ou policlorofenóis, que são carcinogênicos (LUTKE et al., 2019). O fenol serve como molécula modelo para adsorção de compostos aromáticos polares pequenos, e são adsorvidos em sólidos que possuem microporos (SELLAOUI et al., 2019).

A serragem da madeira de *Tectona grandis* foi utilizada para produção de carvão ativado com a finalidade de remoção do fenol em soluções aquosas. O CA foi preparado utilizando cloreto de zinco em diferentes proporções, tempo e temperaturas de ativação (MOHANTY et al., 2005). Os resultados mostraram boa capacidade de remoção do fenol das soluções, alta taxa de adsorção na fase inicial e atingindo equilíbrio em 300 minutos. Concluíram também que menores tempos e temperatura de ativação, geraram CAs com maiores áreas superficial e volume total de poros, devido à menor volatilização do reagente químico.

Os resíduos da madeira Sapelli (*Entandrophragma cylindricum*) foram utilizados para produção de carvão ativado e testados para remoção do fenol em solução aquosa. Os resíduos foram ativados quimicamente utilizando cloreto de zinco, cal, e cloreto de ferro em diferentes proporções, e submetidos ao micro-ondas, em diferentes tempos de ativação. Os carvões ativados removeram acima de 90% de uma mistura de compostos fenólicos, exibindo alta eficiência de remoção (THUE et al., 2016).

Na Tabela 1 estão resumidos algumas condições de produção de carvão ativado utilizando madeira como material precursor, para a adsorção de diversas moléculas.

Tabela 1 – Condições do processo de ativação de diferentes madeiras para produção de carvão ativado

Material precursor	Ativação Física	Ativação química	Temperatura (°C)	Tempo (min,horas)	Adsorvato	Referência
Madeira de <i>Acacia mangium</i>	N ₂ e CO ₂	H ₃ PO ₄ , ZnCl ₂ , KOH, CAO	500 °C	2 horas	Rodamina B e Azul de metileno	DANISH et al., 2018 a
Madeira de <i>Delonix regia</i> , <i>Leucaena leucocephala</i> , <i>Salix mucronata</i> e <i>Tipuana tipu</i>	–	KOH,	600 °C	2 horas	Oligotiofeno	ILNICKA et al., 2020
Resíduo de Eucalipto	–	H ₃ PO ₄	300, 400, 500 e 600 °C	3 horas	Azul de metileno	HAN et al., 2020
Madeira de <i>Eucalyptus camaldulensis</i>	–	H ₃ PO ₄ , KOH e ZnCl ₂	450, 500 e 900 °C	1 e 2 horas	CO ₂	HEIDARI et al., 2014
Serragem de <i>Tectona grandis</i>	CO ₂	–	600, 700 e 800 °C	–	Ácido 4-cloro-2- metilfenoxiacético	CANSADO et al., 2018
Resíduos de Olmo	–	KOH	800 °C	1 hora	Pb (II) e Cr (VI)	KHARRAZI et al., 2020
Madeira de Cedro	–	H ₂ SO ₄	700, 800 e 900 °C	2 e 4 horas	para- nitrofenol	CUERDA- CORREA et al., 2006
Resíduos de painéis MDF e PB	CO ₂	–	800 °C	–	Fenol, p-nitrofenol e vermelho neutro	GOMES et al., 2016
Serragem de MDF	–	H ₃ PO ₄ , KCl, FeCl ₂ , FeSO ₄	350, 550 e 700 °C	10, 20, 30 e 40 min	Levafix Brilliant - Red Dye E-4BA	GRAN et al., 2004

Madeiras Sappan	–	H ₃ PO ₄	500, 550 e 600 °C	2 horas	Azul brilhante, vermelho ácido e azul ácido	DU et al., 2020
Madeira de Pistache	–	NH ₄ NO ₃	800 °C	0,5 a 3 horas	Hg (II)	SAJJADI et al., 2018
Casca de <i>Limonia acidissima</i>	–	H ₂ SO ₄	500 °C	3 horas	Cr (VI) e fluoreto	GAIKWAD e BALOMAJUMDER, 2018

4. Quitosana

A seleção do adsorvente deve ser baseada no conhecimento de sua natureza físico-química e nas propriedades do adsorvato. Além do carvão ativado, os biopolímeros são competitivo para adsorção de poluentes, como corantes em solução aquosa e metais pesados. O uso de polímeros naturais para aplicações diversificadas têm sido de vital importância para os avanços das ciências e apresentam várias vantagens como ser de fácil obtenção, ser biocompatível e biodegradável (ZANG et., 2019).

A quitosana é um copolímero formado por unidades repetidas de 2-amino-2-desoxi-d-glucopiranosose e unidades residual de 2-acetamido-2-desoxi-d-glucopiranosose (Figura 5). A quitosana é obtida a partir da hidrólise alcalina (desacetilação) da quitina, a qual é encontrada naturalmente em paredes celulares de fungos, e em carapaças de crustáceos. A quitosana possui grupos funcionais acessíveis, como amina (NH) e hidroxila primária e secundária (OH), que podem adquirir cargas e favorecer a capacidade de interação com outras moléculas. Além disso, pode ser quimicamente modificado sem alterar seu grau de polimerização (MOURYA e INAMDAR, 2008).

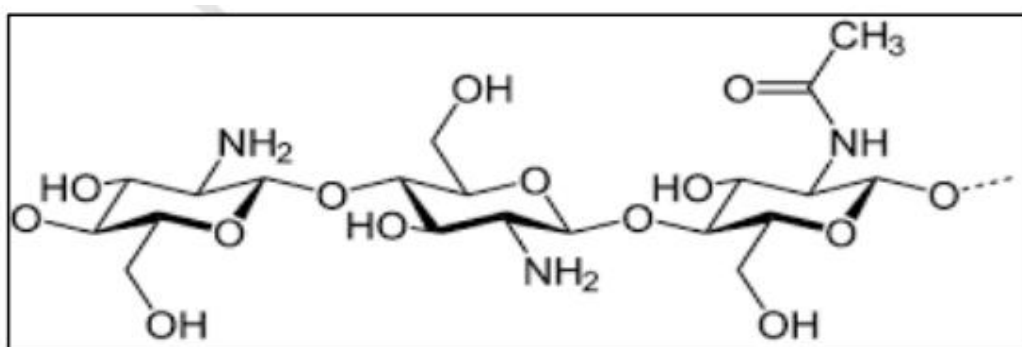


Figura 5 – Estrutura química da quitosana (NEGM et al., 2020)

A utilização de quitosana em pó possui desvantagens como solubilidade em meio ácido que inviabiliza o processo de reciclagem, e baixa área superficial interna que limita o acesso aos sítios de adsorção (grupos amina), diminuindo assim a capacidade máxima e a velocidade do processo de adsorção. Esses problemas são minimizados realizando modificações químicas na estrutura do biopolímero em formato de filmes ou esperas e com adição de substâncias que possam incrementar no desempenho da quitosana como material adsorvente (LUCENA et al., 2006).

O formato esférico ou filmes das partículas de quitosana resulta em aumento da área superficial, mantem as características de adsorção do biopolímero, impedem sua solubilização e facilitam a separação sólido / líquido após a adsorção. O formato em filmes da quitosana tem sido muito explorado para produção de embalagens, curativos e para adsorção e remoção de contaminantes do meio ambiente (ANDRADE et al., 2012; CARVALHO et al., 2019).

Diferentes tipos de materiais estão sendo aplicados para formar compósitos combinados com quitosana, que tenham um efeito sinérgico na adsorção, como polianilina, perlita, magnetita, resíduos de pneus, carvão ativado, entre outros. O carvão ativado (CA) possui as vantagens de ser um adsorvente eficaz na remoção de uma ampla variedade de poluentes orgânicos ou inorgânicos, devido sua elevada área superficial que permite fácil acesso aos reagentes e distribuição eficaz da molécula adsorvida. Além disso, possuem alta estabilidade química e resistência mecânica (DIMPE et al., 2018).

5. Considerações finais

Madeiras de diferentes espécies florestais podem ser utilizadas para produção de carvão ativado, visto que têm características químicas favoráveis, como alto teor de carbono e baixo teor de cinzas, além de serem eficientes para adsorver diversos poluentes orgânicos e inorgânicos.

Os resíduos de madeira de serraria e indústria moveleira, por exemplo, também têm tais características e potencial para produção de carvão ativado, além de estarem disponíveis em grande quantidade e baixo custo. A conversão dos resíduos de madeira em carvão ativado pode contribuir com uma estratégia global de minimização de rejeitos sólidos e consequentemente da poluição ambiental.

O sucesso da adsorção dos CAs depende de diversos fatores, como as características químicas do material precursor, do processo de ativação, das características do carvão ativado produzido e do adsorvato. E assim serão direcionados a uma aplicação específica, de acordo com o tamanho dos poros.

Estudos relacionados à produção de carvão ativado a partir da biomassa florestal, não devem limitar-se apenas à laboratórios, mas abranger também em escala piloto e industrial. Além disso, estudos de viabilidade econômica também devem ser exploradas, com intuito de aprimorar o processo de produção e a escolha do precursor.

6. Referências

ABECHI, S. E.; GIMBA, C. E.; UZAIRU, A.; DALLATU, Y. A. Preparation and characterization of activated carbon from palm kernel shell by chemical activation, **Research Journal of Chemical Sciences**, v. 3, n. 7, p. 54 - 61, 2013.

AGUILAR, M. I.; SÁEZ, J.; LLORÉNS, M.; SOLER, A.; ORTUÑO, J. F. Nutrient removal and sludge production in the coagulation–flocculation process, **Water Research**, v. 36, v. 11, p. 2910–9, 2002.

AHMAD, T.; RAFATULLAH, M.; GHAZALI, A.; SULAIMAN, O.; DANISH, M.; HASHIM, R. The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review, **Environmental Science Pollution Research**, v.19, p. 1464–1484, 2012.

ANDRADE, S. M. B.; ROCHA, B. G.; BELERMINO, D. D.; GALVÃO, A. O. Preparação e caracterização de membranas de quitosana de camarões (*Litopenaeus Vannamei*) e caranguejos (*Ucides Cordatus*). **Revista de biologia, farmácia e manejo agrícola**, p.102-111, 2012.

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

AL-GHOUTI, M. A.; LI, J.; SALAMH, Y.; AL-LAQTAH, N.; WALKER, G.; AHMAD, M. N. M. Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent, **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 510-520, 2010.

BASERI, J. R.; PALANISAMY, P. N.; SIVAKUMAR P. Preparation and characterization of activated carbon from *Thevetia peruviana* for the removal of dyes from textile waste water, **Advances Applied Science Research**, v. 3, n. 1, p. 377–383, 2012.

BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, **Chemical Engineer Journal**, v. 219, p. 499–511, 2013.

BORGES, W. M. S.; ARANTES, A. C. C.; CASTRO, G. M. M.; BIANCHI, M. L.; NOBRE, J. R. C.; RESENDE, E. C.; CASTRO, J. P.; GUERREIRO, M.C. Produção, caracterização e avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados em forma de briquete, **Revista Matéria**, v.21, n.4, p. 930 – 942, 2016.

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

CANSADO, I. P. P.; BELO, C. R.; MOURÃO, P. A. M. Valorisation of Tectona Grandis tree sawdust through the production of high activated carbon for environment applications, **Bioresource Technology**, v. 249, p. 328-333, 2018.

CARVALHO, M. A. C.; PERES, W. M.; ROQUE, C. G.; YAMASHITA, O. M.; KOGA, P. S. Compostos orgânicos no plantio do cupuaçuzeiro e do açaizeiro na Amazônia. **Revista de Ciências Agro-Ambientais**, Alta Floresta, v.10, n.1, p.1-8, 2012.

CARVALHO, V. L.; GONÇALVES, J. O.; SILVA, A.; CADAVAL JUNIOR, T. R.; PINTO, L. A. A.; LOPES, T. J. Separation of anthocyanins extracted from red cabbage by adsorption onto chitosan films, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, p. 905 – 911, 2019.

CASSILHA, A. C.; PODLASEK, C. L.; CASAGRANDE JUNIOR, E. F.; SILVA, M. C.; MENGATTO, S. N. F. Indústria moveleira e resíduos sólidos: considerações para o equilíbrio ambiental, **Revista Educação & Tecnologia**, p. 1-22, 2003.

CHICHORRO, J. F.; BATISTA, T. R. Aproveitamento de resíduos de pequenos empreendimentos madeireiros em Jerônimo Monteiro – ES, **Nativa**, v. 5, n. 1, p. 66 – 72, 2017.

COSTA, L. C. M. Produção e modificação de carvões ativados para aplicações ambientais. Tese doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 2007.

CUERDA-CORREA, E. M.; DIAZ-DIEZ, M. A.; MARCIAS-GARCIA, A.; GANAN-GOMEZ, J. Preparation of activated carbons previously treated with sulfuric acid. A study of their adsorption capacity in solution, **Ciência de Superfícies Aplicada**, v. 252, Edição 17 , p. 6042-6045, 2006.

DANISH, M.; AHMAD, T.; HASHIM, R.; SAID, N.; AKHTAR, M. N.; MOHAMAD-SALEH, J.; SULAIMAN, O. Comparison of surface properties of wood biomass activated carbons and their application against rhodamine B and methylene blue dye, **Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 1-13, 2018 a.

DANISH, M.; AHMAD, T.; A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 87, p. 1–21, 2018 b.

DIMPE, K. M.; MPUPA, A.; NOMNGONGO, P. N. Microwave assisted solid phase extraction for separation preconcentration sulfamethoxazole in wastewater using tyre based activated carbon as solid phase material prior to spectrophotometric determination, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** , v. 188, p. 341 - 348, 2018.

DU, H.; CHENG, J.; WANG, M.; TIAN, M.; YANG, X.; WANG, Q. Red dye extracted sappan wood waste derived activated carbons characterization and dye adsorption properties, **Diamond & Related Materials**, v. 102, 2020.

EGBOSIUBA, T. C.; ABDULKAREEM, A. S.; KOVO, A. S.; AFOLABI, E. A.; TIJANI, J. O.; AUTA, M.; ROOS, W. D. Ultrasonic Enhanced Adsorption of Methylene Blue onto the Optimized Surface Area of Activated Carbon: Adsorption Isotherm, Kinetics and Thermodynamics, **Chemical Engineering Research and Design**, Available online 19, 2019.

EL BOUNDATI, Y.; ZIAT, K.; NAJI, A.; SAIDI, M. Generalized fractal-like adsorption kinetic models: Application to adsorption of copper on Argan nut shell, **Journal of Molecular Liquids**, v. 276, p. 15–26, 2019.

ELLO SUSTENTÁVEL (Org.). **União pela Vida**. Disponível em: <<http://www.ellosustentavel.com.br/produtos/carvao-ativado>>. Acesso em: 11 de jun de 2018.

FARAGE, R. M. P.; REZENDE, A. A. P.; SILVA, C. M.; NUNES, W. G.; CARNEIRO, A. C. O.; VIEIRA, D. B.; RODRIGUES, C. L. S. Avaliação do potencial de aproveitamento energético dos resíduos de madeira e derivados gerados em fábricas do polo moveleiro de ubá – MG, **Ciência Florestal**, v. 23, n. 1, p. 203-212, 2013.

FRANCO, M. A. E.; CARVALHO, C. B.; BONETTO, M. M.; SOARES, R. P.; FÉRIS, L. A. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling, **Journal of Cleaner Production**, v. 181, p. 145 – 154, 2018.

FERINO-PÉREZ, A.; GAMBOA-CARBALLO, J. J.; CAMPOS, L. C.; JÁUREGUI-HAZA, U. Explaining the interactions between metaldehyde and acidic surface groups of activated carbon under different pH conditions, **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 90, p. 94-103, 2019.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, Leipzig, v. 57, p. 385-470, 1906.

GAIKWAD, M. S.; BALOMAJUMDER, C. Removal of Cr(VI) and fluoride by membrane capacitive deionization with nanoporous and microporous *Limonia acidissima* (wood apple) shell activated carbon electrode, **Separation and Purification Technology**, v.195, p. 305-313, 2018.

GLOBE NEWSWIRE, Global Gas Phase Filtration Market - Competition Forecast & Opportunities, 2014-2024, **Energias Market Research**, 2019. Acesso em: <<https://www.reportlinker.com/p05264929/Global-Gas-Phase-Filtration-Market-Competition-Forecast-Opportunities.html>>

GOMES, J. A. F. L.; AZARUJA, B. A.; MOURÃO, P. A. M. From MDF and PB wastes to adsorbents for the removal of pollutants, **Applied Surface Science**, v.380, p. 119 – 126, 2016.

GORGULHO, H. F.; MESQUITA, J. P. GONÇALVES, F. ; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**, v. 26, n. 12, p. 1544-1555, 2008.

GRAN, Q.; ALLEN, S. J.; MATTHEWS, R. Activation of waste MDF sawdust charcoal and its reactivedy adsorption characteristics, **Waste Management**, v. 24, p. 841–848, 2004

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A., Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation, **Microporous and Mesoporous Materials**, 100: 12, 2007.

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

HAN, Q.; WANG, J.; GOODMAN, B. A.; XIE, J.; LIU, Z. High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue, **Powder Technology**, v. 366, p. 239-248, 2020.

HEIDARI, A.; YOUNESI, H.; RASHIDI, A.; GHOREYSHI, A. Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from *Eucalyptus camaldulensis* wood: Effect of chemical activation, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 579-588, 2014.

HUI, T. S.; ZAINI, M. A. A. Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary, **Carbon Letters**, v. 16, n. 4, p. 275-280, 2015.

IHSANULLAH.; ABBAS, A.; AL-AMER, A. M.; LAOUI, T.; ALMARRI, M. J.; NASSER, M.S.; KHRAISHEH, M.; ATIEH, M. A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications, **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 141 – 161, 2016.

ILNICKA, A.; KAMEDULSKI, P.; ALY, H. M.; LUKASZEWICZ, J. P. Manufacture of activated carbons using Egyptian wood resources and its application in oligothiophene dye adsorption, **Arabian Journal of Chemistry**, 2020.

Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ), Setor brasileiro, Árvores Plantadas, disponível em: <https://www.iba.org/arvores-plantadas>, acesso: jan. de 2020.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Compendium of chemical terminology**: gold book. Zurich, 1994.

ISLAM, M. A.; BENHOURIA, A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taiwan, v. 52, p. 57-64, 2015.

KHARRAZI, S. M.; MIRGHAFARI, N.; DASTGER, M. M.; SOLEIMANI, M. A novel post-modification of powdered activated carbon prepared from lignocellulosic waste through thermal tension treatment to enhance the porosity and heavy metals adsorption, **Powder Technology**, v. 366, p. 358-368, 2020.

KLOSE, W.; RINCON, S. Adsorption and reaction of NO on activated carbon in the presence of oxygen and water vapour, **Fuel**, v. 86, p. 203–209, 2007.

KOCH, M. R.; KONRAD, O.; ETHUR, E. M.; KONRAD, A. C.; LUMI, M.; ZORZI, L.; Gestão de Resíduos Sólidos de uma Empresa de Aglomerados - um Olhar para Sustentabilidade, **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 31, p. 54 – 65, 2014

KUMAR, S.; GURIA, C.; MANDAL, A. Synthesis, characterization and performance studies of polysulfone/bentonite nanoparticles mixed-matrix ultra-filtration membranes using oil field produced water, **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 145–158, 2015.

LATA S.; SAMADDER, S. R. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: a review. **Journal Environ Manag**, v. 166, p. 387–406. 2016.

LÁSZLÓ, K. Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 265, n. 1/3, p. 32-39, 2005.

LUCENA, G. L.; SILVA, A. G. HONÓRIO, L. M. C.; SANTOS, V. D. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida, **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 8, n.1, 2013.

LUTKE, S. F.; IGANSI, A. V.; PEGORARO, L.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL JR, T. R. S. Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, 2019.

MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics, **Journal Hazard Mater**, v. 113, n. 1, p. 81–88, 2004.

MARCKMANN, K. Uso de carvão ativado proveniente da cinza de casca de arroz em tratamento de água e de efluentes, dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 71p, 2016.

MARKETSANDMARKETS, Top Market reports, Activated Carbon Market, disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/activated-carbon-362.html>, acesso: Abril, 2020.

MARTÍNEZ DE YUSO, A.; RUBIO, B.; IZQUIERDO, M. T. Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbon, **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 74 – 80, 2014.

MATILAINEN, A, SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, **Chemosphere**, v. 80, n. 4, p. 351–365, 2010.

MENÉNDEZ-DIAZ, J. A.; MARTIN-GULLÓN, L. Types of carbon adsorbents and their production, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, T.J. Bandosz editor, 2006.

MENYA, E.; OLUPOT, P. W.; STORZ, H.; LUBWANA, M.; KIROS, Y. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 129, January 2018, p. 271-296, 2018.

MOHANTY, K.; DAS, D.; BISWAS, M. N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation, **Chemical Engineering Journal**, v. 115, n. 1–2, p. 121–131, 2005.

MOHAN, D.; PITTMAN JR, C.; BRICKA, M.; SMITH, F.; YANCEY, B.; MOHAMMAD, J.; STEELE, P. H.; FRANCO, M. F. A.; SERRANO, V. G.; GONG, H. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 310, p. 57-73, 2007.

MORDOR INTELLIGENCE, South America Activated Carbon Market - Segmented by Product Type, Application, and Geography - Growth, Trends, and Forecast (2018 - 2023), 2019.

MORENO, A. I.; FONT, R.; CONESA, J. A. Combustion of furniture wood waste and solid wood: Kinetic study and evolution of pollutants, **Fuel**, v.192:169 – 177, 2017.

MOURYA, V. K.; INAMDAR, N. N. Chitosan -modifications and applications: Opportunities galore, **Reactive & Functional Polymers**. v. 68, p. 1013 -1051, 2008.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. Revista e portal meio filtrante. São Paulo. Edição 22. Ano V, 2006.

NASRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLÀS, J. Production of micro and mesopores activated carbon from paper mill sludge: (I) effect of zinc chloride activation. **Carbon**, Elmsford, v. 38, n. 4, p. 1905-1915, 2000.

NCIBI, M. C.; MAHJOUR, B.; SEFFEN, M. Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dyes onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modeling analysis, **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5582-5589, 2008.

NEGM, N. A.; HEFNI, H. H. H.; ABD-ELAAL, A. A.; BADR, E. A.; KANA, M. T. H. A. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, p. 681-702, 2020.

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.

NUNES, D. L. PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TORTA PRENSADA DE *Raphanus sativus* L. E UTILIZAÇÃO PARA CLARIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES, dissertação de mestrado, Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, 117p, 2009.

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

OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. C. O.; PEREIRA, B. L. C.; VITAL, B. R.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F.; DAMÁSIO, R. A. P.; Otimização da produção do carvão

vegetal por meio do controle de temperaturas de carbonização, **Revista Árvore**, v. 37, n. 3, p. 557 – 566, 2013.

PATIL, B. S.; KULKARNI, K. S. Development of high surface area activated carbon from waste material, **International Journal of Advanced Engineering Research and Studies**, v. 1, n. 2, p. 109-113, 2012.

PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; NEVES, T. A. VIEIRA, C. M. M. Canonical correlation analysis between characteristics of *Eucalyptus* wood and charcoal, **Scientia florestalis**, v. 40, n. 95, p. 317 – 326, 2012.

QUIJANO, G.; ARCILA, J. S.; BUITRÓN, G. Microalgal-bacterial aggregates: applications and perspectives for wastewater treatment, **Biotechnology Advances**, v. 35, n. 6, p. 772–781, 2017.

SAJJAD, S.; MOHAMMADZADEH, A.; TRAN, H. N.; ANASTROPOULOS, I.; DOTTO, G. L.; LOPCIC, Z. R.; SIVAMANI, S.; RAHMANI-SANI, A.; IVANETS, A.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. Efficient mercury removal from wastewater by pistachio wood wastes derived activated carbon prepared by chemical activation using a novel activating agent, **Journal of Environmental Management**, v. 223, p. 1001 – 1009, 2018.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, Amsterdam, v. 280, n. 1/3, p. 1-13, 2011.

SELLAOUI, L.; KEHILI, M.; LIMA, E. C.; THUE, P. S.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; LAMINE, A. B.; DOTTO, G. L.; ERTO, A. Adsorption of phenol on microwave-assisted activated carbons: Modelling and interpretation, **Journal of Molecular Liquids**, v. 274, n. 15, p. 309-314, 2019.

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

SHEN, R.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicelluloses, **Carbohydrate polymers**, v. 82, p. 39-45, 2010.

SILVA, A. F.; FIGUEIREDO, C. F. Reaproveitamento de resíduos de MDF da indústria moveleira, **Design e Tecnologia**, v. 2, p. 77 – 87, 2010.

SILVA, H. S.; RUIZ, S. V.; GRANADOS, D. L.; SANTÁNGELO, J. M. Adsorption of mercury (II) from liquid solutions using modified activated carbons, **Materials Research**, v. 13, n. 2, p. 129–134, 2010.

SINGH, V. K.; KUMAR, E. A. Comparative Studies on CO₂ Adsorption Kinetics by Solid Adsorbents, **Energy Procedia**, v. 90, p. 316 – 325, 2016.

SOTO, M. L.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review, **Journal of Food Engineering**, v. 105, p.1-27, 2011.

SOUZA, W. F.; GUIMARAES, I. R.; OLIVEIRA, L. C. A. GUERREIRO, M. C.; GUAREIRO, A. L. N.; CARVALHO, K. T. G. Natural and H₂-reduced limonite of organic oxidation by a Fenton-like system: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, v. 278, n.1-2, p. 145-151, 2007.

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

THINAKARAN, N.; PANNEERSELVAM, P.; BASKARALINGAM, P.; ELANGO, D.; SIVENASAN, S. Equilibrium and kinetic studies on the removal of acid red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells, **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 142 – 150, 2008.

THUE, P. S.; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E.; SIELIECHI, J. M.; MACHADO, F. M.; DOTTO, G. L.; VAGHETTI, J. C. P.; DIAS, S. L. P. Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution, **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 1067-1080, 2016.

TOLEDO, T. V.; BELATO, C. R.; ROSARIO, R. H.; MARQUES NETO, J. O. Adsorção de Arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita:óxido de ferro, **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 561-567, 2011.

TSENG, R. L, WU, F. C, JUANG, R. S. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons, **Carbon**, v. 41, n.3, p. 487–495, 2003.

WAKIZAKA, H.; MIYAKE, H.; KAWAHARA, Y. Utilization of beer lees waste for the production of activated carbons: The influence of protein fractions on the activation reaction and surface properties, **Sustainable Materials and Technologies**, v. 8, p. 1-4, 2016.

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

ZAINI, M. A. A.; KAMARUDDIN, M. J. Critical issues in microwave-assisted activated carbon preparation, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 238- 241, 2013.

ZHAN, H.; ZHUANG, X.; SONG, Y.; LIU, J.; LI, S.; CHANG, G.; YIN, X.; WU, C.; WANG, X. A review on evolution of nitrogen-containing species during selective pyrolysis of waste wood-based panels, **Fuel**, v. 253, p. 1214 – 1228, 2019.

ZHANG, G.; JI, S.; XI, B. Feasibility study of treatment of amoxicillin wastewater with a combination of extraction, Fenton oxidation and reverse osmosis, **Desalination**, v. 196, n. 1, p. 32–42, 2006.

ZHANG, Z. SCHERER, G. W. Evaluation of drying methods by nitrogen adsorption. **Cement and Concrete Research**, v. 120, p. 13-26, 2019.

ZANG, L.; SELLAOUI, L.; FRANCO, D.; DOTTO, G. L.; BAJAHZAR, A.; BELMABROUK, H.; BONILA-PETRICIOLET, A.; OLIVEIRA, M. L. S.; LI, Z. Adsorption of dyes brilliant blue, sunset yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan: Analytical interpretation via multilayer statistical physics model, **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 12229 – 12259, 2019.

ZONG, R.; GU, J.; GAO, Z.; TU, D.; HU, C. Impacts of urea-formaldehyde resin residue on recycling and reconstitution of wood-based panels, **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 78, p.60 - 66, 2017.

Capítulo 2

APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE PAINEL COMPENSADO PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Resumo

Os tratamentos de gases e efluentes, estão em expansão, principalmente devido à grande preocupação e conscientização com o meio ambiente. O carvão ativado surge como material promissor para tratar gases e efluentes devido a sua estrutura porosa altamente desenvolvida e elevada área superficial, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas poluentes presentes tanto em fase líquida quanto gasosa. Diversos precursores podem ser utilizados para sua produção, incluindo resíduos de biomassa, devido a sua alta disponibilidade e baixo custo de obtenção. Desta forma, o objetivo do trabalho foi produzir e caracterizar carvões ativados em forma de grânulos, derivado de resíduo de painel compensado proveniente da indústria moveleira, por meio da ativação física, utilizando vapor d'água e CO₂. As temperaturas e os tempos utilizados no processo de ativação física foram de 600, 750, 900 °C e 1, 2 e 3 horas, respectivamente. Os CAs produzidos à 900 °C durante 2 e 3 horas tiveram eficiência de remoção de 68 e 84% do corante azul de metileno, respectivamente, em apenas 10 minutos de adsorção. O processo de ativação dos carvões utilizando vapor d'água e CO₂ foi eficaz e gerou produtos com área superficial de mais de 1000 m²/g. A temperatura e o tempo de ativação tiveram efeito significativo e influenciaram as características dos carvões ativados. A temperatura de 900 °C e tempo de 1 hora retrataram melhores resultados de ativação. O modelo Freundlich representou bem o banco de dados no estudo de adsorção, assim como o modelo de pseudo – segunda ordem no estudo de cinética.

Palavras-chave: Ativação física, azul de metileno, madeira de *Pinus* sp.

1. Introdução

Após a segunda guerra mundial, em meados do século XX, as relações entre a sociedade e o meio ambiente foram amplamente modificadas e passaram a ser foco de interesse internacional. A partir dessa época começaram a ser desenvolvidos estudos sobre as ações antrópicas e suas consequências, a fim da conscientização global sobre os impactos ambientais (BREHM et al., 2013).

O desenvolvimento de meios de tratamento de gases e efluentes, estão em expansão devido à grande preocupação e conscientização com o meio ambiente, e também pela demanda crescente por qualidade da água e do ar. Na última década, o consumo global de carvão ativado cresceu em média anual de 5,5% e a previsão é que continue a crescer nos próximos anos (WORLD ACTIVATED CARBON, 2014).

Carvão ativado (CA) é um material carbonáceo (cerca de 87 a 97 % de carbono) que possui pequena quantidade de diferentes átomos, principalmente oxigênio, ligados aos átomos de carbono. Tem estrutura porosa altamente desenvolvida e elevada área superficial, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto em fase líquida quanto gasosa (GORGULHO et al., 2008).

Existem dois métodos para a produção do carvão ativado: via ativação física e química. A ativação física consiste em dois estágios, sendo o primeiro, a carbonização ou pirólise do material, e o segundo a ativação, em que o material é submetido a temperaturas elevadas na presença de gases como vapor d'água, nitrogênio ou dióxido de carbono. No método de ativação química, o material é impregnado com agentes químicos como por exemplo, hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de zinco ($ZnCl_2$), ácido fosfórico (H_3PO_4), dentre outros, e posteriormente submetido à elevadas temperaturas (ZHANG, et al., 2014).

O processo físico possui vantagens como a menor geração de efluentes líquidos, visto que não há a etapa de lavagem do CA para remoção do excesso de reagentes, como no processo químico, consequentemente proporciona menor impacto ambiental, além de ser um processo menos oneroso (CONTRERAS et al., 2010).

A escolha do precursor para produzir o carvão ativado e o tipo de ativação (física ou química) possibilita a produção de carvões para diferentes aplicações, tais como, separação de gases, recuperação de solventes, filtros de água potável, tratamento de efluentes, dentre outros (NABAIS et al., 2011). Além disso, salienta-se que as variáveis de processo como temperatura, tempo de residência, proporção do agente químico usado, além do tipo de biomassa, influencia os custos finais do carvão ativado. Logo, visando maior competitividade do CA, as variáveis

do processo devem ser otimizadas, de modo a garantir a eficiência, qualidade e menor custo de produção (SANTANA et al., 2018).

A produção de carvão ativado pode ser à base de diversos precursores, tais como carvão mineral, turfa, madeira, casca de coco, dentre outros. A principal vantagem do carvão ativado derivado de fontes alternativas, em comparação com as não renováveis, reside na sua alta disponibilidade e baixo custo (AHMED et al., 2016).

Logo, a produção de carvão ativado a partir de resíduos da indústria moveleira podem ter efeitos econômicos e ambientais. O uso de material precursor de origem renovável para a produção de CA, como a biomassa florestal, pode apresentar características favoráveis e capacidade de adsorção tão boas quanto as fontes não renováveis (TAN et al., 2017).

2. Objetivo

O objetivo geral do trabalho foi produzir e caracterizar carvões ativados em forma de grânulos, derivado de resíduo de painel compensado proveniente da indústria moveleira, por meio da ativação física, utilizando vapor d'água e CO₂.

2.1. Objetivos específicos

- Avaliar o efeito do tempo e da temperatura de ativação na qualidade dos carvões ativados produzidos a partir de resíduo de painel compensado;
- Determinar a capacidade máxima de adsorção do corante azul de metileno dos CAs, aplicando do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich;
- Avaliar a cinética de adsorção do corante azul de metileno pelos CAs, aplicando os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, além de avaliar a eficiência de remoção.

3. Material e Métodos

3.1. Coleta e preparo do material precursor

Utilizou-se como material precursor, resíduo de painel compensado de madeira de *Pinus* sp., resultante de descarte da marcenaria do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, e proveniente do Polo Moveleiro de Ubá, localizado em Ubá-MG, Brasil. O material foi fragmentado em moinho martelo e utilizados em forma de grânulos

de 1 a 3 cm. Esse resíduo possui em sua composição adesivo de uréia-formaldeído e revestimento com tinta.

3.2. Caracterização do material precursor

3.2.1. Composição química

A composição química elementar (carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre) do material precursor foi determinada de acordo com a norma DIN EN 15104 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011a). O equipamento utilizado foi o Vario Micro Cube CHNS, Elementar®. O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma da ABNT NBR 8112 (ABNT, 1986). O teor de oxigênio foi determinado pelo somatório do carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e teor de cinzas decrescido de 100, conforme a norma DIN EN 15296 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011b).

Para determinação da composição química estrutural, as amostras do resíduo foram moídas e peneiradas, recolhendo-se a fração que passou na peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh (ASTM, 1982). A determinação do teor absolutamente seco foi realizada conforme a norma TAPPI 264 om-88 (TAPPI, 1998). Os teores de extrativos foram determinados de acordo com a norma TAPPI 204 om-88 (TAPPI, 1996), utilizando-se o método de determinação de extrativos totais, apenas substituindo o etanol/benzeno, pelo etanol/tolueno.

Os teores de lignina insolúvel foram determinados em duplicata pelo método Klason, modificado de acordo com o procedimento proposto por Gomide e Demuner (1986). A lignina solúvel foi determinada por espectrometria, conforme Goldschimid (1971), a partir da diluição do filtrado proveniente do procedimento para obtenção da lignina insolúvel. O teor de lignina total foi determinado por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel, e o teor de holoceluloses foi obtido pelo somatório dos teores de extrativos e lignina totais, subtraído de 100.

3.3. Produção do carvão vegetal

As carbonizações do resíduo de painel compensado foram realizadas em forno tipo mufla. O controle de aquecimento foi feito manualmente, com incremento de 50 °C a cada 30 minutos, o que corresponde a taxa de aquecimento média de 1,67 °C.min⁻¹. A temperatura inicial foi de 100 °C e temperatura final de 450 °C, permanecendo nesta última por um período de 60 minutos, sendo portanto, o tempo total de carbonização médio de 4,5 horas. A

carbonização do material obteve rendimento gravimétrico médio de 37%. Os gases condensáveis foram recuperados por meio de condensador tubular adaptado à porta da mufla.

3.4. Produção de carvões ativados (CAs)

Para ativação física do carvão vegetal utilizou-se vapor d'água produzido em autoclave, sob pressão de $1,5 \text{ kg. cm}^{-2}$ à 127 °C e CO_2 , com vazão de aproximadamente $5,3 \text{ g. min}^{-1}$ e 120 ml. min^{-1} , respectivamente. Uma massa de 115 g do material carbonizado foi submetida à ação dos gases no interior de um reator de aço inox, a qual foi inserido em um forno tipo mufla, conforme ilustrado na Figura 1. O gás e o vapor foram injetados por mangueira de silicone (2 cm de diâmetro) acopladas à uma tubulação (40 cm de comprimento) que atravessa a tampa do reator. A parte final dessa tubulação possui 6 perfurações (0,5 cm de diâmetro cada) que permitem a homogeneização dos gases com o material dentro do reator.

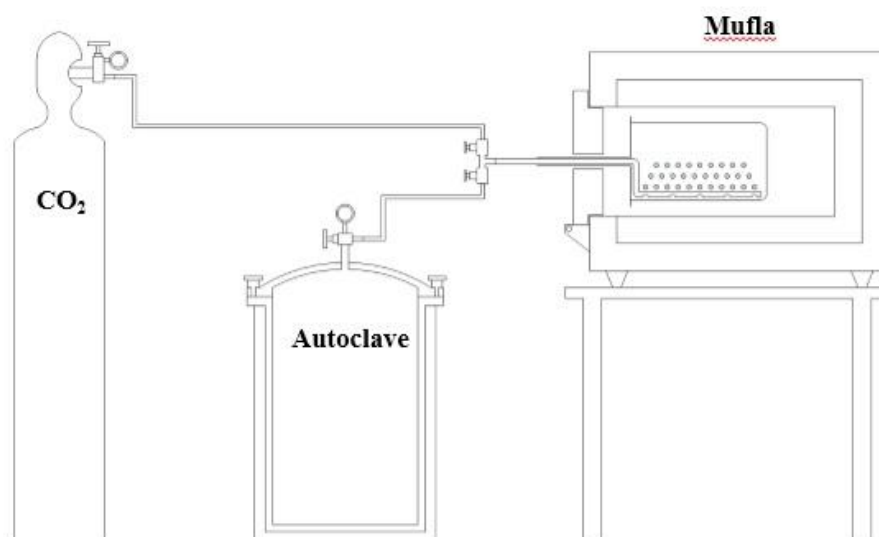


Figura 1 - Esquema do processo de ativação física.

As temperaturas e os tempos utilizados no processo de ativação física foram de 600, 750, 900 °C e 1, 2 e 3 horas, respectivamente, totalizando 9 tratamentos, e a testemunha, que representa o carvão vegetal sem ativação.

Na Figura 2 estão representadas as etapas do processo de produção do carvão ativado, onde o material precursor primeiro passa pela etapa de processamento e ajuste da granulometria desejada, seguido pelo processo de carbonização e por fim, a etapa de ativação.

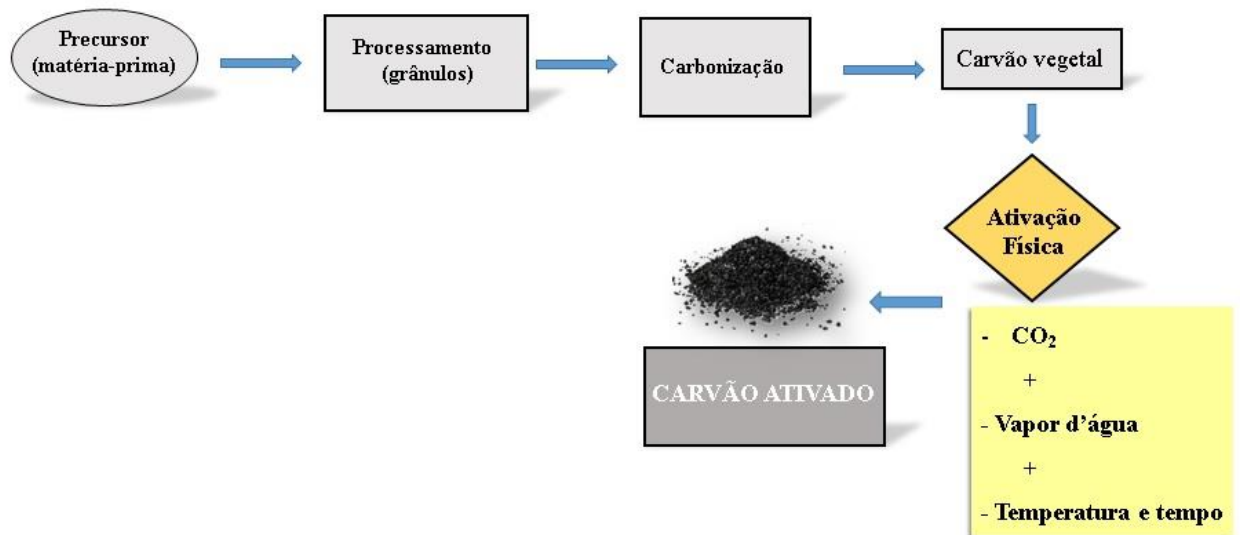


Figura 2 - Fluxograma do processo de produção do carvão ativado fisicamente.

3.5. Caracterização dos carvões ativados (CAs) e da testemunha

3.5.1. Rendimento gravimétrico

Os rendimentos gravimétricos dos carvões ativados foram calculados pela Equação 1:

$$Y (\%) = \frac{m}{m_0} * 100 \quad (1)$$

onde: Y é o rendimento em carvão ativado (%); m é a massa final (g) do carvão ativado e m_0 é a massa (g) do carvão vegetal.

3.5.2. Composição química

A composição química imediata, que corresponde aos teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, em base seca, foram determinados de acordo com a norma da ABNT NBR 8112 (ABNT, 1986), no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), do departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa.

A composição elementar (carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre) foi determinada de acordo com a norma DIN EN 15104 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011a). O equipamento utilizado foi o Vario Micro Cube CHNS, Elementar®. O teor de oxigênio foi determinado pelo somatório do carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e teor de cinzas

decrecido de 100, conforme a norma DIN EN 15296 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011b).

A composição química dos minerais foi determinada de acordo com a norma DIN EN 15290 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011c) e DIN EN 15297 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011d).

As análises da composição química elementar e dos inorgânicos foram realizadas no Laboratório de Celulose e Papel (LCP), do departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa.

3.5.3. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos CAs foram realizada em analisador termomecânico Shimadzu DTG-60AH. Os CAs foram macerados e peneirados, recolhendo-se a fração que passou na peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh. Foram utilizadas aproximadamente 10 mg de cada CA e a análise realizada sob atmosfera de gás nitrogênio, com uma vazão constante de 50 ml.min⁻¹. Os termogramas foram obtidos a partir da temperatura de 100 °C até a temperatura máxima de 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A análise foi realizada no Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea (LABCAT), do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

3.5.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para determinar os grupos químicos funcionais. Os CAs foram macerados e peneirados, recolhendo-se a fração que passou na peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh. Aproximadamente 2 mg de cada CA foram analisados em um instrumento VARIAN 660 IR, com acessório de refletância atenuada total (PIK Glade ATR), em uma faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹. A análise foi realizada no Laboratório de Espectroscopia F-TIR, do Departamento de Química, da Universidade Federal de Viçosa.

3.5.5. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é, geralmente, usada para estudar o efeito do tratamento térmico na evolução estrutural de materiais de carbono e para verificar o grau de grafitação das amostras, ou seja, o quão semelhante são as amostras em relação à estrutura do grafite. Os CAs foram macerados e peneirados, recolhendo-se a fração que passou na peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh. Aproximadamente 2 mg de cada CA foram analisados em espectrômetro Renishaw micro-Raman inVia equipado com três linhas de laser: um argonlaser a 514 nm, um laser de HeNe a 633 nm e um de iodo a 785 nm. Os espectros foram obtidos usando uma objetiva de 50x e NA = 0,75. A análise foi realizada no Laboratório Espectroscopia Raman, do Departamento de Física, da Universidade Federal de Viçosa.

3.5.6. Área superficial específica e diâmetro dos poros

Aproximadamente 10 mg dos carvões ativados e da testemunha foram tratadas a 150 °C, sob fluxo de nitrogênio, durante 4 horas, utilizando o equipamento AUTOSORB-1, Quantachrome. A área superficial específica foi calculada usando-se a equação BET e o volume e diâmetro dos poros utilizando o método BJH. Apenas os tratamentos com maior tempo de ativação (3 horas) e a testemunha foram selecionados para demonstrar o efeito da temperatura de tratamento. A análise foi realizada no Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea (LABCAT), do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

3.5.7. Isotermas de adsorção

Para obtenção das isotermas de adsorção da testemunha e dos CAs utilizou-se o corante azul de metileno (AM) como composto modelo, cuja estrutura química está apresentada na Figura 3.

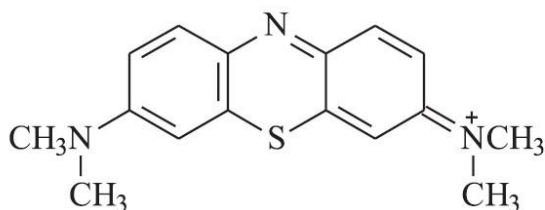


Figura 3 – Estrutura química do corante azul de metileno (PEREIRA et al., 2008).

Foram adicionadas amostras de 0,1 g de CA granular em 10 mL das soluções de AM com diferentes concentrações (100, 200, 300, 400 e 500 mg.L⁻¹), para cada tratamento. Em seguida essas soluções foram inseridas em frascos âmbar e mantidas sob agitação a 100 rpm em chapa agitadora por 24 horas, à temperatura ambiente.

As medidas das concentrações de equilíbrio foram realizadas sem um espectrofotômetro UV-Visível (Applied Biosystems, modelo SP-2000 de UV). Foram construídas curvas analíticas a partir da diluição de uma solução estoque de 2.000 mg.L⁻¹ com faixa de concentração de 1,00 mg.L⁻¹ a 20,00 mg.L⁻¹. Em intervalos pré-estabelecidos eram retiradas alíquotas de 100 µL para cada frasco contendo AM e CA e as medidas das concentrações de equilíbrio foram feitas em comprimento de onda $\lambda = 665$ nm (azul de metileno).

A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, q_{eq} (mg.g⁻¹), foi calculada utilizando a Equação 2 (MARYAM et al., 2020):

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

onde: C_0 (mg.L⁻¹) é a concentração inicial do corante; C_e (mg.L⁻¹) é a concentração do corante no equilíbrio; V (L) é o volume da solução; e m (g) é a massa do adsorvente.

O teste de adsorção foi realizado no Laboratório de Imunovirologia Molecular (LIMV), do Departamento de Biologia Geral da Universidade Federal de Viçosa.

3.5.8. Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção da testemunha e dos CAs foi realizado para a determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio, além da quantidade adsorvida do corante azul de metileno.

Foram utilizados 0,1g de CA granular em 10 mL de soluções de azul de metileno nas concentrações de 300 mg.L⁻¹ para cada tratamento, os quais foram inseridos em frascos âmbar e mantidos sob agitação a 100 rpm em chapa agitadora por 24 horas. Em intervalos predeterminados de 0; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 180; 360; 1.440 minutos, foram retiradas alíquotas das soluções de 100µL e suas concentrações mensuradas utilizando espectroscopia de UV-Visível (Applied Biosystems, modelo SP-2000 de UV) no comprimento de onda $\lambda = 665$ nm (azul de metileno) em análise pontual de absorbância. A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, q_{eq} (mg.g⁻¹), também foi calculada utilizando a Equação 2.

A eficiência de remoção do corante azul de metileno foi calculada de acordo com a equação 3 (HASANZADEH et al., 2019):

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{100 \times (C_0 - C_e)}{C_0} \quad (3)$$

onde: C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial das soluções; C_e (mg.L^{-1}) é a concentração final depois de certo tempo de reação.

A cinética de adsorção foi realizada no Laboratório de Imunovirologia Molecular (LIMV), do Departamento de Biologia Geral da Universidade Federal de Viçosa.

3.5.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a caracterização da morfologia dos poros dos materiais utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Apenas os tratamentos com maior tempo de residência (3 horas) e a testemunha foram selecionados para ilustrar o efeito da temperatura de tratamento. As amostras de CAs em grânulos foram fixadas em suportes de alumínio, *stubs*. Em seguida, foram metalizadas com ouro durante 2 minutos, em metalizador *Electron Microscopy Sciences* Modelo 550X. Para a visualização, utilizou-se microscópio eletrônico de varredura, marca LEO *Elektronen Mikroskopie*, modelo 1430 VP, a vácuo com nitrogênio.

4. Análise dos dados

Foram ajustados modelos lineares múltiplos para avaliar o efeito do tempo (1, 2 e 3 horas) e da temperatura (600, 750 e 900 °C) de tratamento na composição química e no rendimento gravimétrico dos carvões ativados. Os modelos que mais se adequaram a dispersão dos dados foram utilizados na avaliação. Para verificar a significância dos parâmetros da equação ajustada, foi realizado o teste t de Student a 5%. Os critérios para avaliar os ajustes do modelo aos dados experimentais foram o erro padrão residual e o coeficiente de determinação (R^2). As análises foram realizadas utilizando o software Statistica 7.

Os dados das isotermas de adsorção de azul de metileno dos carvões ativados foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich utilizando-se o software SigmaPlot 11.0.

O modelo proposto por Langmuir é representado pela Equação 4 (SONG et al., 2013):

$$q = \frac{q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4)$$

onde: q é a quantidade adsorvida na fase sólida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e é a concentração no equilíbrio na fase líquida ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); q_0 é a constante de Langmuir que representa a capacidade máxima de cobertura da monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); b é a constante de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

A Equação 5 expressa o modelo proposto por Freundlich (THINAKARAN, 2008):

$$q = k_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (5)$$

onde: q é a quantidade adsorvida na fase sólida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e é a concentração de equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_f é a constante de Freundlich que indica a capacidade do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^{1/n_f}); e n_f é a constante experimental que representa a intensidade da adsorção.

A equação de Freundlich considera a adsorção em várias camadas sobre superfícies heterogêneas, como os carvões ativados. Por outro lado, a isoterma de Langmuir considera que a superfície do adsorvente contém número fixo de sítios de adsorção, e o adsorvato não interage entre si, ocorrendo a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente (FOO e HAMEED, 2010).

A cinética de adsorção dos CAs foi avaliada pela aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os ajustes e obtenção dos parâmetros foram realizados no software SigmaPlot 11.0.

O modelo de Lagergren, trata-se de um modelo de pseudo-primeira ordem que fornece uma análise simples da cinética de adsorção e assume que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios disponíveis na superfície do adsorvente. É dada pela Equação 6 (EL BOUNDATI et al, 2019):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (6)$$

onde: k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Separando as variáveis da Equação 6, integrando e reordenando, o modelo pseudo-primeira ordem pode ser expresso pela Equação 7 (EL BOUNDATI et al, 2019):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem assume que a taxa de adsorção não é proporcional ao de número de sítios disponíveis na superfície do adsorvente e prediz melhor o comportamento sobre toda a faixa de tempo de estudo (NCIBI et al., 2008). O modelo é indicado pela equação 8:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

onde: k_2 é a constante da taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Integrando e reordenando as variáveis da Equação 8, o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso pela Equação 9 abaixo (NCIBI et al., 2008):

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot q_e^2} \quad (9)$$

5. Resultados e Discussão

5.1. Propriedades do material precursor

Na Tabela 1 estão apresentados os valores médios da composição química estrutural e elementar do material precursor dos carvões ativados, ou seja, o resíduo de painel compensado.

Tabela 1- Composição química estrutural e elementar do resíduo precursor

Material precursor - resíduo de painel compensado de Pinus sp.	
Composição química	Quantidade (%)
Lignina total	35,96
Extrativos totais	6,77
Holoceluloses	57,27
Composição elementar	Quantidade (%)
C	52,80
H	5,86
N	0,27
S	0,08
O	39,24
Cinzas	1,75

Observou-se que o material precursor tem característica favorável à produção de carvão ativado, como o alto teor de carbono e baixo teor de cinzas (1,75 %).

Altos teores de cinzas podem gerar carvões com baixas capacidades adsorptivas, porque as cinzas se acumulam no material e não participam dos processos de adsorção. As cinzas bloqueiam a porosidade da matriz carbônica, além de adsorverem água, devido ao seu caráter hidrofílico, interferindo na capacidade de adsorção dos CAs (MENYA et al., 2018).

5.2. Propriedades químicas e rendimento gravimétrico dos carvões ativados

Na Tabela 2 encontram-se as equações ajustadas referentes aos modelos que melhor se adequaram a composição química imediata e rendimento gravimétrico em CA, em função do tempo e da temperatura de ativação. As equações selecionadas apresentaram melhores ajustes para as propriedades de rendimento gravimétrico e teor de carbono fixo, de acordo com a significância dos parâmetros e o coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 2 - Modelos, estimativas e significância dos parâmetros estatísticos e medidas de precisão das equações ajustadas para as propriedades de rendimento gravimétrico (RG), materiais voláteis (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) dos carvões ativados

Propriedade	Modelo	Parâmetros	Estimativas dos parâmetros	p-valor	R ²
RG (%)	$RG(\%) = \beta_0 + \beta_1.T + \beta_2.Tp + e$	β_0	181,11944	0,00018	0,84
		β_1	-0,13543	0,00251	
		β_2	-10,94167	0,03655	
MV (%)	$MV(\%) = \beta_0 + \beta_1.T + e$	β_0	24,06028	0,00000	0,58
		β_1	-0,02116	0,00025	
CZ (%)	$CZ(\%) = \beta_0 + \beta_1.T + \beta_2.Tp + e$	β_0	-8,77444	0,00595	0,65
		β_1	0,01447	0,00062	
		β_2	1,56167	0,00727	
CF (%)	$CF(\%) = \beta_0 + \beta_1.T + \beta_2.Tp + \beta_3.T.Tp + e$	β_0	51,40917	0,00011	0,52
		β_1	0,04836	0,00193	
		β_2	15,09083	0,00452	
		β_3	-0,02083	0,00325	

onde: T = temperatura (°C); Tp = tempo (horas).

Na Figura 4 observa-se redução do rendimento gravimétrico dos carvões ativados à medida que se aumenta o tempo e a temperatura de tratamento. O CA produzido à 900 °C por 3 horas, teve menor rendimento (26%) devido à maior degradação e perda de massa do material, enquanto o carvão ativado à 600 °C por 1 hora obteve maior rendimento gravimétrico, em torno de 88 %.

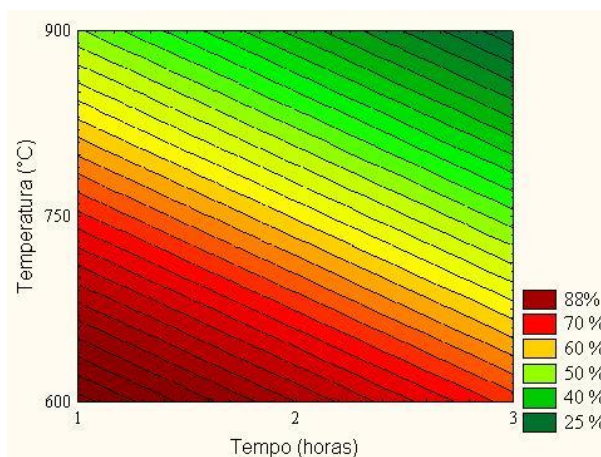


Figura 4 - Superfície de resposta do rendimento gravimétrico em carvão ativado em função dos tempo (1, 2 e 3 horas) e das temperaturas (600, 750 e 900 °C).

Após a carbonização dos painéis e sua posterior ativação, há maior concentração de estrutura carbonácea aromática, proveniente da lignina residual no material. Isso ocorre porque a estrutura da lignina é bastante complexa e estável termicamente, tornando-a mais resistente à decomposição térmica, quando comparada à celulose e hemiceluloses. A lignina é uma macromolécula amorfa com estrutura tridimensional, hidrofóbica, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, rica em ligações C-C, que confere à estrutura maior resistência à degradação térmica (ZHANG et al., 2018).

A decomposição térmica da lignina ocorre em ampla faixa de temperatura, sendo o constituinte que contribui com a maior quantidade de material sólido, aumentando consequentemente o rendimento em carvão. A degradação da lignina se inicia por volta de 180°C, e se mantém estável e pouco pronunciada até temperaturas superiores a 600 °C (ZHOU et al., 2016). Porém, em temperaturas muito elevadas, como no processo de produção de carvão ativado fisicamente, pode ocorrer sua degradação em maior proporção e consequentemente redução do rendimento gravimétrico em carvão ativado.

Na Figura 5 observa-se que o teor de materiais voláteis (A) dos carvões ativados reduz, enquanto o teor de cinzas (B) aumenta com o aumento da temperatura e do tempo de residência.

Durante o processo de carbonização, ocorre a quebra das ligações menos estáveis e a liberação da fração volátil do material precursor, como os gases condensáveis e não

condensáveis. Forma-se então um material carbonáceo com estrutura porosa rudimentar e com baixa capacidade de adsorção, já que parte dos produtos liberados durante a decomposição, principalmente o alcatrão, condensa na superfície do carvão, preenchendo ou bloqueando os poros. O estágio de ativação subsequente, permite maior volatilização e eliminação da matéria orgânica em maiores tempos e temperaturas de ativação (PALLARÉS et al., 2018).

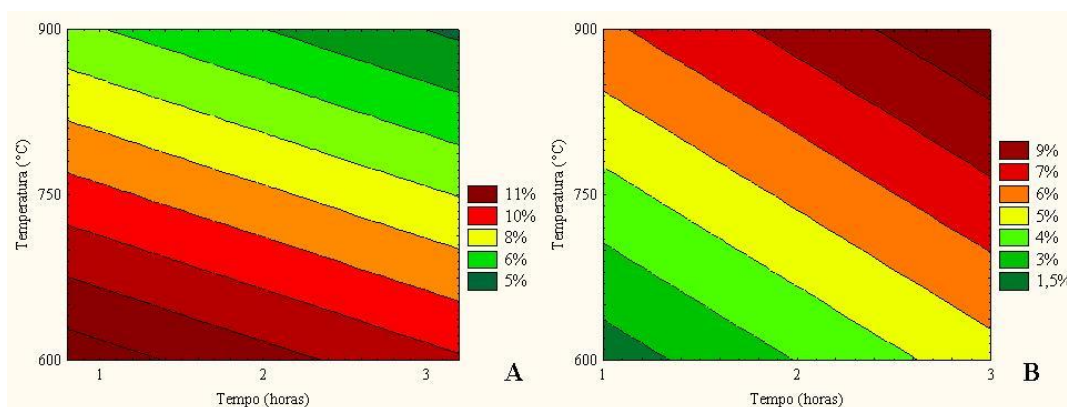


Figura 5 - Superfície de resposta do teor de materiais voláteis (A) e cinzas (B) dos carvões ativados em função dos tempos (1, 2 e 3 horas) e temperaturas (600, 750 e 900 °C).

O CA produzido à 900 °C durante 3 horas teve maior teor de cinzas em relação aos demais. O aumento do teor de cinzas ocorre devido à elevada temperatura utilizada no processo de ativação, que degrada grande parte da fração orgânica e concentração de minerais, uma vez que os constituintes inorgânicos não são facilmente degradáveis (MAGALHÃES et al., 2018.).

Um produto inorgânico pode ser considerado um composto que não possui ligação carbono-hidrogênio e são considerados minerais. Possuem elevado ponto de fusão e são de difícil degradação devido a ligação iônica normalmente encontrada nesses compostos inorgânicos (SPEIGHT, 2017).

Com o aumento do tempo e da temperatura, observou-se incremento do teor de carbono fixo, exceto à 900 °C, que houve comportamento inverso, ou seja, com redução do teor de carbono fixo à medida que se aumenta o tempo de tratamento (Figura 6). A lignina contribui para o aumento do teor de carbono fixo, devido a sua estrutura aromática, porém os carvões ativados produzidos à 900 °C tiveram grande perda de massa e baixo rendimento gravimétrico (Figura 4), provavelmente devido à degradação da lignina, constituinte que está presente em maior proporção no material.

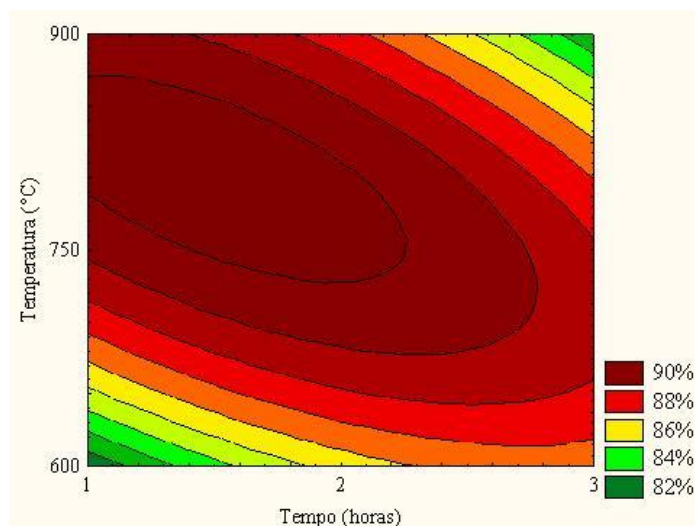


Figura 6 – Superfície de resposta do teor de carbono fixo dos carvões produzidos em diferentes tempo e temperaturas de ativação.

Todos os CAs produzidos tiveram maiores teores de carbono fixo e menores teores de materiais voláteis quando comparados à testemunha, que possui 72 e 24% de carbono fixo e de materiais voláteis, respectivamente. Porém, todos os carvões ativados obtiveram maior teor de cinzas quando comparados a testemunha (2,91 %).

Geralmente, altas temperaturas de carbonização e de ativação resultam em baixo rendimento gravimétrico, alto teor de cinzas e maior teor de carbono (NOR et al., 2013). Ressalta-se que materiais adsorventes com maiores teores de carbono e menores teores de cinzas são consideradas mais aptos para a produção de carvão ativado (CHEN et al., 2013).

Na Tabela 3 são apresentados os ajustes das equações referentes aos modelos que se adequaram melhor à dispersão dos dados da composição química dos minerais presentes nos carvões ativados. As equações apresentaram bons ajustes para todos os minerais avaliados, de acordo com a significância dos parâmetros e o coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 3- Modelos, estimativas e significância dos parâmetros estatísticos e medidas de precisão das equações ajustadas para os teores de ferro, cálcio, cobre, manganês e magnésio presente nos carvão ativados

Propriedade	Modelo	Parâmetros	Estimativas dos parâmetros	p-valor	R ²
Fe	$Fe = \beta_0 - \beta_1.Tp - \beta_2.T + \beta_3.Tp^2 + \beta_4.Tp.T + \beta_5.T^2 + e$	β_0	12409,11389	0,0059838	0,96
		β_1	-3581,72916	0,0005993	
		β_2	-28,752	0,0122067	
		β_3	322,61667	0,0455913	
		β_4	3,71108	0,0001495	
		β_5	0,02027	0,0083186	
Ca	$Ca = \beta_0 - \beta_1.Tp - \beta_2.T + \beta_3.T^2 + \beta_4.Tp.T + \beta_5.T^2 + e$	β_0	5421,28333	0,00001	0,99
		β_1	-1165,66667	0,00001	
		β_2	-14,13966	0,00001	
		β_3	104,01	0,0029692	
		β_4	1,38866	0,00001	
		β_5	0,01306	0,00001	
Cu	$Cu = \beta_0 + \beta_1.Tp + \beta_2.T + e$	β_0	-36,43444	0,00001	0,90
		β_1	1,94	0,0242334	
		β_2	0,06026	0,00001	

Mn	$Mn = \beta_0 + \beta_1.Tp + \beta_2.T + e$	β_0	-585,73611	0,00001	0,95
		β_1	49,56666	0,0001174	
		β_2	1,04616	0,00001	
Mg	$Mg = \beta_0 - \beta_1.Tp - \beta_2.T + \beta_3.Tp^2 + \beta_4.Tp.T + \beta_5.T^2 + e$	β_0	11211,35833	0,0032778	0,90
		β_1	-2937,83750	0,0006142	
		β_2	-22,66683	0,0153464	
		β_3	297,30000	0,0280212	
		β_4	2,78291	0,0003307	
		β_5	0,01356	0,0248038	

onde: T = temperatura (°C); Tp = tempo (horas).

Na Figura 7 estão apresentadas as superfícies de resposta dos teores de ferro, cálcio, cobre, manganês e magnésio dos carvões ativados. Observa-se que a concentração dos minerais presentes nos carvões ativados tendem a aumentar com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento, assim como verificado para o teor de cinzas (Figura 5 – B).

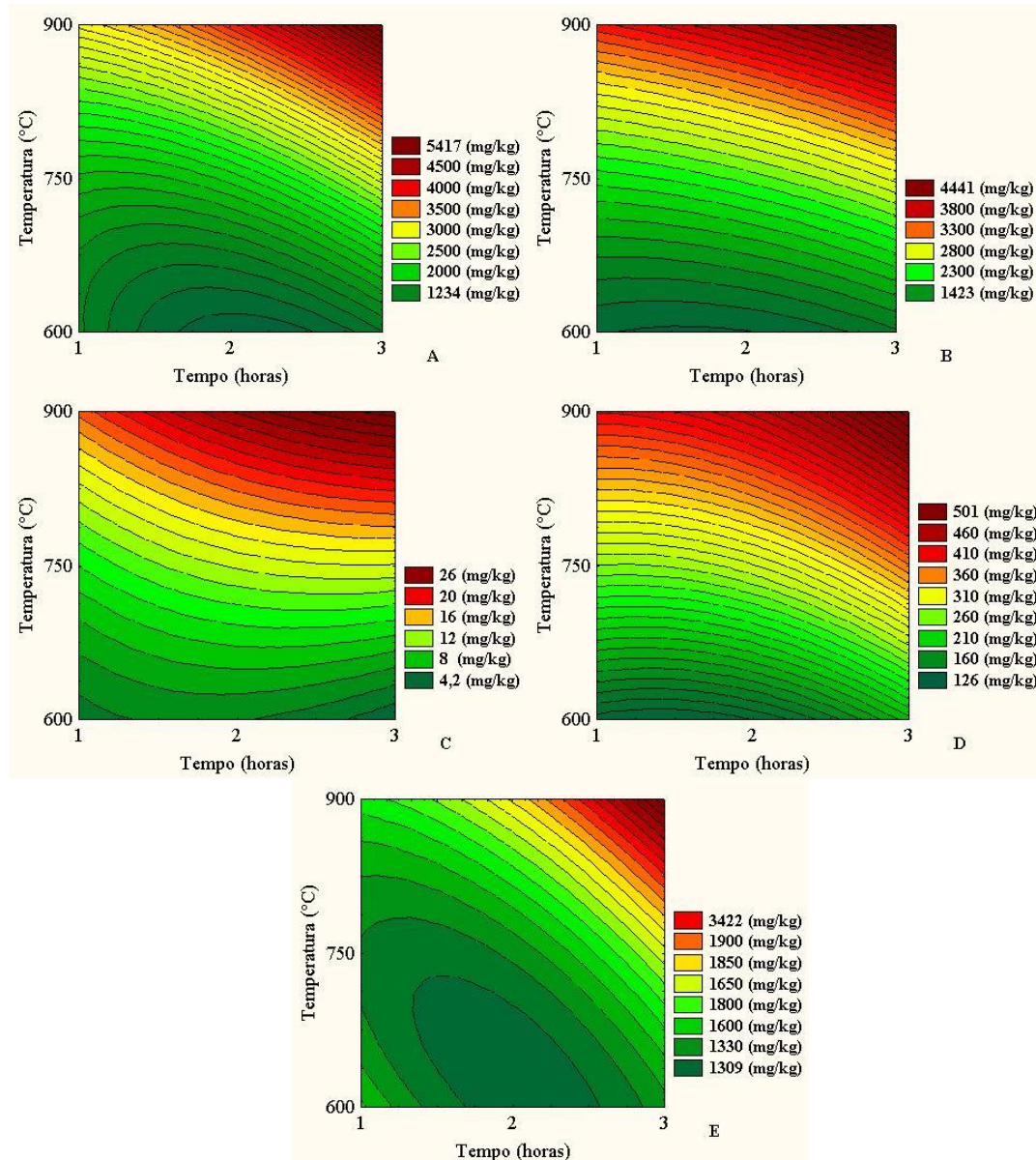


Figura 7 - Superfície de resposta dos teores de ferro (A), cálcio (B), cobre (C), manganês (D) e magnésio (E) dos carvão ativados, em função dos tempos e das temperaturas.

A cinza é o resíduo sólido remanescente da combustão completa dos materiais inflamáveis, ou seja, o material que permanece após a amostra ser queimada, e geralmente é composta por óxidos minerais, como óxidos de ferro, cálcio, magnésio, manganês, dentre outros (SOUZA et al., 2016).

Os componentes inorgânicos, geralmente, constituem entre 0,01 e 5% dos constituintes da madeira, embora porcentagem relativa sejam ocasionalmente registrados. As cinzas são constituídas basicamente de sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos. Os contra-ions mais comuns tem-se o cálcio, potássio, magnésio e manganês. O conteúdo de minerais varia com a espécie, com a fertilidade do solo, a necessidade individual da espécie e a época do ano (MORI et al., 2003).

Além de suas características de adsorção e dureza, outro parâmetro importante que deve ser levado em consideração na produção do carvão ativado é seu conteúdo de mineral, que deve ser o mais baixo possível. Os minerais não contribuem para o desenvolvimento da área superficial e a porosidade, e podem ser considerados como material inerte que diminuem a capacidade de adsorção por unidade de massa (YORGUN; YILDIZ, 2015).

Na Tabela 4 são apresentados os ajustes das equações referentes aos modelos que se adequaram melhor à dispersão dos dados da composição química elementar. Em geral, as equações tiveram bons ajustes para o teor de carbono, hidrogênio e oxigênio, dos carvões ativados.

Tabela 4 - Modelos, estimativas e significância dos parâmetros estatísticos e medidas de precisão das equações ajustadas

Propriedade	Modelo	Parâmetros	Estimativas dos parâmetros	p-valor	R ²
C(%)	$C(\%) = \beta_0 + \beta_1.T + \beta_2.Tp + \beta_3.T.Tp + e$	β_0	64,47778	0,00001	0,58
		β_1	0,03367	0,00159	
		β_2	11,33750	0,00221	
		β_3	-0,01625	0,00114	
H(%)	$H(\%) = \beta_0 + \beta_1.T + e$	β_0	4,89178	0,00001	0,84
		β_1	-0,00453	0,00001	
O(%)	$O(\%) = \beta_0 + \beta_1.T + \beta_2.Tp + e$	β_0	14,55886	0,00000	0,77
		β_1	-0,01105	0,00001	
		β_3	-0,65267	0,01908	

onde: T = temperatura (°C); Tp = tempo (horas).

Houve incremento no teor de carbono dos carvões ativados com o aumento da temperatura (Figura 8 A). Os CAs produzidos à 600 °C tiveram os teores de carbono aumentados com o aumento do tempo de residência. O mesmo não foi observado para os CAs produzidos à 750 e 900 °C, ou seja, o teor de carbono reduziu à medida que se aumentou o tempo de tratamento. O CA produzido à 900 °C durante 3 horas obteve o menor teor de carbono, indicando maior degradação e perda de massa do material durante o processo. Isso ocorreu possivelmente devido à redução dos materiais voláteis rico em carbono.

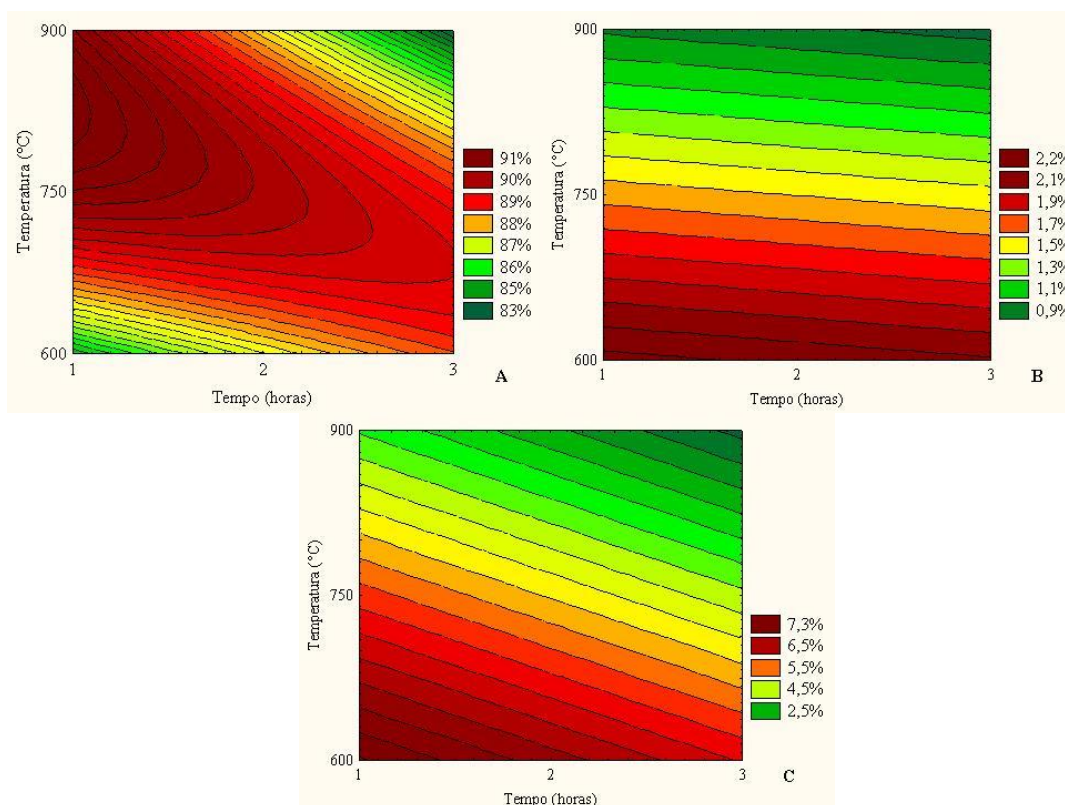


Figura 8 - Superfície de resposta dos teores de carbono (A), hidrogênio (B) e oxigênio (C) dos carvões ativados produzidos em função dos tempos e das temperaturas.

O teor de hidrogênio reduziu com o aumento da temperatura e houve pouca variação do mesmo em relação ao aumento do tempo (Figura 8 B). Os teores de oxigênio dos carvões ativados reduziram com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento (Figura 8 C).

Os CAs produzidos tiveram maiores teores de carbono e menores de hidrogênio e oxigênio, quando comparados à testemunha, que possui valores médios de teor de carbono, hidrogênio e oxigênio iguais a 81,3; 3,3 e 12,0 %, respectivamente.

Durante o processo de ativação ocorre a liberação de substâncias voláteis, resultando na eliminação dos elementos não carbonados, ocasionando o aumento da concentração de carbono

(AVELAR et al., 2010). A redução do teor de hidrogênio e oxigênio no carvão ativado pode ser atribuído à perda de grupos OH causada pela desidratação, reações de desidrogenação e rompimento de ligações de hidrogênio na estrutura do carvão (YOU et al., 2017).

Não foi possível obter ajuste satisfatório dos modelos para os teores de nitrogênio e de enxofre, provavelmente devido a variabilidade dos dados. No entanto, verificou-se tendência semelhante do teor de hidrogênio e oxigênio, ou seja, redução do teor de nitrogênio e enxofre com o aumento do tempo e da temperatura de ativação. Os CAs também obtiveram menores teores de nitrogênio e de enxofre quando comparados à testemunha (0,25 e 0,1%, respectivamente).

5.3. Análise termogravimétrica dos carvões ativados (TGA)

Na Figura 9 e 10 estão representadas as curvas termogravimétricas (TG e DTG) da testemunha e dos carvões ativados produzidos em diferentes tempos e temperaturas de ativação (A – 600 °C, B – 750 °C e C – 900 °C). As curvas termogravimétricas (TG) representam a perda de massa, em porcentagem, em função da temperatura, enquanto as curvas de DTG correspondem à derivada primeira das curvas de TG e mostram a variação da massa em relação ao tempo, registradas em função da temperatura.

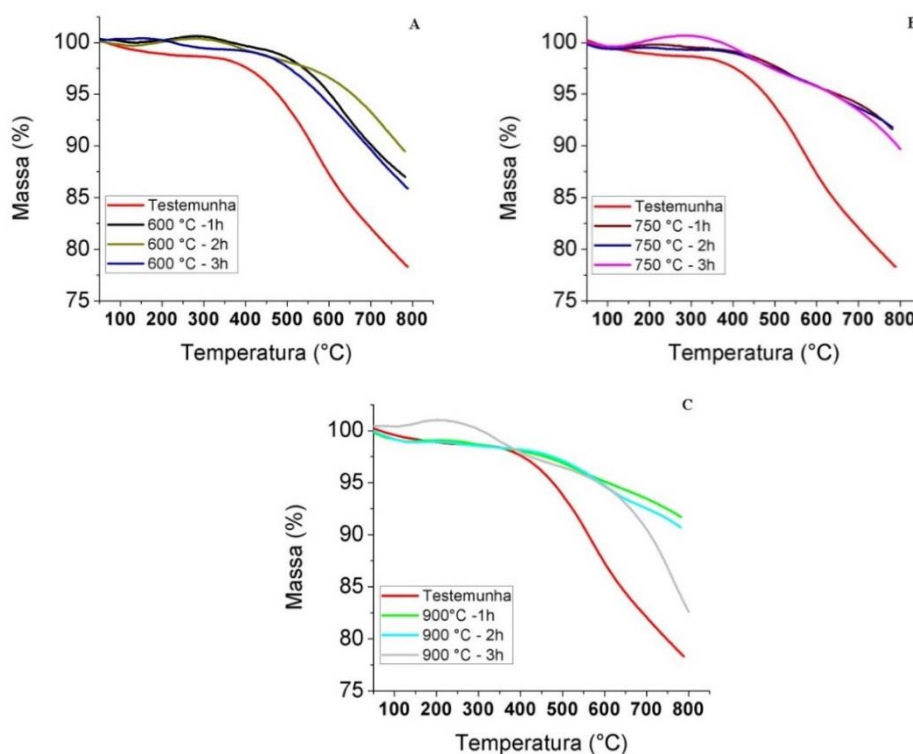


Figura 9 - Curvas termogravimétricas da testemunha e dos carvões ativados: (A) 600 °C, (B) 750 °C, (C) 900 °C.

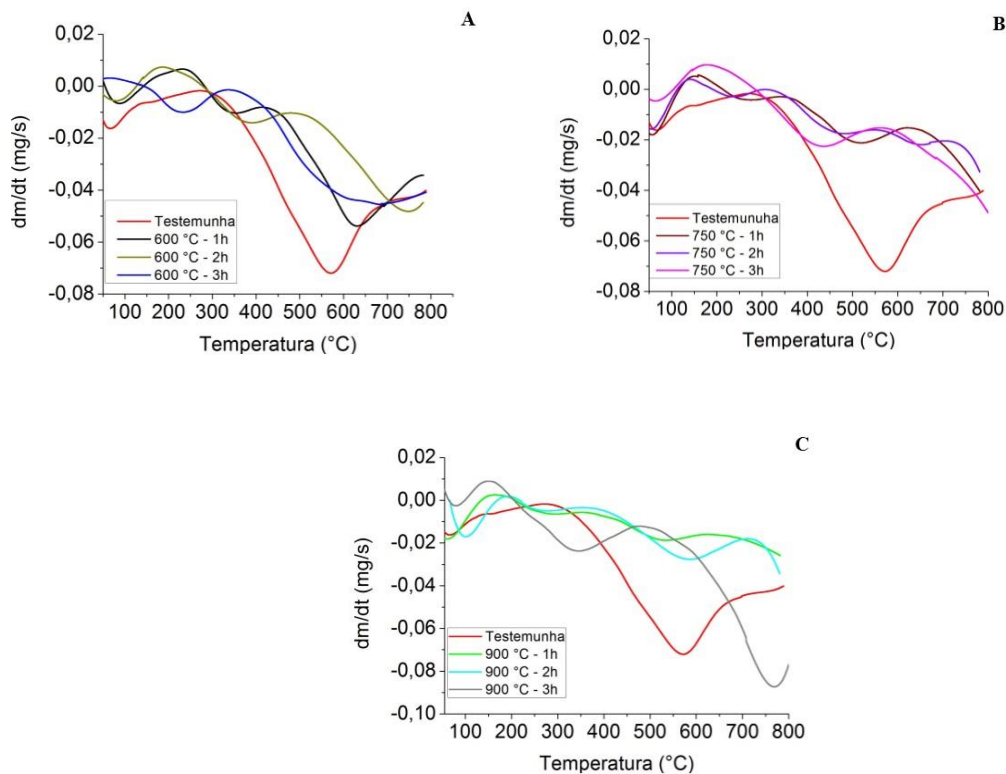


Figura 10 – Curvas da derivada primeira das curvas termogravimétricas (DTG) da testemunha e dos carvões ativados: (A) 600 °C, (B) 750 °C, (C) 900 °C.

Ao analisar as curvas termogravimétricas, observou-se perda de massa mínima, em temperatura próxima à 100 °C, a qual pode ser atribuída à perda de água, tanto da testemunha quanto dos carvões ativados, exceto para o tratamento à 600 °C – 3 horas.

Os CAs foram mais estáveis termicamente quando comparados à testemunha, a qual teve sua degradação iniciada em torno de 400 °C e tiveram, também, maior taxa de perda de massa, em torno de 580 °C. A menor perda de massa dos carvões ativados, ocorreu acima de 400 °C, evidenciando que ocorreram mudanças em suas estruturas, como a grafitização, processo que pode ser esperado com tratamentos térmicos (CYGANIUK et al., 2012).

A significativa perda de massa do carvão sem ativação (testemunha) em relação aos demais ocorre devido a degradação da celulose residual e parte da lignina, presentes em sua estrutura. Não é possível identificar um pico ou uma faixa específica para degradação da lignina, pelo fato desse polímero se decompor em ampla faixa de temperatura, sendo apenas uma pequena fração que decompõe em temperatura inferior à 450 °C (DOMINGÉZ et al., 2018).

Os processos de ativação eliminam componentes como alcatrão e creosoto, além de outros resíduos orgânicos que se encontram depositados sobre o carvão vegetal,

ocasionando conseqüentemente a concentração de lignina residual no material e rearranjo molecular da estrutura de carbono (KABULOV et al., 2015).

O componente estrutural de maior estabilidade térmica da biomassa e que está presente em maior concentração nos carvões é a lignina, que possui estrutura aromática, é uma macromolécula de alto peso molecular, tridimensional e tem o fenilpropano como unidade básica, unidos por ligações do tipo éter (C-O-C) e carbono-carbono (C-C) (ROWELL et al., 2005).

Os picos de perda de massa observados para os CAs foram menores quando comparados à testemunha (Figura 10). Os CAs produzidos na temperatura de 600 °C tiveram maiores taxas de perda de massa em relação aos demais, observada entre 600 e 700 °C, devido às condições menos severas de ativação. Os CAs produzidos à 750 °C tiveram maiores picos de perda de massa entre 450 e 550 °C e nos CAs produzido à 900 °C foi observado maior taxa de perda de massa entre 450 e 580 °C, exceto o CA produzido à 900 °C durante 3 horas.

Os CAs tiveram massa residual maiores quando comparada à testemunha (78,3%), como pode ser observado na Figura 11. Os CAs produzidos à 900 °C tiveram redução da massa residual com o aumento do tempo de ativação, devido provavelmente a grande perda de massa, e redução da matriz carbonácea, como observado na Figura 8 – A. O CA à 600 °C durante 3 horas não seguiu a tendência de aumento da massa residual à medida que se aumentou o tempo de ativação, devido provavelmente à heterogeneidade do material.

Os carvões ativados mais estáveis termicamente foram os produzidos à 750 °C - 2h e à 900 °C - 1h, que obtiveram maior massa residual, em torno de 92% e menores taxas de perda de massa.

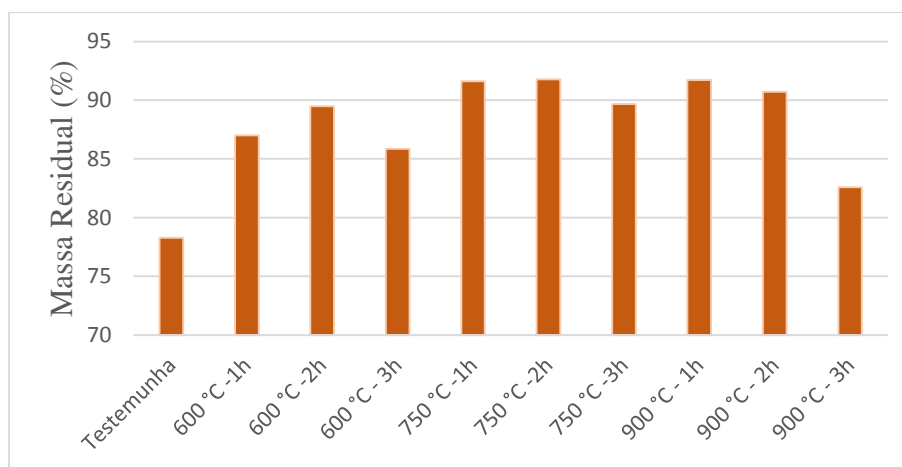


Figura 11 - Massa residual dos carvões ativados produzidos em diferentes tempos e temperatura de ativação e da testemunha.

5.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos carvões ativados (FTIR)

Os grupos funcionais presentes nos carvões ativados e na testemunha, podem ser interpretados a partir das bandas de absorção obtidas na análise de espectroscopia eletrônica na região do infravermelho.

Observa-se que todos os carvões ativados diferem da testemunha, apresentando espectros com menos bandas, e/ou bandas menos intensas (Figura 12).

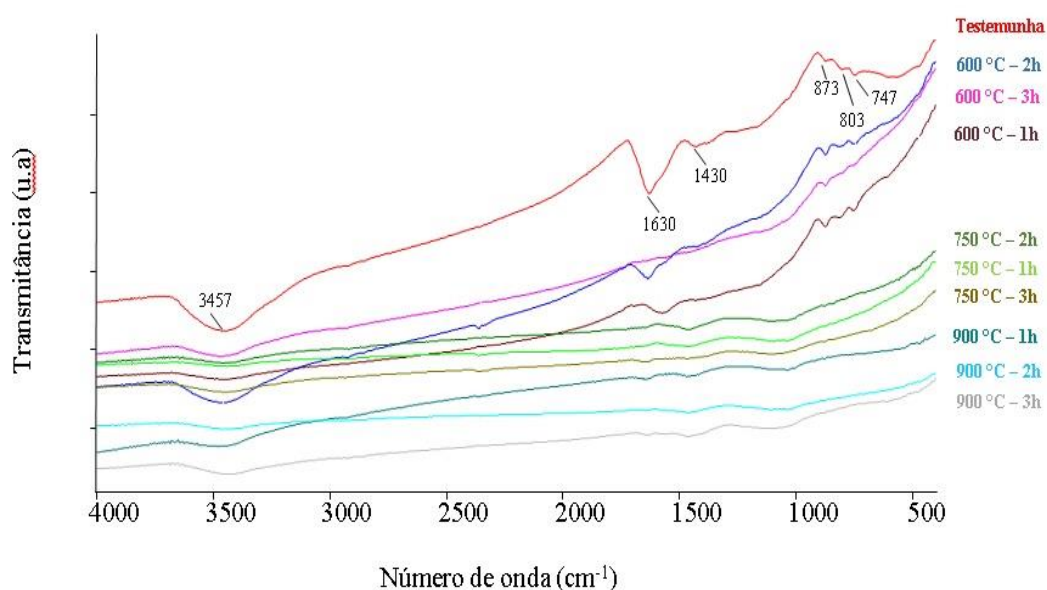


Figura 12 - Espectros FTIR dos carvões produzidos em diferentes tempos e temperaturas de ativação, e da testemunha.

A banda em 3457 cm^{-1} presente no carvão vegetal sem ativação (testemunha), refere-se ao grupo funcional OH (MARQUES NETO et al., 2013). O CA produzidos à 600 °C durante 2 horas possui essa banda com maior intensidade quando comparada aos demais, indicando a presença estruturas hidroxiladas em maior quantidade.

A banda 1630 cm^{-1} é atribuída à vibração de C=O de grupo amida (HN-C=O) (KNOP et al., 2014). Nota-se que essa banda é mais acentuada na testemunha e nos CAs à 600 °C - 1 e 2 horas quando comparada aos demais tratamentos.

A presença da banda mais intensa referente ao grupo amida na superfície do carvão testemunha, é devido ao precursor utilizado, que contém este grupo funcional em sua estrutura, pois adesivos à base de ureia formaldeído são utilizados para a produção de painéis de madeira.

O primeiro estágio de degradação do adesivo uréia formaldeído ocorre até 200°C, com evaporação da água e pequenas emissões de formaldeído. Entre 200 e 600 °C ocorre maior degradação térmica em decorrência da cisões da cadeia e os radicais formados induzem a formação de estruturas cíclicas, o que resulta na fragmentação extensa do polímero. Nessa etapa de degradação, são emitidos compostos como CO₂, HNCO, NH₃, HCN e CO (ROUMELI et al., 2012).

A banda em 1430 cm⁻¹ é referente à deformação angular dentro e fora do plano do grupo OH (BARBOSA, 2007). Apenas o carvão sem ativação (testemunha) apresentou esta banda com maior intensidade.

A banda 873 cm⁻¹ indica o estiramento da ligação C-N (BARBOSA, 2007). Observa-se que além da testemunha, apenas os CAs produzidos à 600 °C possuem esta banda.

A banda 803 cm⁻¹ representa deformação angular fora do plano do grupo NH₂⁺ (BARBOSA, 2007). Observou-se também que além da testemunha, apenas os tratamentos à 600 °C possui esta banda.

A banda 747 cm⁻¹ evidenciada na testemunha, representa o estiramento da ligação C-H de grupos CH₃, CH₂ e CH (BARBOSA, 2007), e apenas os tratamentos a 600 °C apresentam tal banda.

O carvão vegetal sem ativação (testemunha), possui alguns grupos funcionais na superfície, como OH (hidroxilas), HN-C=O (amida), CH₃, CH₂ e CH. Observa-se que com a ativação ocorre a perda parcial dos grupos funcionais. Apenas os tratamentos à 600 °C mantiveram as bandas mais intensas, devido a menor degradação desse material quando comparado aos demais.

A presença ou ausência dos grupos funcionais na superfície dos CAs, são influenciadas pelo tipo de material precursor e pelo método de ativação. A química da superfície do carvão ativado afeta sua capacidade de adsorção, pois os grupos funcionais fazem com que a superfície do carvão se torne quimicamente reativa, afetando as propriedades adsorventes (SHAFEEYAN et al., 2010).

As características dos grupos químicos de natureza ácidas dos carvões ativados associam-se aos grupos como carboxilas, hidroxilas e lactonas. De outro lado, as funções como pirano, cromeno, éter e carbonilas são responsáveis pelas características básicas da superfície do carvão (DANISH et al., 2018a). A presença de grupos ácidos na superfície do CA confere propriedades de trocadores catiônicos, enquanto carvões ativados, que têm baixo conteúdo de oxigênio, têm propriedades básicas e são trocadores aniônicos. A carga elétrica dos grupos da superfície pode favorecer ou não a adsorção das moléculas alvo (MARICHELVAM;

AZHAGURAJAN, 2018). Apesar de possuírem poucos grupos superficiais, os CAs produzidos tendem a possuir características ácidas.

5.5. Espectroscopia Raman dos carvões ativados

Na Figura 13 são apresentados os espectros Raman dos carvões ativados e do carvão sem ativação (testemunha). Os espectros exibem bandas características de materiais carbonosos, na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} .

A banda G (em torno de 1582 cm^{-1}) é atribuída à presença de carbono organizado, tal como o grafite, enquanto a banda D (em torno de 1348 cm^{-1}) é atribuída à defeitos e desordem estrutural, indicando a presença de carbono amorfo nos materiais carbonosos (DUPIN et al., 2019).

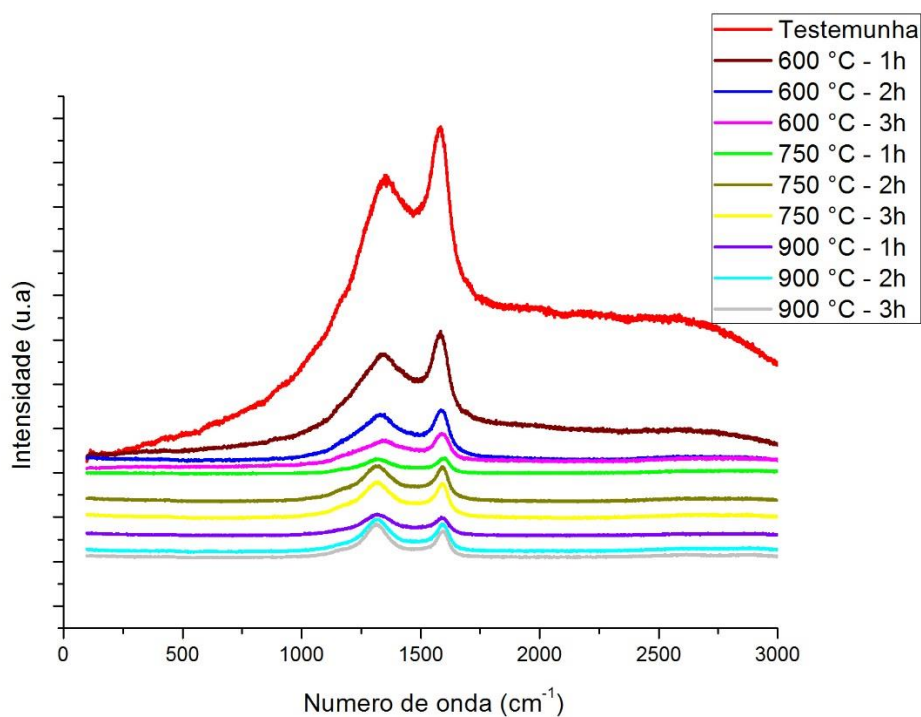


Figura 13 – Espectros Raman dos carvões produzidos em diferentes tempos e temperaturas de ativação e da testemunha.

Observa-se que no espectro Raman do carvão vegetal sem ativação (testemunha) as bandas são mais intensas quando comparada aos demais. Isso pode ser atribuído à presença de grupos contendo oxigênio, que são mais sensíveis à vibração Raman. À medida que se aumenta a temperatura e o tempo de ativação, os carvões produzidos tenderam a se tornarem mais aromáticos, devido à redução de grupos alifáticos e oxigenados. Vale salientar que o aumento da aromaticidade e diminuição de grupos contendo oxigênio permite que o carvão absorva mais

radiação. Logo, menor será o espalhamento de luz, e portanto menor será a intensidade das bandas no espectro Raman com o aumento da temperatura (HUSSEIN et al., 2016).

Houve redução da banda D nos carvões ativados produzidos à 600 °C com o aumento do tempo de tratamento, indicando diminuição da desordem e defeitos em sua estrutura devido a eliminação dos heteroátomos, aproximando da estrutura grafite.

Porém, os carvões produzidos à 750 e 900 °C tiveram a banda D mais intensa em relação a banda G com o aumento do tempo de ativação, indicando maior desordem e defeito da estrutura, devido ao maior teor de materiais inorgânicos presente nestes carvões. Em elevadas temperaturas ocorre maior degradação e perda de massa da estrutura carbônica, aumentando o teor de cinzas, que são de difícil degradação.

Na Tabela 5 estão apresentadas as razões das intensidades das bandas D e G de cada carvão ativado e da testemunha. Observou-se que todos os CAs tiveram razão D/G maior quando comparados à testemunha, indicando aumento da intensidade da banda D com o processo de ativação.

Tabela 5 – Razão das intensidades das bandas D e G dos carvões ativados e da testemunha

Tratamento	D/G
Testemunha	0,78
600 °C - 1h	0,87
600 °C - 2h	0,94
600 °C - 3h	0,95
750 °C - 1h	0,84
750 °C - 2h	1,04
750 °C - 3h	1,04
900 °C - 1h	1,13
900 °C - 2h	1,15
900 °C - 3h	1,24

Verifica-se que o aumento da temperatura e do tempo de ativação ocasiona aumento da razão entre as bandas, ou seja, indicando aumento da intensidade da banda D e comprovando a desordem na estrutura carbonácea dos carvões ativados.

5.6. Área superficial específica, volume e diâmetro dos poros dos carvões ativados

Verifica-se que a ativação modificou a estrutura porosa dos carvões, causando aumento da área superficial e do volume total de poros (Tabela 6).

Tabela 6 - Valores médios de área superficial, volume e diâmetro de poros dos carvões ativados e da testemunha

Temperatura (°C)	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro de poros (nm)
600	270,07	0,0060	1,81
750	498,08	0,1653	1,84
900	1103,86	0,8930	1,85
Testemunha	0,993	0,0037	1,845

Houve incremento do volume total de poros e da área superficial específica com o aumento da temperatura de ativação.

O processo físico de ativação dos carvões aumentou a área superficial e proporcionou a formação de novos microporos. No entanto, não ocorreu a conversão dos microporos existentes em meso ou macroporos.

Carvões ativados produzidos a partir de fibras de piaçava (*Attalea funifera*), utilizando CO₂ e vapor d'água, tiveram área superficial (BET) de 475 m²/g e 658 m²/g, respectivamente, à 850 °C por 1 hora (AVELAR et al., 2010). A área superficial do CA produzido a partir de resíduo de *Tectona grandis*, foi aproximadamente 277 m²/g, utilizando CO₂, à 850 °C por 1 hora (LIMA, 2015). Carvões ativados produzidos a partir de madeira de coníferas, tiveram área superficial em torno de 426 m²/g, utilizando CO₂ e temperatura de 700 °C durante 1 hora (KAZMIERCZAK-RAZNA et al., 2015).

Os carvões ativados comerciais possuem frequentemente área superficial que varia de 500 a 1.500 m²/g (TECNOCARBO, 2020). Dessa forma os carvões ativados produzidos à 750 e 900 °C, alcançaram resultados positivos próximos aos CAs comerciais.

O diâmetro médio dos poros dos CAs e da testemunha foi de aproximadamente 1,8 nm (Tabela 6). A estrutura porosa dos carvões ativados produzidos neste estudo é classificada como sólidos microporosos, que apresentam poros com diâmetro inferior a 2 nm.

O tempo e a temperatura de ativação têm efeito notável na morfologia da superfície, área de superfície, volume e tamanho dos poros dos carvões. Tseng et al., (2003) observaram aumento do diâmetro dos poros e da área superficial do CA produzido à 900 °C, quando se aumentou o tempo de ativação, variando de 0,5 a 4 horas.

Dessa forma, o mesmo comportamento é esperado para os demais tratamentos, aumento do volume de poros e área superficial específica dos carvões ativados à medida que se aumenta o tempo de ativação.

O desenvolvimento da estrutura porosa nos carvões ativados deve-se à penetração dos agentes oxidantes na estrutura interna do precursor e a remoção de átomos de carbono instáveis,

assim como a volatilização de compostos não carbonados, o que resulta na abertura e/ou alargamento de poros inacessíveis (RASHIDI; YUSUP, 2017).

Na reação entre vapor d'água e o carbono, as moléculas de vapor são decompostas pela transferência de um átomo de oxigênio para a superfície do carbono, e então ocorre sua evaporação formando monóxido de carbono. Da mesma forma, o CO₂ reage com a matriz carbônica e há liberação do monóxido de carbono por meio volatilização de carbonos instáveis (MENÉNDEZ-DIAZ e MARTIN-GULLÓN, 2006).

Portanto, os parâmetros do processo, tais como tempo de ativação, temperatura e a taxa de fluxo de vapor d'água e/ou CO₂, desempenham papel importante no desenvolvimento da área superficial interna e na estrutura porosa dos CAs, pois a cinética da reação difere entre os tipos de gases oxidantes (RAMBABU et al., 2015).

Carvões ativados microporosos são preferidos para a adsorção de gases, vapores e diversos tipos de solventes, enquanto mesoporos e macroporos são desejáveis para a adsorção de moléculas grandes, além de servirem como meio de transporte dos adsorvatos (NOBRE et al., 2015).

O carvão ativado granular pode ser usado em adsorvedores de leito fixo em processo contínuo, aplicações para purificação de gases, filtragem de ar e máscaras de gás, dentre outros. Além disso o carvão ativado granular tem substituído o em pó em muitas aplicações de fase líquida como a extração de ouro e tratamento de água potável, pelo fato de ser regenerado ou reativado e, portanto, reutilizado em muitos casos (GRANT et al., 2018).

5.7. Isotermas de adsorção dos carvões ativados

As isotermas de adsorção de azul de metileno ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich para os carvões ativados e a testemunha, são apresentadas na Figura 14. As isotermas correlacionam a quantidade de azul de metileno adsorvida por unidade de massa do adsorvente (q_{eq}) com a concentração de azul de metileno no equilíbrio da adsorção (C_{eq}).

Observa-se que quando comparados a testemunha, todos os carvões ativados tiveram maior capacidade de adsorção.

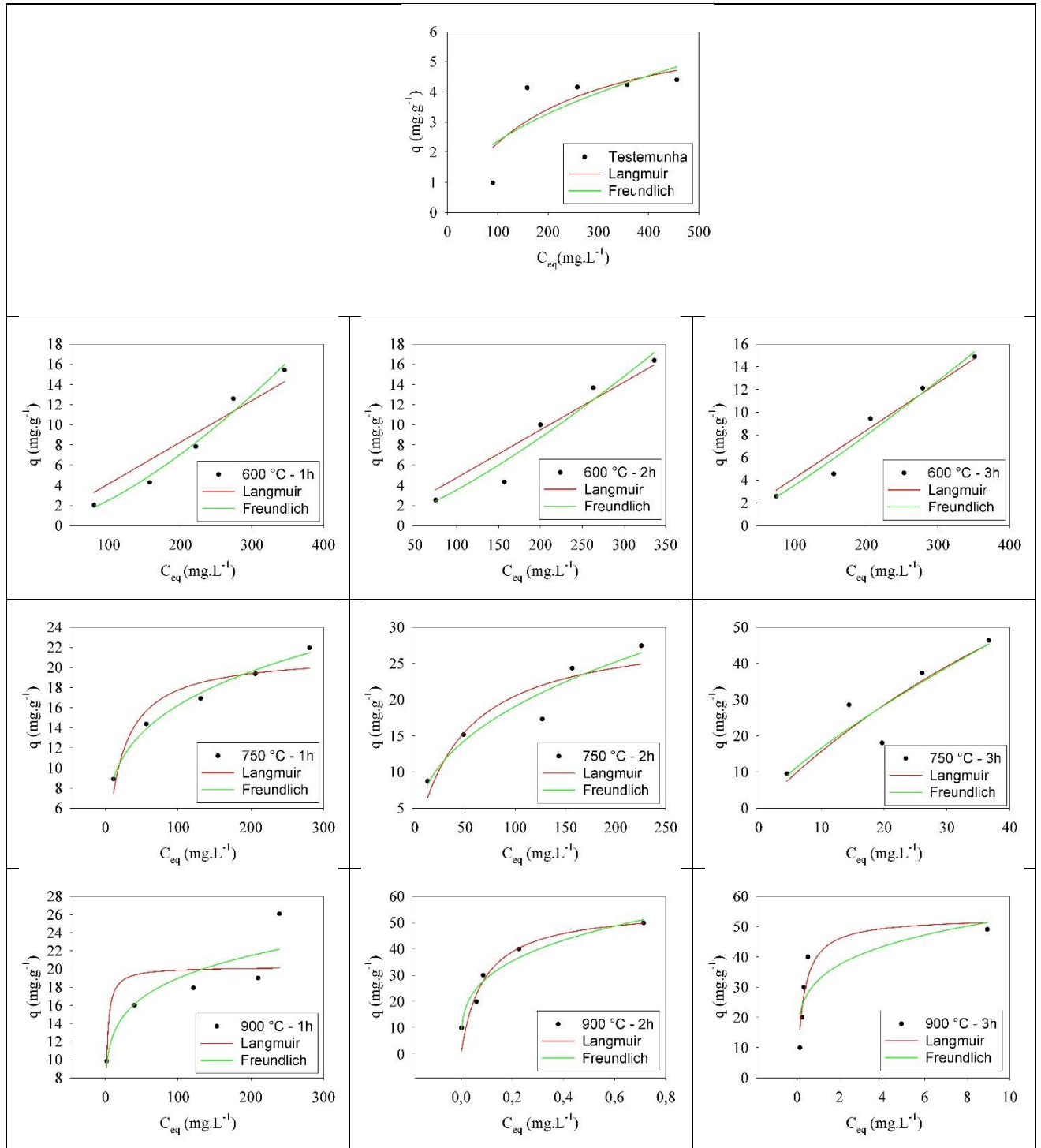


Figura 14 - Isothermas de adsorção de azul de metileno dos carvões ativados e da testemunha, em diferentes concentrações.

Observa-se maior capacidade de adsorção dos CAs com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento, com maiores valores de q e baixo C_{eq} . Isso indica baixa concentração de azul de metileno na solução e conseqüentemente, maior quantidade adsorvida do corante.

Porém, para os CAs produzidos à temperatura de 600 °C, essa tendência não foi observada, pois tiveram menor capacidade de adsorção quando comparado aos demais e pequena variação entre os tempos de ativação.

A elevada adsorção de azul de metileno pelos carvões ativados produzidos em maior tempo e temperatura, pode estar relacionada à significativa quantidade de microporos presentes nos materiais e elevadas áreas superficiais, como mostrado na Tabela 4. A molécula de azul de metileno pode ser adsorvida também em microporos grandes (0,8-2,0 nm) (NUNES e GUERREIRO, 2011).

Materiais com maior área superficial específica tendem a ter maior capacidade de adsorção, sendo essa, importante propriedade na seleção de CAs para remoção de poluentes (BARBOSA et al., 2014).

Observou-se maior capacidade de adsorção do CA produzido à 900 °C durante 2 horas, com menores valores de C_{eq} . A capacidade de adsorção do CA produzido à 900 °C durante 3 horas pode ter sido limitada pelo maior teor de cinzas encontrado em sua composição, como observado na Figura 5 - B.

Os parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir obtidos após ajuste estão apresentados na Tabela 7.

Os parâmetros q_0 e K_f da equação de Langmuir e Freundlich, respectivamente, são utilizados para estimar a capacidade máxima de adsorção de vários compostos químicos (BORGES et al., 2016). O parâmetro b da equação de Langmuir está relacionada à energia de adsorção, relaciona a distribuição do composto na fase líquida e na superfície dos carvões. O parâmetro n_f da equação de Freundlich é utilizado para verificar qualitativamente a intensidade de adsorção, indicando a afinidade do adsorvente em relação ao azul de metileno (VIANA, 2013).

Tabela 7 - Parâmetros de Freundlich e Langmuir para adsorção de azul de metileno dos carvões ativado e da testemunha

Tratamentos		Freundlich			Langmuir		
Temperatura (°C)	Tempo (h)	Kf	nf	R ²	q ₀	b	R ²
Testemunha	—	0,27	2,12	0,59	6,67	0,005	0,67
600	1	0,002	0,66	0,98	10,54	0,01	0,91
	2	0,008	0,76	0,94	12,1	0,01	0,92
	3	0,016	0,85	0,97	9,7	0,01	0,95
750	1	4,66	3,69	0,99	21,36	0,04	0,90
	2	2,97	2,47	0,92	30,02	0,02	0,84
	3	2,82	1,29	0,83	154,97	0,01	0,82
900	1	8,35	5,61	0,81	20,24	0,52	0,62
	2	54,47	3,44	0,96	55,87	11,45	0,91
	3	32,33	4,73	0,68	53,07	3,27	0,89

Kf = constante experimental de Freundlich ($\text{mg.g}^{-1} \cdot (\text{mg.L}^{-1})^{1/n}$); nf = constante que indica a intensidade da adsorção; q₀ = capacidade máxima de cobertura em monocamada (mg.g^{-1}); b = constante de Langmuir (L.mg^{-1}); R² = Coeficiente de determinação.

Analisando os valores do coeficiente de determinação (R²), os tratamentos ajustaram-se melhor ao modelo de Freundlich, exceto os CAs produzidos à 900 °C durante 3h e a testemunha, que ajustaram-se melhor ao modelo de Langmuir.

A constante experimental nf indica a intensidade adsorção e possui adsorção favorável quando tem valores entre 1 e 10. Os CAs produzidos à 600 °C possuem adsorção não favorável, pois tiveram baixa intensidade de adsorção. Já os CAs produzidos à 900 °C obtiveram maiores valores de nf quando comparado aos demais, indicando maior intensidade de adsorção e afinidade com o corante azul de metileno. Este resultado pode ser explicado pelo fato dos CAs produzidos à 600 °C possuírem menor área superficial e menor volume total de poros como mostrado na Tabela 5, conseqüentemente menor capacidade adsortiva.

Os valores da constante experimental Kf indicam que os materiais possuem capacidade em reter o adsorvato, de forma que, quanto maior o valor de Kf, maior a capacidade de retenção (MULLER et al., 2009). Observa-se que o CA produzidos à 900 °C por 2 horas teve melhor capacidade de retenção (kf) do azul de metileno, em torno de 54,47 quando comparado aos demais (Tabela 7), e também maior valor de q, 55, 87 mg.g^{-1} . Os CAs produzidos à 600 °C demonstraram, também, baixa capacidade de retenção do corante.

O CA produzido à 900 °C por 3 horas e a testemunha ajustaram-se melhor ao modelo de Langmuir e tiveram capacidade máxima de adsorção (q₀) igual a 53,07 e 6,67 mg.g^{-1} , respectivamente. O parâmetro b foi menor também para a testemunha, indicando menor intensidade de interação entre adsorção e adsorvente e energia de adsorção do azul de metileno em monocamada quando comparado ao CA produzido à 900 °C - 3h.

5.8. Cinética de adsorção dos carvões ativados

As curvas cinéticas de adsorção ajustadas aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens dos carvões ativados e da testemunha estão apresentadas na Figura 15.

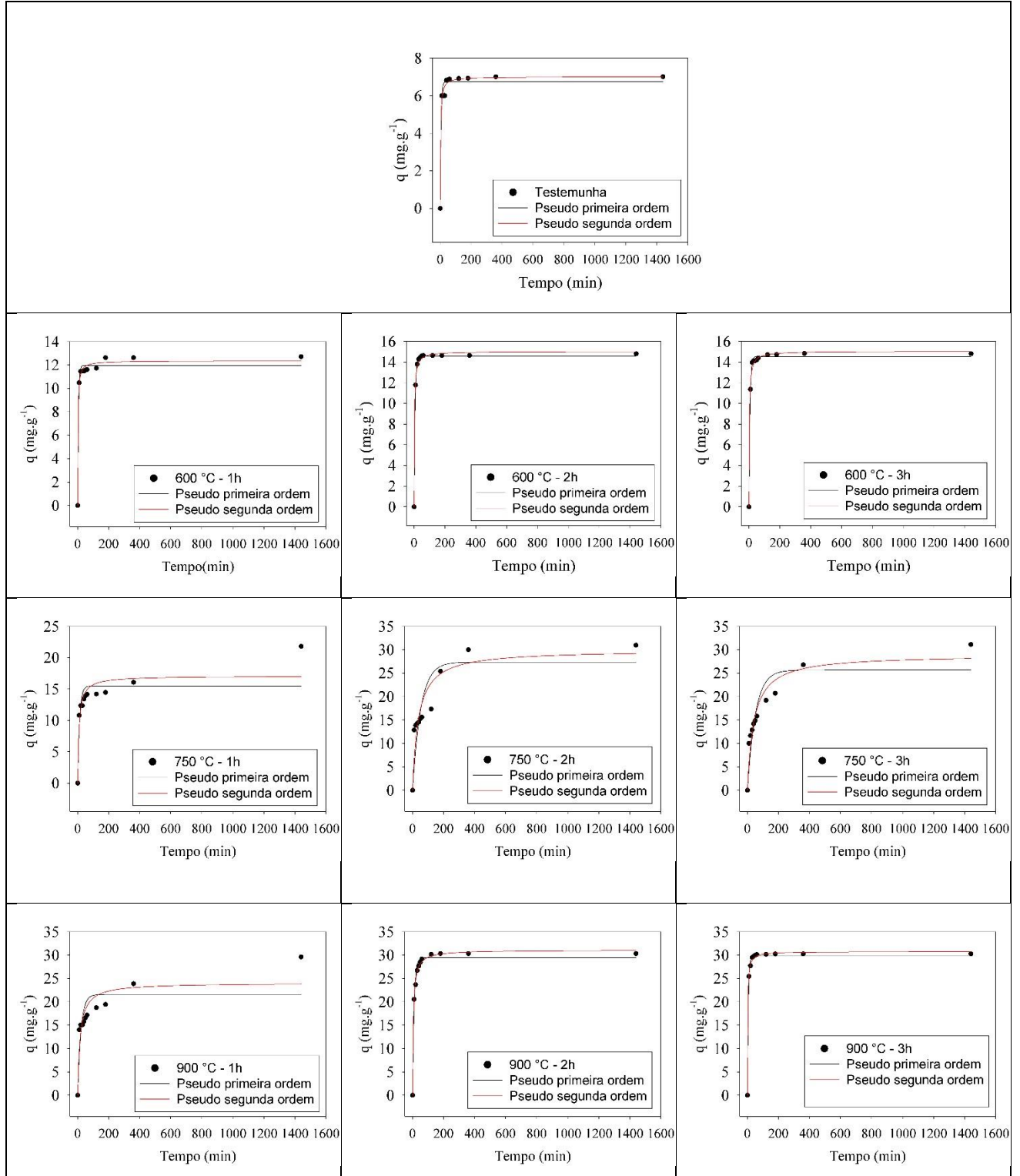


Figura 15 - Curvas cinéticas de adsorção de azul de metileno dos carvões ativados e da testemunha.

Observou-se que os carvões ativados entraram em equilíbrio em aproximadamente 200 minutos, exceto os produzidos à 750 °C durante 1, 2 e 3 horas e 900 °C por uma 1 hora. Estes tratamentos podem ter ainda sítios ativos disponíveis, logo demandam mais tempo de reação para atingirem o equilíbrio. A velocidade em que ocorre a adsorção pode estar relacionada com a porosidade e com os sítios de adsorção disponíveis na superfície do carvão, sendo mais rápida no início, seguido de um processo mais lento (NOBRE et al., 2015).

Os parâmetros obtidos após o ajuste nos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e os valores de determinação de cada tratamento e da testemunha, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros das curvas cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

Tratamentos		Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			qcal
Temperatura (°C)	Tempo (h)	q	K ₁	R ₂	q	K ₂	R ₂	
600	1	6,75	0,19	0,97	7,00	0,06	0,99	7,0
	2	11,95	0,20	0,98	12,35	0,04	0,99	12,7
	3	14,58	0,16	0,99	15,02	0,02	0,99	14,8
750	1	14,53	0,15	0,99	15,04	0,02	0,99	14,9
	2	15,46	0,08	0,78	17,08	0,006	0,87	21,8
	3	27,34	0,01	0,76	29,90	0,0009	0,86	29,9
900	1	25,64	0,01	0,84	28,97	0,0008	0,93	30,0
	2	21,56	0,04	0,72	24,05	0,002	0,84	29,6
	3	29,43	0,09	0,98	31,08	0,006	0,99	30,1
		29,93	0,17	0,99	30,75	0,016	0,99	30,5

q = quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); k₁ = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$); k₂ = constante da taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$); R² = Coeficiente de correlação; qcal = quantidade calculada do corante adsorvido por grama de adsorvente (mg.g^{-1}).

De acordo com os valores de coeficiente de determinação (R²) obtidos e de qcal, todos os materiais adsorventes produzidos tiveram melhores ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Verificou-se que o CA produzido à 900 °C durante 2 horas adsorveu maior quantidade do corante azul de metileno (31,08 mg/g), quando comparado aos demais. A maior capacidade de adsorção está atrelada ao maior volume de poros e maior área superficial dos CAs produzidos à 900 °C.

Os valores médios de eficiência de remoção do corante estão apresentados na Tabela 9, e observa-se que todos os CAs possuem maior eficiência quando comparados à testemunha (23%).

Tabela 9 - Eficiência de remoção do azul de metileno dos carvões ativados e da testemunha

Tempo (min)	Testemunha	Eficiência (%)								
		600 °C			750 °C			900 °C		
		1h	2h	3h	1h	2h	3h	1h	2h	3h
10	20	34,9	39,2	37,8	35,9	42,9	33,3	46,7	68,4	84,7
20	20,0	38,1	45,9	46,5	41,1	46,2	38,8	50,1	78,9	92,3
30	20,0	38,2	47,5	47,0	41,1	47,5	42,8	50,2	89,0	98,2
40	22,7	38,2	48,2	47,1	44,6	48,3	47,2	52,4	92,2	99,1
50	22,8	38,5	48,6	47,3	46,4	51,0	49,5	55,1	94,8	99,8
60	22,9	38,6	48,7	47,9	47,1	51,9	52,7	57,1	97,1	99,8
120	23,0	39,0	48,7	49,0	47,3	57,7	63,9	62,4	99,2	99,8
180	23,1	42,0	48,7	49,1	48,1	84,7	69,0	64,7	99,5	99,9
360	23,3	42,0	48,7	49,4	53,5	99,9	89,2	79,5	99,7	99,9
1440	23,3	42,3	49,3	49,3	72,6	99,9	99,9	98,6	99,8	99,9

Verificou-se aumento da eficiência de remoção do azul de metileno à medida que se aumentou o tempo e a temperatura de produção dos CAs. Os tratamentos à 600 °C atingiram eficiência máxima de 49 %, enquanto que os produzidos à 750 °C e à 900 °C, atingiram eficiência de remoção máxima de 99% em 24 horas.

Os carvões ativados produzidos à 900 °C por 2 e 3 horas, foram mais eficientes, removendo 68 e 84% do corante, respectivamente, em 10 minutos de reação. A maior eficiência de remoção está relacionada também à maior área superficial (1103,86 m²/g) e maior volume de poros (0,8930 cm³/g) dos CAs produzidos a essa temperatura.

Segundo Danish et al., (2018a), carvões ativados derivados de madeira *Acacia mangium* tiveram eficiência de remoção de aproximadamente 87% do corante azul de metileno. Cherifi et al., (2013) utilizaram carvão ativado comercial, e obtiveram remoção máxima de aproximadamente 100% do corante azul de metileno, em 24 horas. Já Danish et al., (2018b), produziram carvões ativados a partir do caule de bananeiras e verificaram remoção de 99% do corante azul de metileno em solução, em 10 min de reação.

5.9. Microscopia Eletrônica de Varredura dos carvões ativados (MEV)

Na Figura 16 estão apresentadas as imagens obtidas da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com magnitude 500x, da superfície dos carvões ativados produzidos à 600, 750 e 900 °C, durante 3 horas e a testemunha.

As superfícies dos carvões ativados foram modificadas quando comparadas com a testemunha, devido à ação do vapor d'água e CO₂ em elevadas temperaturas. Houve desobstrução dos poros dos CAs com o aumento da temperatura, com formação de cavidades regulares.

Durante o processo de ativação ocorre a remoção da matéria orgânica, do alcatrão e outros materiais voláteis que podem obstruir os poros na etapa da carbonização. A aglomeração e deposição de parte da matéria orgânica, bloqueia os poros, e a superfície do carvão pode apresentar textura rugosa e irregular (VIANA, 2013).

Os diferentes graus do processo de ativação física promove a modificação da superfície e desenvolvimento de novos poros, que atuam como sítios ativos e são fundamentais para capacidade de adsorção do carvão ativado (CHEN; HASHISHO, 2012).

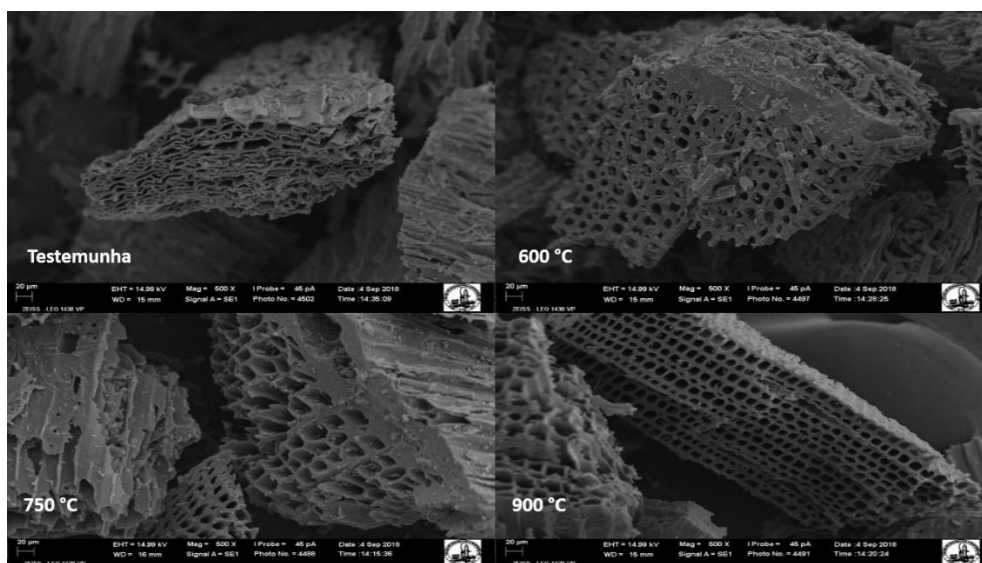


Figura16 - Micrografias das superfícies da testemunha e dos carvões ativados produzidos à 600, 750 e 900 °C, durante 3 horas.

6. Conclusões

O resíduo de painel compensado de *Pinus sp.* possui características químicas favoráveis para a produção de carvão ativado granular, como alto teor de carbono e baixo teor de cinzas, que originaram CAs com alto teor de carbono fixo e também baixo teor de cinzas.

O processo de ativação dos carvões utilizando vapor d'água e CO₂ foi eficaz e gerou produtos com grande volume de poros e área superficial de mais de 1000 m²/g, aproximando-se de carvões ativados comerciais.

Os carvões ativados produzidos à 750 °C durante 2 horas e 900 °C durante 1 hora foram os mais estáveis termicamente.

Os CAs produzidos à 900 °C durante 2 e 3 horas foram os mais eficientes para remoção do corante azul de metileno, com 68 e 84%, respectivamente, em apenas 10 minutos de adsorção. Porém, foram os que tiveram menor rendimento gravimétrico.

A temperatura e o tempo de ativação tiveram efeito significativo e influenciaram as características dos carvões ativados. A temperatura de 900 °C e tempo de 1 retrataram melhores resultados de ativação.

O modelo Freundlich representou bem o bando de dados no estudo de adsorção, assim como o modelo de pseudo – segunda ordem para o estudo de cinética.

7. Recomendações

Sugerimos, diante das conclusões do presente trabalho, que novos parâmetros devem ser avaliados a fim de buscar a otimização da produção de carvões ativados. Além disso, novas estratégias devem ser investigadas para compreender melhor o aproveitamento dos CAs de baixa qualidade, como síntese de compósitos que geram efeito sinérgico na adsorção.

8. Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa (NMM/ UFV), ao Laboratório de Imunovirologia Molecular (LIVM/UFV), ao Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea (LABCAT/UFV), ao Laboratório de Espectroscopia F-TIR (DEQ/UFV), ao

Laboratório de Espectroscopia Raman (DPF/UFV), ao Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM/UFV), ao Laboratório de Propriedades da Madeira (LPM/UFV) e ao Laboratório de Celulose e Papel (LCP/UFV).

9. Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8112: Carvão vegetal: Análise imediata. Rio de Janeiro, 1986, 8p.

AHMED, M. B.; SHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, G.; CHEN, M. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and waste water, **Bioresource Technology**, v. 214, p. 836–851, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard methods of evaluating properties of wood-base fiber and particles materials. Philadelphia, 1982.

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.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Editora UFV. 189 p. 2007.

BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico, **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BORGES, W. M. S.; ARANTES, A. C. C.; CASTRO, G. M. M.; BIANCHI, M. L.; NOBRE, J. R. C.; RESENDE, E. C.; CASTRO, J. P.; GUERREIRO, M.C. Produção, caracterização e avaliação da capacidade adsortiva de carvões ativados em forma de briquete, **Revista Matéria**, v.21, n.4, p. 930 – 942, 2016.

BREHM, J. M.; EISENHAUER, B. W.; STEDMAN, R. C. Environmental Concern: Examining the Role of Place Meaning and Place Attachment, **Society & Natural Resources**, v.26, n.5, p.522-538, 2013.

CHEN, H.; HASHISHO, Z. Fast preparation of activated carbon from oil sands coke using microwave-assisted activation. **Fuel**, v. 95, p. 178-182, 2012.

CHEN, W.; LIU, X.; HE, R. L.; LIN, T.; ZENG, Q. F.; WANG, X. G. Activated carbon powders from wool fibers, **Power Technology**, v. 234, p. 76-83, 2013.

CHERIFI, H.; FATIHA, B.; SALAH, H. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons, **Applied Surface Science**, v. 282, p. 52 – 59, 2013.

CYGANIUK, A.; GORSKA, O.; OLEJNICZAK, A.; LUKASZEWICZ, J. P. Pyrolytic production of microporous charcoals from different wood resources, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 98, p. 15–21, 2012.

CONTRERAS, M. S.; PÁEZ, C. A.; ZUBIZARRETA, L.; LÉONARD, A.; BLACHER, S.; OLIVERA-FUENTES, C. G.; ARENILLAS, A. A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides, **Carbon**, v. 48, n. 11, p. 3157-3168, 2010.

DANISH, M.; AHMAD, T.; HASHIM, R.; SAID, N.; AKHTAR, M. N.; MOHAMAD-SALEHE, J.; SULAIMAN, O. Comparison of surface properties of wood biomass activated carbons and their application against rhodamine B and methylene blue dye, **Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 11-18, 2018a.

DANISH, M.; AHMAD, T.; MAJEED, S.; AHMAD, M.; ZIYANG, L.; PIN, Z.; IGUBAL SHAKEEL, S. M. Use of banana trunk waste as activated carbon in scavenging methylene blue dye: Kinetic, thermodynamic, and isotherm studies, **Bioresource Technology Reports**, v. 3, p. 127 – 137, 2018b.

DIN EN 15104: Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen – Instrumental methods. Berlin: CEN, 2011a. 15 p.

DIN EN 15296: Conversion of analytical results from one basis to another. Berlin: CEN, 2011b. 15 p.

DIN EN 15290:2011-04 - Solid biofuels – Determination of major elements – Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti. Alemanha: CEN: 17 p. 2011c.

DIN EN 15297:2011-04 - Solid biofuels – Determination of minor elements – As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V and Zn. Alemanha. CEN: 15 p. 2011d.

DOMÍNGUEZ, J. C.; SANTOS, T. M.; RIGUAL, V.; OLIET, M.; ALONSO, M. V.; RODRIGUEZ, F. Thermal stability, degradation kinetics, and molecular weight of organosolv lignins from *Pinus radiata*, **Industrial Crops and Products**, v. 111, p. 889-898, 2018.

DUPIN, A.; SORDOILLET, D.; FRÉVILLE, K.; GIRARDCLOS, O.; GAUTHEIR, E. Thetaphonomic characterization of a charcoal production platform. Contribution of an innovative pair of methods: Raman analysis and micromorphology, **Journal of Archaeological Science**, v.109, p. 87 – 99, 2019

GLOBE NEWSWIRE, Global Activated Carbon Market to witness a CAGR of 12.1% during 2018-2024, Energias Market Research, 2018.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V. LUDWIG, C. H. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. New York: J. Wiley, p. 241-266, 1971.

GOMIDE, J. L. DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GORGULHO, H. F.; MESQUITA, J. P. GONÇALVES, F. ; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**, v. 26, n. 12, p. 1544-1555, 2008.

GRANT, G. A.; FISHER, P. R.; BARRET, J. E.; WILSON, P. C.; RAUDALES, R. E. Paclobutrazol removal from irrigation water using a commercial-scale granular activated carbon system, **Scientia Horticulturae**, v. 241, p. 160 – 166, 2018.

EL BOUNDATI, Y.; ZIAT, K.; NAJI, A.; SAIDI, M. Generalized fractal-like adsorption kinetic models: Application to adsorption of copper on Argan nut shell, **Journal of Molecular Liquids**, v. 276, p. 15–26, 2019.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, **Chemical Engineering Journal**, v.156, p. 2-10, 2010.

MAHDIHASANZADEH, M.; SIMCHI, A.; FAR, H. S. Nonporous composites of activated carbon metal organic frameworks for organic dye adsorption: Synthesis, adsorption mechanism and kinetics studies, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 81, p. 405- 414, 2019.

HO, Y.S.; McKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115-124, 1998.

HUSSEIN, A.; LARACHI, F.; ZIEGLER, D.; ALAMDARI, H. Effects of heat treatment and acid washing on properties and reactivity of charcoal, **Biomass and Bioenergy**, v. 90, p. 101 – 113, 2016.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Compendium of chemical terminology**: gold book. Zurich, 1994.

KABULOV, A. T.; NECHIPURENKO, S. V.; SAILAUKHANULY, Y.; MASTAI, Y.; YEFREMOV, S. A.; NAURYZBAYEV, M. K. Preparation and characterization of activated carbons prepared from wood waste and their application for gas separation, **International Journal of Chemical Science**, v. 13, n. 2, p. 747-758, 2015.

KAZMIERCZAK-RAZNA, J.; GRALAK-PODEMSKA, G.; NOWICKI, P.; PIETRZAK, R. The use of microwave radiation for obtaining activated carbons from sawdust and their potential application in removal of NO₂ and H₂S, **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 352–358, 2015.

KNOP, W. R.; MEIER, M. M.; PEZZIN, S. H. Preparação e caracterização de microcapsulas de poli (ureia formaldeído) preenchidas com diciclopentadieno, **Revista Matéria**, v. 19, n. 3, p. 266 – 273, 2014.

LIMA, R.V. **Carvão ativado de resíduos de *Tectona grandis***. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Lavras, 103p., 2015.

MAGALHÃES, M. A.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; SILVA, C. M; S.; COSTA, E. V. S.; TRUGILHO, P. F.; Chemical properties of pellets of *Pinus* sp. terrified in a screw type reactor, **Floresta**, v. 48, n. 4, p. 493-502, 2018.

MARYAM, S.; KHARRAZI; MIRGHAFFARI, N.; DASTGERDI, M. M; SOLEIMANI, M. A novel post-modification of powdered activated carbon prepared from lignocellulosic waste through thermal tension treatment to enhance the porosity and heavy metals adsorption, **Powder Technology**, v. 366, p. 358-368, 2020.

MARICHELVAM, M. K.; AZHAGURAJAN, A. Removal of mercury from effluent solution by using banana corm and neem leaves activated charcoal, **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 360 – 365, 2018.

MARQUES NETO, J. O.; BELLATO, C. R.; MILAGRES, J. L.; PESSOA, K. D.; ALVARENGA, S. Preparation and Evaluation of Chitosan Beads Immobilized with Iron(III) for the Removal of As(III) and As(V) from Water, **Journal of the Brazilian Chemical Society**., v. 24, n.1, p. 121-132, 2013.

MENÉNDEZ-DIAZ, J. A.; MARTIN-GULLÓN, L. Types of carbon adsorbents and their production, **Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation**, T.J. Badosz editor, 2006.

MENYA, E.; OLUPOT, P. W.; STORZC, H.; LUBWAMA, M.; KIROS, Y. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 129, p. 271–296, 2018.

MORI, F. A.; MENDES, L. M.; TRUGILHO, P. F.; CARDOSO, M. G. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento da aguardente de cana-de-açúcar, **Ciência de Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 3, p. 396 – 400, 2003.

MULLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e ambiental**, v. 14, n. 1, p. 29 – 38, 2009.

NABAIS, J. M. V., LAGINHAS, C. E. C., CARROTT, P. J. M., CARROTT, M. M. L. R. Production of activated carbons from almond shell, **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 2, pp. 234–240, 2011.

NCIBI, M. C.; MAHJOUB, B.; SEFFEN, M. Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dyes onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modeling analysis. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5582-5589, 2008.

NOBRE, J. R. C.; CASTRO, J. P.; MOTTA, J. P.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; BORGES, W. M. S.; MOULIN, J. C. Produção de carvão ativado de resíduo madeireiro da Amazônia, **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 108, p. 895-906, 2015.

NOR, N. M.; CHUNG, L. L.; TEONG, L. K.; MOHAMED, A. R. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, p. 658–666, 2013.

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

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam, **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 64–73, 2018.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante, **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

RAMBABU, N.; RAO, N. B. V. S. K.; SURISSETTY, V. R.; DAS, U.; DALAI, A. K. Production, characterization and evaluation of activated carbons from de-oiled canola meal for environmental applications, **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 572–581, 2015.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes, **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 277–290, 2017.

ROUMELI, E.; PAPADOPOULOU, E.; PAVLIDOU, E.; VOURLIAS, G.; BIKIARIS, D.; PARASKEVOPOULOS, K. M.; CHRISAFIS, K. Synthesis, characterization and thermal analysis of urea formaldehyde/nano SiO₂ resins. **Thermochimica Acta**, v. 527, p. 33-39, 2012.

ROWELL, R. M. et al. Cell wall chemistry. In: ROWELL, R.M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton: CRC Press, p.121-138, 2005.

SANTANA, G. M.; LELIS, R. C. C.; PAES, J. B.; MORAIS, R. M.; LOPES, C. R.; Activated carbon from bamboo (*Bambusa vulgaris*) for methylene blue removal: prediction to the environment applications, **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 28, n. 3, p. 1179-1191, 2018.

SHAFEEYAN, M. S.; DUAD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 2, p. 143-151, 2010.

SPEIGHT, J. G. Properties of Inorganic Compounds. **Environmental Inorganic Chemistry for Engineers**, p. 171–229, 2017.

SONG, X.; ZANG, Y.; YAN, C.; JIANG, W.; CHANG, C. The Langmuir monolayer adsorption model of organic matter into effective pores in activated carbon, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 389, p. 213-219, 2013.

SOUZA, N. D.; AMODEI, J. B.; XAVIER, C. N.; DIAS JUNIOR, A. F.; CARVALHO, A. M. 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, 2016.

TAN, X. F.; LIU, S. B.; LIU, Y. G.; GU, Y. L.; ZENG, G. M.; HU, X. J.; WANG, X.; LIU, S. H.; JIANG, L. H. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: multiple applications in environmental protection and energy storage, **Bioresource Technology**, v. 227, p. 359–372, 2017.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 204 om-88: solvent extractives of wood and pulp. 1996. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, USA. Cd-Rom, 2001.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 264 om-88: preparation of wood for chemical analysis. 1998. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, USA. Cd-Rom, 2001.

TECNOCARBO CARVÕES ATIVADOS, O que é carvão ativado/tipos de adsorção,
< <http://tecnocarbo.com.br/o-que-e-carvao-ativado/> > 06 de mar.de 2020.

TSENG, R. L, WU, F. C, JUANG, R. S. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons, **Carbon**, v. 41, n.3, p. 487–495, 2003.

THINAKARAN, N.; PANNEERSELVAM, P.; BASKARALINGAM, P.; ELANGO, D.; SIVENASAN, S. Equilibrium and kinetic studies on the removal of acid red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells, **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 142 – 150, 2008.

VIANA, M. M. Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso. 2013. 219 f. Dissertação (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

World activated Carbon. Industry study with forecast 2018-2023, The Freedonia group, 2014.

YORGUN, S.; YILDIZ, D.

Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H_3PO_4 , **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 122- 131, 2015.

YOU, S.; OK, Y. S.; CHEN, S. S.; TSANG, D. C. W.; KWON, E. E.; LEE, J.; WANG, ChH. A critical review on sustainable biochar system through gasification: energy and environmental applications, **Bioresource Technology**. v. 246, p. 242–253, 2017.

ZHANG, Y. J.; XING, Z. J.; DUAN, Z. K.; LI, M.; WANG, Y. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste, **Applied Surface Science**, v. 315, p. 279–286, 2014.

ZHANG, L.; ZHENG, W.; WANG, Z.; MA, Y.; JIANG, L.; WANG, T. Efficient degradation of lignin in raw wood via pretreatment with heteropoly acids in γ -valerolactone/water, **Bioresource Technology**, V. 261, p. 70–75, 2018.

ZHOU, C.; LUI, G.; WANG, X.; QI, C. Co-combustion of bituminous coal and biomass fuel blends: Thermochemical characterization, potential utilization and environmental advantage, **Bioresource Technology**, v. 218, p. 418–427, 2016.

Capítulo 3

ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO NEUTRO POR FILMES COMPÓSITOS DE QUITOSANA E CARVÃO ATIVADO

Resumo

Corantes e pigmentos são amplamente utilizados em indústrias têxteis, de papel e de cosméticos para dar cor aos seus produtos. A liberação dessas substâncias nos efluentes podem representar grande risco ao meio ambiente e à saúde humana. Pesquisas apontam a utilização de materiais adsorventes para remoção de poluentes de águas residuais e efluentes, os quais podem ser obtidos a partir de materiais renováveis como a biomassa, biopolímeros (quitosana) ou compósitos que tenham efeito sinérgico na adsorção. Dessa forma, o objetivo do trabalho foi produzir e avaliar filmes compósitos de carvão ativado e quitosana como adsorventes do corante vermelho neutro. Os CAs foram produzidos a partir de resíduo da indústria moveleira, utilizando CO₂ e vapor d'água. As variáveis do processo de ativação foram tempo (1 e 2 horas) e temperatura (600 e 750 °C). Foram produzidos cinco filmes, sendo um filme de quitosana pura (T1) e quatro filmes de carvão ativado com quitosana (T2, T3, T4 e T5). O filme T5 aumentou em aproximadamente 87% a sua capacidade de adsorção e 43% sua eficiência de remoção do corante vermelho neutro, quando comparado ao T1. A presença dos carvões ativados nos filmes proporcionaram melhorias nas propriedades físicas, como aumento da área superficial e volume de poros e, conseqüentemente, maior capacidade de adsorção do corante vermelho neutro, verificando efeito sinérgico na adsorção pelos filmes compósitos. De acordo com os resultados de adsorção e cinética, os dados foram bem representados pelos modelos de Freundlich e Pseudo-segunda ordem, respectivamente.

Palavras-chave: Biopolímero, poluentes, resíduo da indústria moveleira

1. Introdução

Corantes e pigmentos são amplamente utilizados, principalmente, em indústrias têxteis, de papel, plásticos, couros, alimentos e de cosméticos para dar cor aos seus produtos. A sua liberação nos efluentes pode representar grande risco ao meio ambiente e à saúde humana, pois mesmo em pequenas quantidades, os corantes são visíveis e carcinogênicos. Como resultado, os governos estabelecem políticas ambientais e restrições quanto a qualidade das águas residuais, e as indústrias são obrigadas a exercer o tratamento dos efluentes (CUPTA et al., 2013).

A maioria dos corantes são tóxicos, incluindo o vermelho neutro, que é um corante catiônico, muito utilizado em pesquisa biológica, para tingir tecidos embrionários e células vivas. O vermelho neutro pode produzir monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e cloretos de hidrogênio, que são nocivos à saúde humana (IRAM et al., 2010).

Pesquisas apontam a utilização de grande variedade de materiais adsorventes para remoção de poluentes dos recursos hídricos, que podem ser obtidos a partir de materiais renováveis como a biomassa ou biopolímeros, sendo este relatado, por exemplo, por talos de milho em pó e quitosana (RAHMI et al., 2018).

A quitosana é um biopolímero sintetizado a partir da desacetilação da quitina. É encontrada em carapaças de crustáceos (caranguejo, camarão, lagosta), e também na parede celular de fungos, sendo um dos biopolímeros mais abundantes da natureza (LIU et al., 2012).

Quimicamente, a quitosana é um copolímero composto por unidades estruturais de 2-amino-2-desoxi-*D*-glicopirranose e 2-acetamido-2-desoxi-*D*-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4) (GONSALVES et al., 2011). O polímero quitosana além de ser um composto renovável, possui baixa toxicidade, insolubilidade em água, alta bioatividade, biodegradabilidade e reatividade dos grupos aminos desacetilados (SINGH et al., 2008). É empregado em diversas áreas e considerado polímero multifuncional, sendo aplicado para redução do colesterol, na fabricação de embalagens, na biorremediação por adsorção de corantes e metais pesados, dentre outros (NESIC et al., 2012).

A quitosana tem em sua composição grupos aminos e hidroxilas, que tornam sua estrutura quimicamente reativa (KARAER e KAYA, 2016) e sua versatilidade é atribuída aos grupos aminos livres que são expostos após as reações de desacetilação da quitina, aumentando a quantidade de sítios ativos e proporcionando seletividade no processo de adsorção (ZHANG et al., 2016). Porém, esse biopolímero puro utilizado como adsorvente apresenta algumas desvantagens, como baixa estabilidade química e resistência mecânica. Entretanto estas

características podem ser otimizados por meio da adição de agente de reticulação e de carga durante o processo de utilização (TRAN et al., 2013).

Além disso, estudos indicam que o formato esférico ou filmes das partículas de quitosana resulta em aumento da área superficial e torna-se característica favorável à adsorção de poluentes, diferente da quitosana comercial, que tem aspecto de partículas geometricamente irregulares. Os filmes de quitosana tornam-se atraentes por manter as características de adsorção do biopolímero, impedem a solubilização da quitosana e facilitam a separação sólido / líquido após a adsorção (ANDRADE et al., 2012; CARVALHO et al., 2019).

Para melhorar o desempenho da quitosana como adsorvente, substâncias são adicionadas como suporte para sua imobilização, como por exemplo areia, argila e carvão ativado. A utilização do carvão ativado como suporte possui vantagens por ser material com boa capacidade de adsorção para diferentes tipos de poluentes, por possuir elevada área superficial e boa resistência mecânica e química (SHARIFIFARD et al., 2016). Além disso, com a otimização durante o processo de produção dos materiais adsorventes, menores quantidades de quitosana podem ser utilizadas na produção de um novo compósito (NGAH et al., 2011).

O carvão ativado é um adsorvente de sucesso, porém é produzido, na sua maioria, por materiais não renováveis, como o carvão mineral. Logo, pesquisadores investigam e buscam por novos precursores, de baixo custo e alta disponibilidade, como os renováveis (LIEW et al., 2018). Portanto, estudos apontam a utilização de diferentes biomassas, bem como resíduos agrícolas e florestais, para a produção de carvão ativado, biochars e de compósitos que o utilizam, por meio da otimização das variáveis durante seu processo de produção, garantindo um produto com propriedades de adsorção eficaz (PREMARATHNA et al., 2019).

2. Objetivo

Produzir e avaliar os filmes compósitos de carvão ativado e quitosana como adsorventes do corante vermelho neutro.

2.1. Objetivos específicos

- Avaliar o efeito do tempo e da temperatura de ativação na qualidade de filmes adsorventes produzidos com CA e quitosana;
- Determinar a capacidade máxima de adsorção do corante vermelho neutro pelos filmes, aplicação do modelo de isoterma de langmuir e freundlich;

- Avaliar a cinética de adsorção do corante vermelho neutro pelos filmes, aplicando os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, além de avaliar a eficiência de remoção.

3. Material e métodos

3.1. Coleta e preparo do material precursor dos CAs

Utilizou-se como material precursor, resíduo de painel compensado de madeira de *Pinus* sp., proveniente de descarte da marcenaria do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa. O material foi fragmentado em moinho martelo, peneirado e classificado o que passou na peneira de 40 mesh e ficou retido na de 60 mesh.

3.2. Caracterização dos materiais precursores

3.2.1. Composição química

A composição química elementar (carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre) do resíduo e da quitosana foram determinadas de acordo com a norma DIN EN 15104 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011a). O equipamento utilizado foi o Vario Micro Cube CHNS, Elementar®. O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma da ABNT NBR 8112 (ABNT, 1986) e o teor de oxigênio foi determinado pelo somatório do carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e teor de cinzas decrescido de 100, conforme a norma DIN EN 15296 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011b).

Para determinação da composição química estrutural do resíduo de painel compensado, as amostras foram peneiradas e utilizada a fração que ficou retida na peneira de 60 mesh (ASTM, 1982). A determinação do teor absolutamente seco da madeira foi realizada conforme a norma TAPPI 264 om-88 (TAPPI, 1998). Os teores de extrativos foram determinados de acordo com a norma TAPPI 204 om-88 (TAPPI, 1996), utilizando-se o método de determinação de extrativos totais, apenas substituindo o etanol/benzeno, pelo etanol/tolueno.

Os teores de lignina insolúvel foram determinados em duplicata pelo método Klason, modificado de acordo com o procedimento proposto por Gomide e Demuner (1986). A lignina solúvel foi determinada por espectrometria, conforme Goldschimid (1971), a partir da diluição do filtrado proveniente do procedimento para obtenção da lignina insolúvel. O teor de lignina total foi determinado por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel, e o teor de holoceluloses foi obtido pelo somatório dos teores de extrativos e lignina totais, subtraído de 100.

3.3. Produção do carvão vegetal

As carbonizações do resíduo de painel compensado foram realizadas em forno tipo mufla. O controle de aquecimento foi feito manualmente, com incremento de 50 °C a cada 30 minutos, o que corresponde a taxa de aquecimento média de 1,67 °C.min⁻¹. A temperatura inicial foi de 100 °C e temperatura final de 450 °C, permanecendo nesta última por um período de 60 minutos, sendo, portanto, o tempo total de carbonização médio de 4,5 horas. As carbonizações do material obteve rendimento gravimétrico médio de 37%. Os gases condensáveis foram recuperados por meio de condensador tubular adaptado à porta da mufla.

3.4. Produção de carvões ativados (CAs)

Para ativação física do carvão vegetal utilizou-se vapor d'água produzido em autoclave, sob pressão de 1,5 kg. cm⁻² à 127 °C e CO₂, com vazão de aproximadamente 5,3 g.min⁻¹ e 120 ml.min⁻¹, respectivamente. Uma massa de 115 g do material carbonizado foi submetida à ação dos gases no interior de um reator de aço inox, a qual foi inserido em um forno tipo mufla, conforme ilustrado na Figura 1. O gás e o vapor foram injetados por mangueira de silicone (2 cm de diâmetro) acopladas à uma tubulação (40 cm de comprimento) que atravessa a tampa do reator. A parte final dessa tubulação possui 6 perfurações (0,5 cm de diâmetro cada) que permitem a homogeneização dos gases com o material dentro do reator.

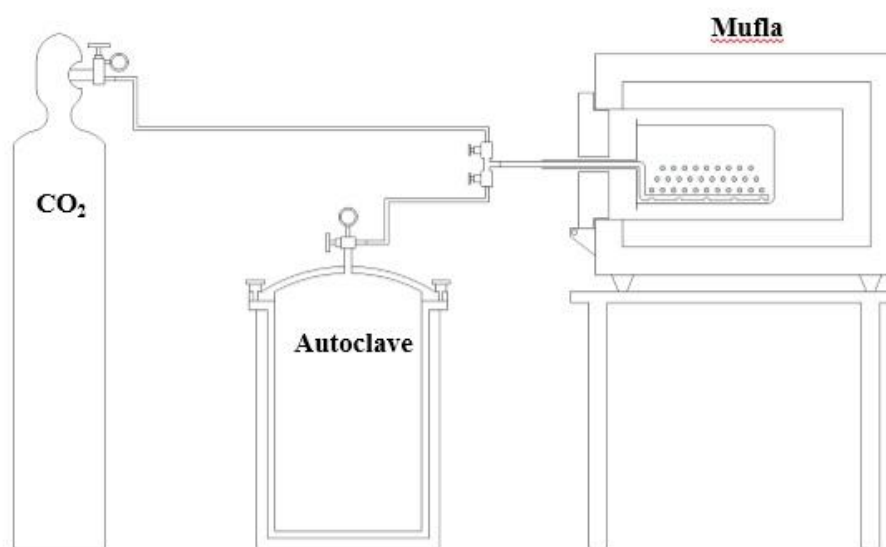


Figura 1 - Esquema do processo de ativação física.

As temperaturas e os tempos utilizados no processo de ativação física foram de 600 e 750 °C e 1 e 2 horas, respectivamente.

Na Figura 2 está representado as etapas do processo de produção do carvão ativado, onde o material precursor primeiro passa pela etapa de processamento e ajuste da granulometria desejada (pó), seguido pelo processo de carbonização e por fim, a etapa de ativação.



Figura 2 - Fluxograma do processo de produção dos carvões ativados fisicamente.

3.5.Filmes compósitos de carvão ativado e quitosana

Os filmes compósitos foram preparado dissolvendo-se 4 g de quitosana em pó em 100 mL de ácido acético 5% (m/v). Nesta solução foi adicionado 4 g de carvão ativado em pó, permanecendo sob agitação por 1 hora até a completa homogeneização. O gel formado foi vertido em placas de petri de 10 cm de diâmetro e seco em estufa a 60 °C por 8 horas até a evaporação do solvente e formação dos filmes. Depois adicionou-se uma solução de NaOH (1 mol.L⁻¹) aos filmes até cobri-los, os quais permaneceram em repouso por 24 horas, e em seguida foram lavados com água deionizada (adaptado de MARQUES NETO et al., 2019). Da mesma maneira foi sintetizado o filme de quitosana pura, ou seja, sem a adição do carvão ativado. Na Figura 3 está esquematizado o processo de síntese dos filmes compósitos de CA e quitosana.

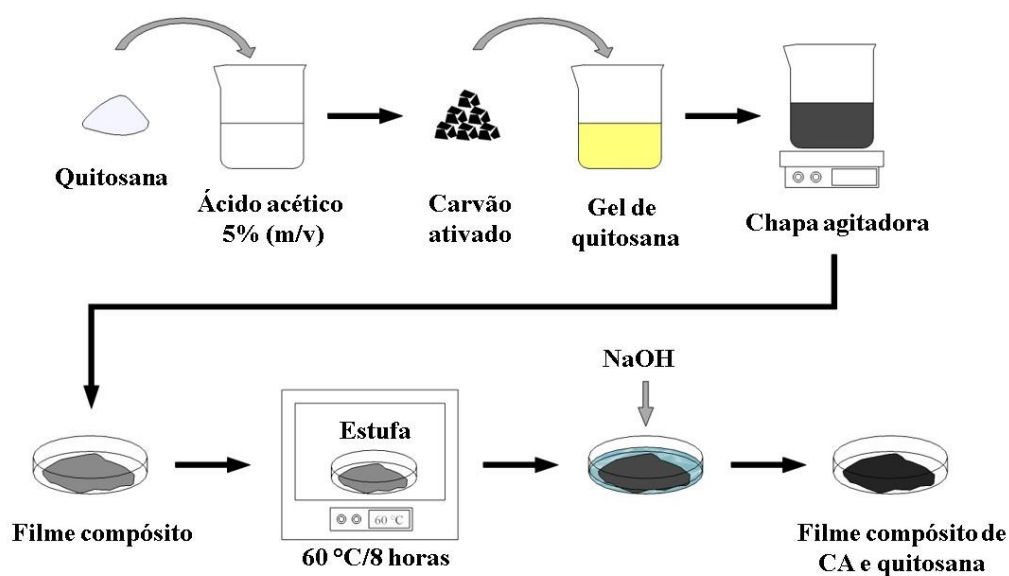


Figura 3 - Esquema do processo de produção dos filmes compósitos.

Foi produzido um filme de quitosana pura, representado por T1, e quatro filmes de carvão ativado com quitosana (Figura 4). O filme T2 é referente ao carvão ativado produzido à 600 °C durante 1 hora + quitosana, T3 ao carvão ativado produzido à 600 °C durante 2 horas + quitosana, T4 ao carvão ativado produzido à 750 °C durante 1 hora + quitosana e T5 ao carvão ativado produzido à 750 °C durante 2 horas + quitosana.

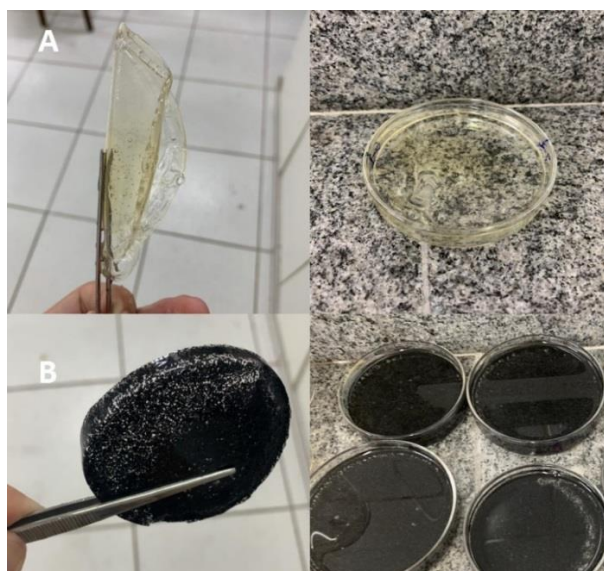


Figura 4 – Filme de quitosana pura (A) e filmes compósitos de carvão ativado com quitosana (B).

3.6. Caracterização dos filmes

3.6.1. Composição química

Os filmes foram macerados e peneirados, recolhendo-se a fração que passou na peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh. A composição química elementar (carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio) foi determinada de acordo com a norma DIN EN 15104 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2011a) e o teor de cinzas de acordo com a norma da ABNT NBR 8112 (ABNT, 1986). O equipamento utilizado foi o Vario Micro Cube CHNS, Elementar®. A análise foi realizada no Laboratório de Celulose e Papel (LCP), do Desparamento de Engenharia Florestal, da Universidade Federal de Viçosa.

3.6.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para determinar os grupos químicos funcionais. Os filmes foram macerados e peneirados, recolhendo-se a fração que passou na peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh. Aproximadamente 2 mg de cada filme foram analisados em um instrumento VARIAN 660 IR, com acessório de refletância atenuada total (PIK Glande ATR), em uma faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} . A análise foi realizada no Laboratório de Espectroscopia F-TIR, do Departamento de Química, da Universidade Federal de Viçosa.

3.6.3. Análises espectroscópicas por difração de raio-X

A difratometria de raio X é uma técnica de caracterização de estruturas cristalinas. A difração é uma interferência que ocorre quando uma onda encontra um obstáculo e esta é capaz de contornar os obstáculos e se dispersar. Os filmes foram macerados e peneirados, recolhendo-se a fração que passou na peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh. A análise foi processada em um difratômetro de Raios X modelo D8 Discover (Bruker), utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$), com uma variação angular 2θ de 10 a 50° e taxa de varredura de 0,05° s^{-1} . Foi realizada no Laboratório de difração de raios-x (SisNano), do Departamento de Física, da Universidade Federal de Viçosa.

3.6.4. Área superficial específica e diâmetro dos poros

Os filmes foram macerados e peneirados, recolhendo-se a fração que passou na peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh e aproximadamente 10 mg de cada filme

foram tratados a 150 °C, sob fluxo de nitrogênio, por 4 horas. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos filmes foram realizadas a 77 K, utilizando o equipamento AUTOSORB-1, Quantachrome. A área superficial específica foi calculada usando-se a equação BET e o volume e diâmetro dos poros utilizando o método BJH.

3.6.5. Isotermas de adsorção

Para obtenção das isotermas de adsorção dos filmes utilizou-se o corante catiônico vermelho neutro (VN), cuja estrutura química está apresentada na Figura 5.

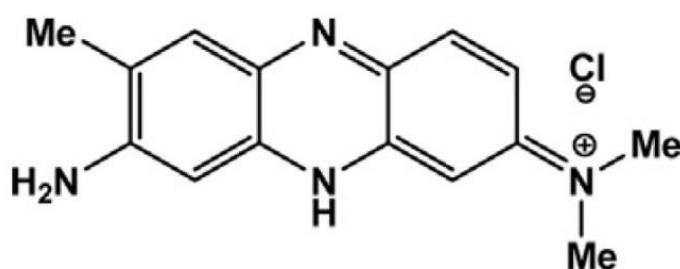


Figura 5 – Estrutura química do corante vermelho neutro (GOMES et al., 2016).

Os filmes foram macerados e peneirados, recolhendo-se a fração que passou na peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh. Amostras de 0,1 g dos filmes foram adicionadas em 10 mL das soluções de VN com diferentes concentrações (100, 200, 300, 400 e 500 mg.L⁻¹), para cada filme. Em seguida essas soluções foram inseridas em frascos âmbar e mantidas sob agitação a 100 rpm em chapa agitadora por 24 horas, em pH neutro à temperatura ambiente.

As medidas das concentrações de equilíbrio foram realizadas sem um espectrofotômetro UV-Visível (Applied Biosystems, modelo SP-2000 de UV). Foram construídas curvas analíticas a partir da diluição de uma solução estoque de 2.000 mg.L⁻¹ com faixa de concentração de 1,00 mg.L⁻¹ a 20,00 mg.L⁻¹. Em intervalos pré-estabelecidos eram retiradas alíquotas de 100 µL para cada frasco contendo AM e VN e as medidas das concentrações de equilíbrio foram feitas em comprimento de onda $\lambda = 530$ nm (vermelho neutro).

A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, q_{eq} (mg.g⁻¹), foi calculada utilizando a Equação 1 (MARYAM et al., 2020):

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

onde: C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial do corante; C_e (mg.L^{-1}) é a concentração do corante no equilíbrio; V (L) é o volume da solução; e m (g) é a massa do adsorvente (filme).

3.6.6. Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção dos filmes foi realizado para a determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio, além da quantidade adsorvida do corante vermelho neutro (VN), em pH neutro e em temperatura ambiente.

Os filmes foram macerados e peneirados, recolhendo-se a fração que passou na peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh. Foram adicionados 0,1g dos filmes em 10 mL de soluções de vermelho neutro na concentrações de 300 mg.L^{-1} , para cada filme, os quais foram inseridos em frascos âmbar e mantidos sob agitação a 100 rpm em chapa agitadora por 24 horas. Em intervalos predeterminados de 0; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 180; 360; 1.440 minutos, foram retiradas alíquotas das soluções de $100\mu\text{L}$ e suas concentrações mensuradas utilizando espectroscopia de UV-Visível (Applied Biosystems, modelo SP-2000 de UV) no comprimento de onda $\lambda = 530 \text{ nm}$ (vermelho neutro) em análise pontual de absorbância. A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, q_{eq} (mg.g^{-1}), também foi calculada utilizando a Equação 1.

A eficiência de remoção do corante vermelho neutro foi calculada de acordo com a equação abaixo (IGBAL et al., 2016):

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{100 \times (C_0 - C_e)}{C_0} \quad (2)$$

onde: C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial das soluções; C_e (mg.L^{-1}) é a concentração final depois de certo tempo de reação.

4. Análise dos dados

Os dados da composição química elementar dos precursores foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado com dois tratamentos (resíduo e quitosana), em três repetições, totalizando seis unidades amostrais. Os dados da composição química elementar dos filmes foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado com cinco tratamentos (T1, T2, T3, T4 e T5), em três repetições, totalizando quinze unidades amostrais. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e quando observado efeito significativo dos tratamentos, as médias foram comparadas entre si pelo teste de Tukey, a 95% de probabilidade.

Os dados das isotermas de adsorção de vermelho neutro dos filmes foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich utilizando-se o software SigmaPlot 11.0.

O modelo proposto por Langmuir é representado pela Equação 3 (DADA et al., 2012):

$$q = \frac{q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3)$$

onde: q é a quantidade adsorvida na fase sólida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e é a concentração no equilíbrio na fase líquida ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); q_0 é a constante de Langmuir que representa a capacidade máxima de cobertura da monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); b é a constante de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

A Equação 4 expressa o modelo proposto por Freundlich (WONG et al., 2004):

$$q = k_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad (4)$$

onde: q é a quantidade adsorvida na fase sólida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e é a concentração de equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_f é a constante de Freundlich que indica a capacidade do adsorvente; e n_f é a constante experimental que representa a intensidade da adsorção.

A equação de Freundlich considera a adsorção em várias camadas sobre superfícies heterogêneas, enquanto a isoterma de Langmuir considera que os sítios de adsorção são finitos e há formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente (GEBREEGZIABHER et al., 2019).

Os dados de cinética de adsorção dos filmes foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os ajustes e obtenção dos parâmetros foram realizados no software SigmaPlot 11.0.

O modelo de Lagergren, trata-se de um modelo de pseudo-primeira ordem fornece uma análise simples da cinética de adsorção, assume que a taxa de adsorção é proporcional à diferença entre q_e e q_t , é mais adequado para baixas concentrações de soluto e é dada pela Equação 5 (NETHAJI et al., 2013):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (5)$$

onde: k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Separando as variáveis da Equação 5, integrando e reordenando, o modelo pseudo-primeira pode ser expresso pela Equação 6 (NETHAJI et al., 2013):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem assume que a taxa de adsorção não é proporcional ao de número de sítios disponíveis na superfície do adsorvente, considera que o processo de adsorção é controlado por um mecanismo de adsorção química, é indicado pela equação 7 (DA'NA; AWAD, 2013):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Onde: k_2 é a constante da taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Integrando e reordenando as variáveis da Equação 7, o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso pela Equação 8 (DA'NA; AWAD, 2013):

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot q_e^2} \quad (8)$$

5. Resultados e discussões

5.1. Propriedades químicas dos precursores

Na Tabela 1 estão apresentados os valores médios da composição química estrutural do resíduo de painel compensado de *Pinus* sp. e composição química elementar do resíduo e da quitosana. A análise de variância indicou que houve diferença na composição elementar entre o resíduo e a quitosana, para os teores de carbono, nitrogênio, enxofre, oxigênio e cinzas.

Observou-se que o resíduo possui característica favoráveis para produção de carvão ativado, como o alto teor de carbono e baixo teor de cinzas (1,75 %).

Tabela 1 - Composição química estrutural e elementar dos precursores

Composição química estrutural (%)	Precursores	
	Resíduo de painel compensado de <i>Pinus sp.</i>	
Lignina total	35,96	
Extrativos totais	6,77	
Holoceluloses	57,27	
Composição elementar (%)	Resíduo de painel compensado de <i>Pinus sp.</i>	Quitosana
C	52,80 A	44,00 B
H	5,86 B	5,92 B
N	0,27 B	7,48 A
S	0,08 B	1,92 A
O	39,24 B	40,40 A
Cinzas	1,75 A	0,28 B

Médias seguidas da mesma letra maiúscula, entre linhas, não diferem entre si a 5% de significância pelo teste Tukey.

Observa-se que o resíduo possui maior teor de carbono quando comparado a quitosana comercial. Porém, possui também maior teor de cinzas, pois se trata de resíduo da indústria moveleira, onde utilizam adesivos à base de ureia formaldeído, além de tintas para confecção e acabamentos de painéis de madeira, portanto, constituem maior teor de inorgânicos em sua composição.

O tipo de matéria-prima para produção do carvão ativado e o seu processo de fabricação influenciam consideravelmente no teor de cinzas. Quanto menor o teor de inorgânicos presentes no CA, melhor é o processo de adsorção, visto que os materiais minerais interagem preferencialmente com a água, devido ao caráter hidrofílico. Assim, quanto menor o teor de cinzas, maior a capacidade adsortiva (CATELAN; MENDES, 2019).

O elevado teor de nitrogênio da quitosana comercial é oriundo dos grupos amina presente em sua estrutura. Na obtenção da quitosana via desacetilação da quitina, os grupos acetamido ($-NHCOCH_3$) das unidades de *N*-acetilglicosamina remanescentes do precursor são convertidos em grupos amina ($-NH_2$), em taxas variadas, para originar o heteropolissacarídeo com diferentes graus de desacetilação (GD). Em geral, a quitina só passa a ser considerado quitosana quando o GD se torna igual ou superior a 60%, percentagem a partir da qual o biopolímero se torna solúvel em soluções ácidas diluídas (ALVES; MANO, 2008).

A quitosana possui maior teor de enxofre e oxigênio quando comparada ao resíduo da indústria moveleira. O biopolímero é composto por unidades estruturais de 2-amino-2-desoxi-

D-glicopirranose e 2-acetamido-2-desoxi-*D*-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4) e possui diversos grupos OH em sua composição (KARAER e KAYA, 2016).

5.2. Propriedades químicas dos filmes

Na Tabela 2 estão apresentados os valores médios da composição química elementar dos filmes compósitos de CA e quitosana e o filme de quitosana pura (T1). A análise de variância indicou que houve diferença na composição elementar dos filmes para os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e cinzas.

O filme de Quitosana (T1) possui menor teor de carbono e de cinzas quando comparado aos demais. Em contrapartida os filmes compósitos de carvão ativado e quitosana possuem menor teor de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio quando comparados ao filme de quitosana pura. Essa alteração na composição elementar dos filmes é gerada pela composição do carvão ativado produzido em diferentes tempos e temperaturas de ativação.

Tabela 2 – Composição química elementar dos filmes

Filmes	Porcentagem (%)				
	C	H	N	O	Cinzas
T1	45,15 c	5,96 a	7,75 a	40,05 a	0,02 b
T2	56,65 b	4,85 b	5,09 c	31,50 b	1,28 a
T3	56,60 b	4,83 b	5,38 bc	31,20 b	1,30 a
T4	57,45 a	4,38 b	5,16 bc	30,00 c	1,34 a
T5	57,35 a	4,40 b	5,45 b	31,15 b	1,38 a

Médias seguidas da mesma letra minúscula, entre colunas, não diferem entre si a 5% de significância pelo teste Tukey. T1: quitosana; T2: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 1 hora + quitosana; T3: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 2 horas + quitosana; T4: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 1 hora + quitosana; T5: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 2 horas + quitosana.

Houve incremento do teor de carbono nos filmes compósitos, à medida que se aumentou a temperatura de ativação dos carvões. Os filmes T4 e T5 possuem maior teor de carbono, quando comparado aos demais.

Durante do processo de carbonização e posterior ativação da biomassa, há formação de um produto rico em carbono, devido a eliminação dos elementos não carbonáceos como hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Isso ocorre em virtude da degradação parcial da matéria orgânica e liberação de substâncias voláteis (PENA et al., 2020). A redução do teor de hidrogênio e oxigênio no carvão ativado, por exemplo, pode ser atribuído à perda de grupos

OH causada pela desidratação, reações de desidrogenação e rompimento de ligações de hidrogênio na estrutura do carvão (YOU et al., 2017). Portanto, quanto maior a temperatura de ativação, maior o teor de carbono e menores teores de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

O teor de cinzas dos filmes compósitos está relacionado à presença de materiais inorgânicos nos carvões ativados, e observa-se que não houve diferença significativa entre eles. Durante o processo de ativação dos carvões, ocorre degradação da matéria orgânica, degradação parcial da matriz carbonácea devido à volatilização dos compostos ricos em carbono e concentração dos inorgânicos, que são produtos de difícil degradação (JEONG et al., 2016).

5.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos filmes (FTIR)

Na Figura 6 estão representados os espectros dos filmes compósitos de CA e quitosana e de quitosana pura. Os grupos funcionais presentes nos filmes podem ser interpretados a partir das bandas de absorção obtidas na análise de espectroscopia eletrônica na região do infravermelho.

No espectro da quitosana pura, a banda próxima à 3360 e 3279 cm^{-1} refere-se ao estiramento de ligação do grupo NH_2 e ao grupo funcional OH, respectivamente (MARQUES NETO et al., 2019). Observou-se que o filme T2 possui essas bandas um pouco mais intensa quando comparada aos demais filmes compósitos, indicando a presença de estruturas hidroxiladas em maior quantidade.

A banda próximo à 2863 cm^{-1} refere-se ao estiramento de ligação C-H do grupo CH_2 das piranoses (HUANG et al., 2009). Observou-se também que o filme T2 possui essa banda ligeiramente maior quando comparado aos demais filmes compósitos.

As bandas características do biopolímero quitosana (T1) são observadas na região entre 1700 e 1300. A banda próximo a 1640 cm^{-1} é atribuída à deformação axial de C=O da carbonila, do grupo acetamida, à qual corresponde a parte acetilada da quitosana. A banda próximo à 1564 cm^{-1} refere-se à deformação angular de NH_2 e a banda próximo à 1376 cm^{-1} é atribuída à deformação angular de C-H do grupo CH_3 (LEUCENA et al., 2013). Observa-se que os filmes compósitos de carvão ativado e quitosana tiveram redução dessas bandas.

A banda próximo à 1023 cm^{-1} refere-se à estiramento de ligação C-O (CHO et al., 2012), e nota-se que os filmes T2 e T3 possuem essa banda com maior intensidade quando comparado aos outros filmes compósitos.

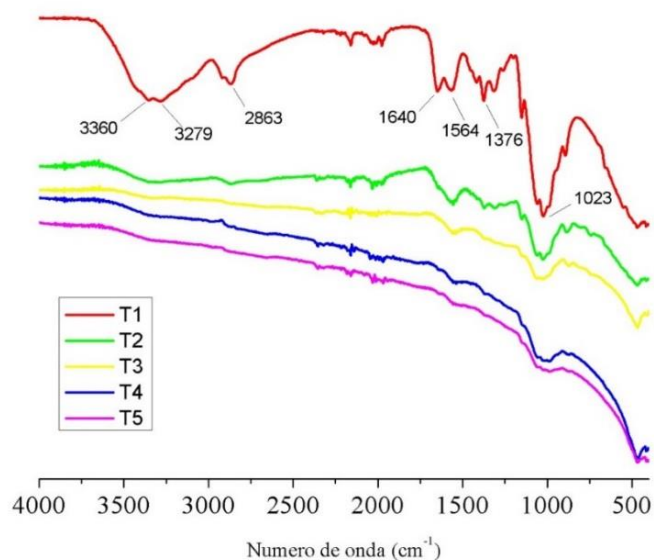


Figura 6 - Espectros FTIR dos filmes. T1: quitosana; T2: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 1 hora + quitosana; T3: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 2 horas + quitosana; T4: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 1 hora + quitosana; T5: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 2 horas + quitosana.

Os espectros dos filmes de quitosana contendo o carvão ativado tiveram bandas semelhantes ao da quitosana pura, entretanto, observa-se forte efeito na redução das intensidades das bandas à medida que se aumenta a temperatura e o tempo de ativação dos carvões adicionados aos filmes.

Os carvões ativados não possuem apenas carbono em sua estrutura, mas também alguns heteroátomos como, por exemplo, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (RAHMI et al., 2018). O aumento do tempo e da temperatura de ativação promoveram a redução dos grupos superficiais na estrutura carbonácea (MONTANÉ et al., 2009), indicando conseqüentemente redução das bandas nos espectros dos filmes compósitos de carvão ativado e quitosana. A medida que se aumenta a temperatura de ativação, a estrutura do carvão ativado se torna mais aromática, logo maior será a absorção de radiação infravermelha pelo material e como conseqüência, menor será a reflectância, gerando bandas menos intensas no espectro. Em temperatura igual ou superior a 750 °C ainda pode ocorrer maior concentração de cinzas, que pode recobrir a estrutura da quitosana e impossibilitar a observação das bandas características do polímero.

A banda 1564 cm^{-1} reduziu a intensidade e se deslocou entre 1555 a 1533 cm^{-1} nos espectros dos filmes compósitos, confirmando a interação entre os grupos funcionais da quitosana e carvão ativado. Porém o desaparecimento da banda e diminuição de intensidade

está relacionado principalmente ao recobrimento da quitosana com o carvão ativado e também com as cinzas presentes em tratamentos com maiores temperaturas e tempo de ativação.

Mesmo em menor proporção, os principais grupos químicos encontrados nos filmes de carvão ativado e quitosana são as hidroxilas e amidas, considerados trocadores catiônicos, resultando em filmes com características ácidas. A carga elétrica, que os grupos da superfície podem adquirir quando estão em solução, é capaz de favorecer a adsorção da molécula alvo se esta possuir carga oposta (SHEN et al, 2018).

5.4. Análises espectroscópicas por difração de raio-X dos filmes

Na Figura 7 são apresentados os difratogramas obtidos em 2θ de 10 a 50° referentes aos filmes compósitos de carvão ativado e quitosana e de quitosana pura. Observou-se o pico característico para a quitosana em torno $2\theta = 19,84^\circ$ com elevada intensidade, referente à estrutura amorfa do material.

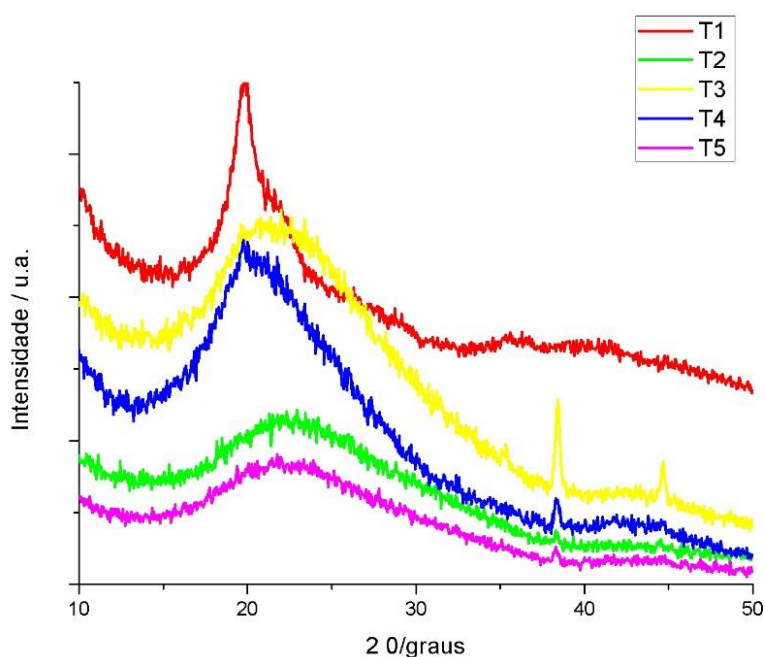


Figura 7 – Padrões de difração de Raio X dos filmes. T1: quitosana; T2: Carvão ativado produzido à 600°C durante 1 hora + quitosana; T3: Carvão ativado produzido à 600°C durante 2 horas + quitosana; T4: Carvão ativado produzido à 750°C durante 1 hora + quitosana; T5: Carvão ativado produzido à 750°C durante 2 horas + quitosana.

O pico observado no difratograma do filme de quitosana (T1) caracteriza-o como material semicristalino. Esse perfil semicristalino está relacionado com as fortes interações intramolecular e intermolecular, as quais fornecem essa organização à estrutura da quitosana,

caracterizadas pelas ligações de hidrogênio formadas entre grupos amina, amida, álcool e outros grupos funcionais presentes em sua estrutura (GAO et al., 2014).

Nos filmes compósitos de CA e quitosana, o pico largo entre 19° à 22° provavelmente é devido a sobreposição do pico referente à estrutura da quitosana ($19,8^\circ$) e do grafite dos CAs (22°). Os picos em 22 e 44° correspondem aos planos de rede de grafite (002) e (100), respectivamente, e são típicos de carbono amorfo (YU et al., 2014).

Nos filmes compósitos de CA e quitosana, houve formação de picos próximos à 38 e 44° , quando comparados ao filme T1. O pico próximo à 38° provavelmente refere-se à algum óxido metálico, pois como pode ser observado na Tabela 2, houve incremento do teor de inorgânicos nos filmes com o aumento da temperatura de ativação dos carvões. Já o pico próximo à 44° é referente a estrutura grafite dos CA presentes nos filmes.

5.5. Área superficial específica e diâmetro dos poros dos filmes

A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvido ou desorvido por um sólido, a temperatura constante, em função da pressão do gás. As isotermas de adsorção e desorção de N_2 a 77K dos filmes de carvão ativado com quitosana e de quitosana pura estão apresentados na Figura 8.

O filme T1 adsorveu menor volume de N_2 quando comparado aos demais. Dentre os filmes compósitos, nota-se que houve aumento do volume de N_2 adsorvido à medida que se aumentou o tempo e a temperatura de ativação do carvão.

Segundo Teixeira et al., (2001), a isoterma do tipo VI é obtida a partir da adsorção do gás por um sólido pouco poroso, com porosidade irregular e de superfície quase uniforme, o que se verifica nos filmes de quitosana pura.

A isoterma dos filmes T2 e T3 tiveram comportamento semelhante, com abertura entre a curva de adsorção e desorção. Tal abertura, ocorre quando há combustão incompleta durante a carbonização e ou ativação do precursor, resultando em retração dos poros. Além disso, há baixa adsorção em baixa pressão relativa e que aumenta com o aumento da pressão (DASSANAYAKE et al., 2018).

As curvas de adsorção e desorção não se aproximam a uma pressão relativamente baixa, devido ao inchaço da estrutura porosa do carvão não rígida, a captação irreversível de moléculas nos poros ou, em alguns casos, por interações químicas irreversíveis entre adsorvato e adsorvente (YE et al., 2019).

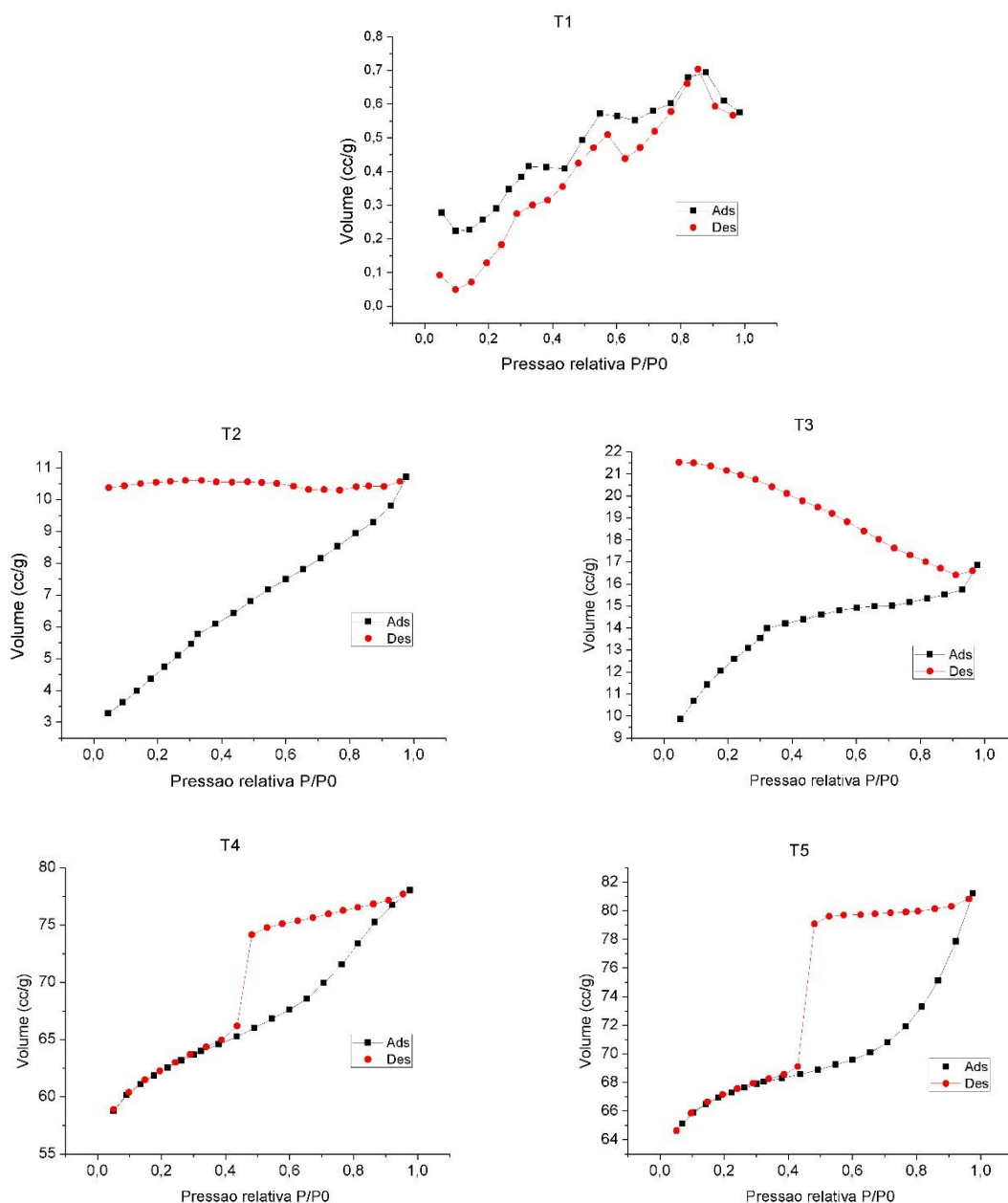


Figura 8 – Isotermas de adsorção e dessorção dos filmes. T1: quitosana; T2: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 1 hora + quitosana; T3: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 2 horas + quitosana; T4: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 1 hora + quitosana; T5: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 2 horas + quitosana.

Quando a condensação do gás se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, essa pode ocorrer à pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato dos poros, que são interligados, e as moléculas adsorvidas podem optar por caminhos diferentes que percorreram durante a adsorção, de menor energia. Os diferentes caminhos caracterizam a histerese entre os processos de adsorção e dessorção, e que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro (TEIXEIRA et al., 2001).

Observa-se que as isotermas dos filmes T4 e T5 exibem a forma usual do tipo IV com loop de histerese, indicando a presença de mesoporos e microporosos (LOYA – GONZÁLEZ et al., 2019). Geralmente, a histerese está relacionada aos mesoporos que parecem ser produzidos pela evaporação capilar do gás condensado durante o processo de dessorção (JUNG e KIM, 2014).

Na Tabela 3 estão apresentados os valores médios de área superficial volume e diâmetro dos poros dos filmes compósitos e da quitosana pura. Verifica-se que a presença dos carvões ativados e seus processos de ativação modificaram a estrutura porosa dos filmes. Houve aumento da área superficial e do volume de poros dos filmes com o aumento do tempo e da temperatura de ativação dos CAs.

Tabela 3 - Valores médios de área superficial, volume e diâmetro de poros dos filmes

Filmes	Área superficial (BET)- m ² /g	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro de poros (nm)
T1	11,5	0,0018	2,26
T2	70,6	0,0160	1,83
T3	173,1	0,0200	1,84
T4	200,7	0,1080	1,88
T5	253,3	0,2030	1,89

T1: quitosana; T2: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 1 hora + quitosana; T3: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 2 horas + quitosana; T4: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 1 hora + quitosana; T5: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 2 horas + quitosana.

O carvão ativado serve como suporte para o filme de quitosana, melhorando suas propriedades mecânicas, físicas e químicas. O filme T5 possui área superficial 21 vezes maior quando comparado à T1. Sharififard et al. (2018) produziram compósitos de carvão ativado e quitosana para remoção de metal e verificaram aumento da área superficial de até 38 vezes, quando comparado à quitosana pura.

O diâmetro médio dos poros dos filmes compósitos foram em torno de 1,85 nm, e inferior aos poros do filme de quitosana (T1), indicando que a presença de carvões microporosos alteram as características do filme.

Em temperaturas elevadas de ativação, a matriz carbonácea, em atmosfera redutora, sofre várias reações de reforma durante todo o processo, levando a gaseificação parcial do carvão, volatilização da matéria orgânica, desenvolvendo a estrutura porosa e aumentando sua área superficial específica (PALLÁRES et al., 2018).

Além da temperatura e do tempo, o tipo de precursor, fluxo dos gases e o tipo de agente ativador desempenham papel importante no desenvolvimento da estrutura porosa e na área

superficial dos carvões durante o processo de ativação. A velocidade de reação varia entre os tipos de gases como, por exemplo, o vapor d'água é mais reativo e pode promover carvões ativados com maior área superficial quando comparado ao CO₂, em virtude da molécula de água sofrer maior difusão para o interior da estrutura carbônica (NOR et al., 2013).

Quando se utiliza a combinação de vapor e CO₂ durante a ativação, as reações entre o carvão vegetal e o vapor e entre o carvão e o CO₂, ocorrem em sítios ativos distintos. O dióxido de carbono concede a formação de novos poros e alongamento dos já existentes, sem alteração significativa da largura, enquanto o vapor d'água pode permitir o aumento do diâmetro dos poros (COETZEE et al., 2017).

5.6. Isotermas de adsorção dos filmes

As isotermas de adsorção do corante vermelho neutro ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich para os filmes de carvão ativado e quitosana e de quitosana pura, são apresentadas na Figura 9. As isotermas correlacionam a quantidade do corante adsorvida por unidade de massa do adsorvente (q_{eq}) com a concentração de vermelho neutro no equilíbrio da adsorção (C_{eq}).

Observa-se que os filmes compósitos adsorveram maior quantidade do corante quando comparados ao filme T1 (16 mg.g⁻¹). Entre os filmes compósitos, houve acréscimo da quantidade de corante adsorvido com o aumento do tempo e da temperatura de ativação dos carvões ativados, atingindo adsorção máxima de aproximadamente 30 mg.g⁻¹, referente ao filme T5. Salienta-se que quanto formaior os valores de q e menores valores de C_{eq} , reflete em menor quantidade do corante em solução e maior adsorção.

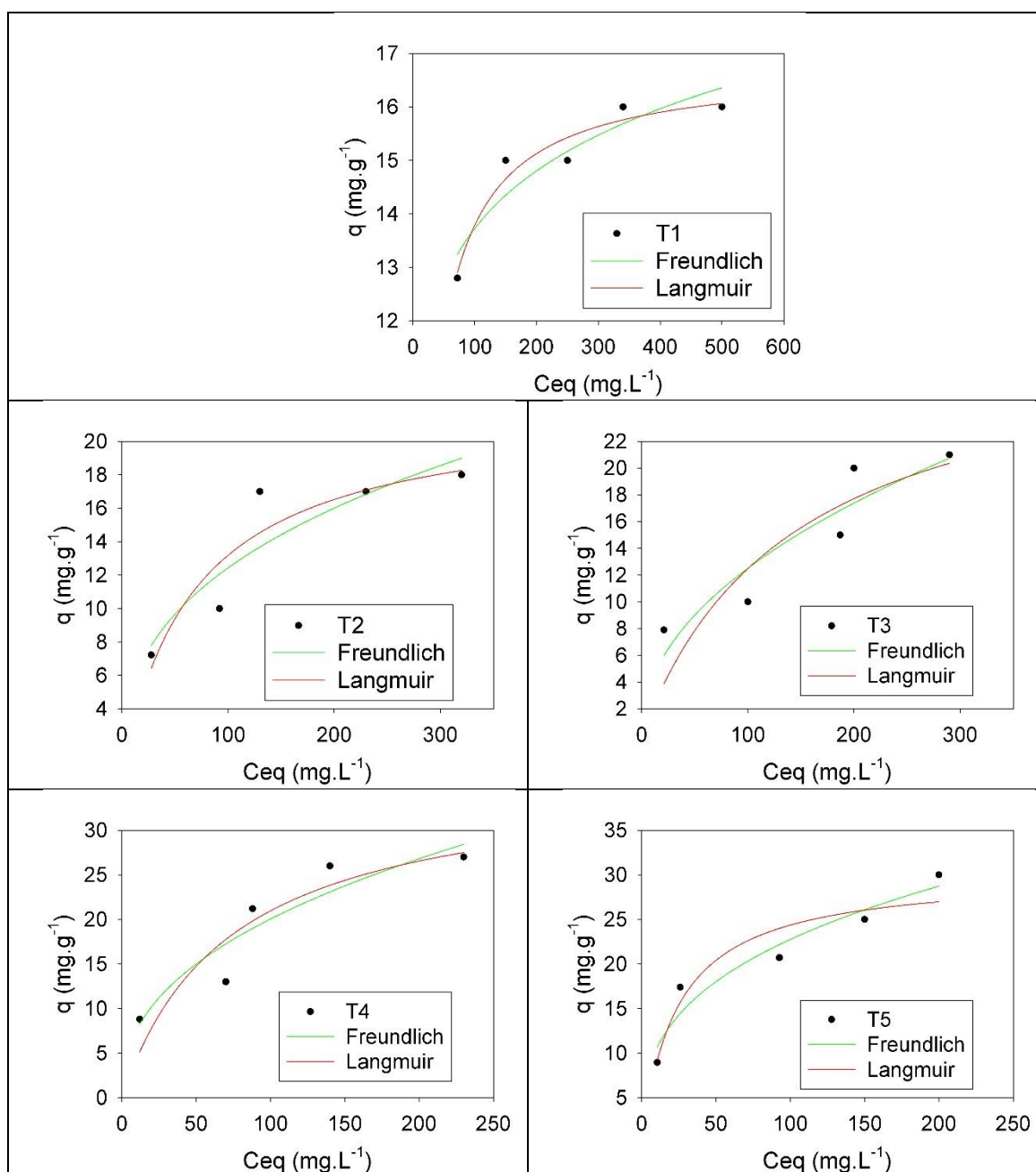


Figura 9 - Isothermas de adsorção do corante vermelho neutro dos filmes, em diferentes concentrações. T1: quitosana; T2: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 1 hora + quitosana; T3: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 2 horas + quitosana; T4: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 1 hora + quitosana; T5: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 2 horas + quitosana.

Os parâmetros da adsorção após o ajuste nos modelos de Freundlich e Langmuir estão apresentados na Tabela 4. Verifica-se que o filme T1 obteve melhor ajuste ao modelo de Langmuir, enquanto os demais ajustaram-se melhor ao modelo de Freundlich, de acordo com o valor de R^2 .

O modelo de Freundlich considera o adsorvente constituído de múltiplas camadas e é aplicável para a adsorção reversível em superfícies heterogêneas, com sítios disponíveis com diferentes energias de adsorção. O modelo de Lagmuir é aplicável, principalmente, à superfície

de adsorção homogênea em monocamada e, portanto, a adsorção ocorre sem qualquer interação entre as moléculas adsorvidas (DAHRI et al., 2014).

O valor de capacidade máxima de adsorção é representado pelos parâmetros q_0 e K_f da equação de Langmuir e Freundlich, respectivamente, e dependem de fatores como as características e a massa do adsorvente, o volume e concentração do adsorvato (GUERRERO-CORONILLA et al., 2015).

O parâmetro n_f da equação de Freundlich é utilizado para verificar qualitativamente a intensidade de adsorção, indicando a afinidade do adsorvente em relação ao corante vermelho neutro e indica adsorção favorável quando possui valores entre 1 e 10 (JAWAD et al., 2016).

Tabela 4 - Parâmetros de Freundlich e Langmuir para adsorção do corante vermelho neutro dos filmes compósitos e da quitosana pura

Filmes	Freundlich			Langmuir		
	K_f	n_f	R^2	q_0	b	R^2
T1	8,31	9,09	0,87	16,75	0,04	0,94
T2	1,32	2,70	0,88	22,13	0,01	0,85
T3	1,41	2,11	0,85	30,51	0,01	0,76
T4	2,90	2,38	0,86	36,20	0,01	0,83
T5	4,83	3,03	0,93	30,21	0,04	0,91

K_f = constante experimental de Freundlich; n_f = constante que indica a intensidade da adsorção; q_0 = capacidade máxima de cobertura em monocamada (mg.g^{-1}); b = constante de Langmuir (L.mg^{-1}); R^2 = Coeficiente de determinação; T1: quitosana; T2: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 1 hora + quitosana; T3: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 2 horas + quitosana; T4: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 1 hora + quitosana; T5: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 2 horas + quitosana.

Todos os filmes compósitos de carvão ativado e quitosana apresentaram adsorção favorável e o T5 exibiu maior valor de n_f , indicando maior intensidade de adsorção. Observe, também, para esse filme maior valor de K_f , indicando maior capacidade de adsorção quando comparado aos demais. Estes resultados podem ser explicados pelo fato do CA presente no filme possuir maior área superficial e maior volume de poros como indicado na Tabela 3.

A presença do carvão ativado no filme T5 aumentou aproximadamente 87% da sua capacidade de adsorção do corante vermelho neutro, quando comparado ao T1.

5.7. Cinética de Adsorção dos filmes

As curvas cinéticas de adsorção ajustadas aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem dos filmes compósitos de carvões ativado com quitosana e do filme de quitosana pura estão mostradas na Figura 10. Nos gráficos do estudo cinético estão correlacionados a quantidade do corante vermelho neutro adsorvido (q) com o tempo (min).

Observa-se que os filmes compósitos adsorveram maior quantidade do corante vermelho neutro quando comparados ao filme de quitosana pura (T1).

Independente do filme, observa-se que a taxa de adsorção aumenta rapidamente nos primeiros 10 minutos devido à ocupação de sítios ativos livres e com o passar do tempo tende a diminuir.

Apenas o filme T2 entrou em equilíbrio em 24 horas quando comparado aos demais. Isso significa que os outros filmes podem ter ainda sítios ativos disponíveis e demandam mais tempo de reação para atingirem o equilíbrio. A velocidade de reação é rápida no início e cessa ou desacelera com o passar do tempo devido a menor disponibilidade de sítios ativos e grupos funcionais (SETHY et al., 2019).

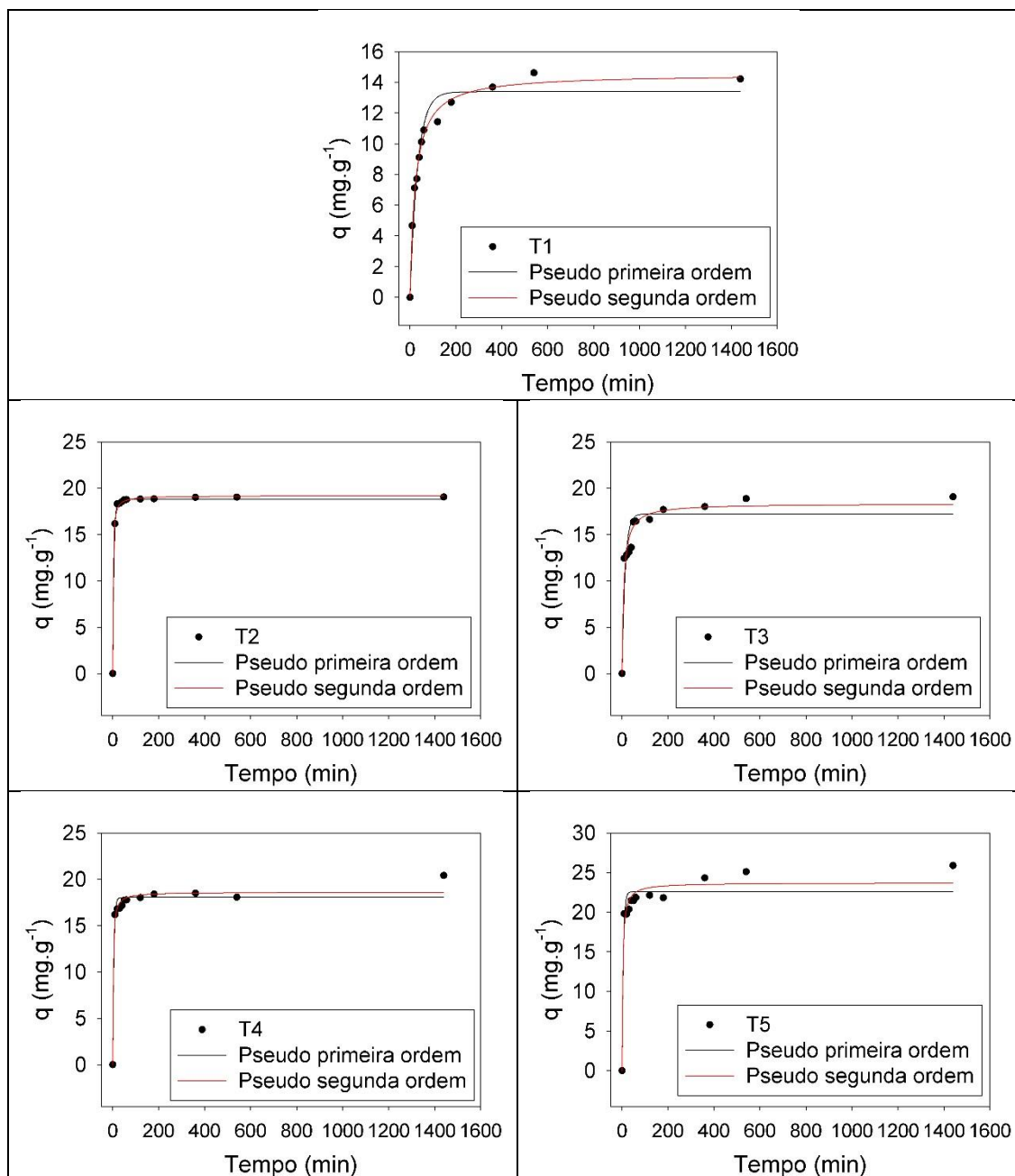


Figura 10 - Curvas cinéticas de adsorção do corante vermelho neutro dos filmes. T1: quitosana; T2: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 1 hora + quitosana; T3: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 2 horas + quitosana; T4: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 1 hora + quitosana; T5: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 2 horas + quitosana.

Os parâmetros da cinética de adsorção obtidos após o ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e seus coeficientes de determinação estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros das curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem dos filmes compósitos e da quitosana pura

Filmes	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem			Qcal
	q	K ₁	R ²	q	K ₂	R ²	
T1	18,80	0,19	0,98	19,185	0,033	0,99	14,22
T2	17,22	0,07	0,89	18,33	0,007	0,96	19,05
T3	18,03	0,21	0,97	18,60	0,027	0,98	19,06
T4	18,08	0,21	0,97	18,69	0,025	0,99	20,41
T5	13,38	0,03	0,96	15,243	0,002	0,99	25,89

q = quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹); k₁ = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹); k₂ = constante da taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹); R² = Coeficiente de determinação; qcal = quantidade calculada do corante adsorvido por grama do adsorvente (mg.g⁻¹); T1: quitosana; T2: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 1 hora + quitosana; T3: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 2 horas + quitosana; T4: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 1 hora + quitosana; T5: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 2 horas + quitosana.

De acordo com os valores de coeficiente de determinação (R²) e qcal, todos os materiais adsorventes produzidos tiveram melhores ajustes associado ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Verificou-se maior capacidade de adsorção (q) para o filme T5 e menor adsorção do filme T1. Esse resultado já era esperado devido ao maior volume de poros e maior área superficial do CA produzido em maior temperatura e maior tempo de ativação, quando comparados aos demais.

Os valores médios de eficiência de remoção do corante vermelho neutro estão apresentados na Tabela 6. Observa-se que todos os filmes compósitos de quitosana com carvão ativado possuem maior eficiência quando comparados ao filme T1, a qual obteve apenas 49,33%.

Tabela 6 - Eficiências de remoção do corante vermelho neutro dos filmes compósitos de carvão ativado e quitosana e de quitosana pura

Tempo (min)	Eficiência (%)				
	T1	T2	T3	T4	T5
10	15,57	54,00	41,44	53,96	66,03
20	23,73	61,03	42,58	56,03	65,80
30	25,75	61,20	43,62	56,26	67,93
40	30,40	61,78	45,34	57,18	71,55
50	33,73	62,47	54,54	59,14	71,55
60	36,32	62,58	54,77	59,25	72,90
120	38,10	62,76	55,46	60,06	73,79
180	42,35	62,87	58,96	61,38	72,76
360	45,73	63,39	60,05	61,66	81,09
560	48,73	63,45	62,93	61,95	83,68
1440	49,33	63,50	63,56	68,04	86,32

T1: quitosana; T2: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 1 hora + quitosana; T3: Carvão ativado produzido à 600 °C durante 2 horas + quitosana; T4: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 1 hora + quitosana; T5: Carvão ativado produzido à 750 °C durante 2 horas + quitosana.

Observa-se que o filme T2 estabiliza em aproximadamente 360 min de reação, indicando que entrou em equilíbrio e não há mais sítios disponíveis para a adsorção, enquanto os demais filmes necessitam de mais tempo de reação para se estabilizarem.

Entre os filmes compósitos T2 e T3, verificou-se que não houve muita diferença entre a eficiência de remoção máxima do corante vermelho neutro, em 24 horas de reação, em torno de 63,5%.

Entre os filmes T4 e T5, observa-se que houve aumento da eficiência de remoção do corante à medida que se aumentou o tempo de produção dos CAs. O filme T5 obteve maior eficiência de remoção (86%) do corante, em 24 horas, quando comparado aos demais, e eficiência de 66% em apenas 10 min de reação.

A presença do carvão ativado no filme T5 aumentou aproximadamente 43% de sua eficiência de remoção do corante vermelho neutro quando comparado ao filme T1.

A maior eficiência de remoção do corante vermelho neutro pelo filme T5 está relacionada à maior área superficial e maior volume de poros, como indicado na Tabela 3.

6. Conclusões

O resíduo de painel compensado de *Pinus* sp. possui características químicas favoráveis para a produção de carvão ativado, como alto teor de carbono e baixo teor de cinzas;

O processo de ativação utilizando combinação de gases como vapor d'água e CO₂ foi eficaz na produção dos carvões ativados. Verificou-se efeito significativo do tempo e da temperatura de ativação na qualidade dos CAs e dos filmes compósitos.

A presença dos carvões ativados nos filmes proporcionaram melhorias nas propriedades físicas, como aumento da área superficial e volume de poros e, conseqüentemente, maior capacidade de adsorção do corante vermelho neutro, verificando efeito sinérgico na adsorção pelos filmes compósitos.

O filme T5 possui maior capacidade de adsorção e de remoção do corante vermelho neutro, quando comparado aos demais, devido à sua maior área superficial e volume de poros.

O modelo Freundlich representou bem o banco de dados no estudo de adsorção, assim como o modelo de pseudo – segunda ordem para o estudo de cinética.

7. Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea (Labcat/UFV), ao Laboratório de Espectroscopia F-TIR (DEQ/UFV), ao Laboratório de Imunovirologia Molecular (LIVM/UFV), ao Laboratório de difração de raios-x (SisNano/UFV), ao Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM/UFV), ao Laboratório de Propriedades da Madeira (LPM/UFV) e ao Laboratório de Celulose e Papel (LCP/UFV).

8. Referências

ALVES, N. M.; MANO, J. F. Chitosan derivatives obtained by chemical modifications for biomedical and environmental applications, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 43, n.5, p. 401 – 414, 2008.

ANDRADE, S. M. B.; ROCHA, B. G.; BELERMINO, D. D.; GALVÃO, A. O. Preparação e caracterização de membranas de quitosana de camarões (*Litopenaeus Vannamei*) e caranguejos (*Ucides Cordatus*). **Revista de biologia, farmácia e manejo agrícola**, p.102-111, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8112: Carvão vegetal: Análise imediata. Rio de Janeiro, 1986, 8p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard methods of evaluating properties of wood-base fiber and particles materials. Philadelphia, 1982.

CARVALHO, V. L.; GONÇALVES, J. O.; SILVA, A.; CADAVAL JUNIOR, T. R.; PINTO, L. A. A.; LOPES, T. J. Separation of anthocyanins extracted from red cabbage by adsorption onto chitosan films, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, p. 905 – 911, 2019.

CATELAN, T. C.; MENDES, A.N.F. Produção de carvão ativado a partir da palha de milho e posterior utilização para remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos, **Brazilian Journal of Production Engineering**, v. 5, n. 3, p. 139-154, 2019.

CHO, D.-W., JEON, B.-H., CHON, C.-M., KIM, Y., SCHWARTZ, F.W., LEE, E.-S., and SONG, H. A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V). **Chemical Engineering Journal**, v. 200 - 202, p. 654-662, 2012.

COETZEE, G. H.; SAKUROVS, R.; NEOMAGUS, H.W.J.P. ; EVERSON, R.C.; MATHEWS, J. P.; BUNT, J. R. Particle size influence on the pore development of nanopores in coal gasification chars: From micron to millimeter particles, **Carbon N. Y**, v.112, p. 37–46, 2017.

CUPTA, V. K.;PATHANIA, D.;SHARMA, S.;AGARWAL, S.;SINGH, P. Remediation and recovery of methyl orange from aqueous solution onto acrylic acid grafted *Ficus carica* fiber: Isotherms, kinetics and thermodynamics, **Journal of Molecular Liquids**, v. 177, p. 325–334, 2013.

DADA, A.; OLALEKAN, A.; OLATUNYA, A.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn 2+ unto phosphoric acid modified rice husk, IOSR, **Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38–45, 2012.

DA'NA, E.; AWAD, A. Regeneration of spent activated carbon obtained from home filtration system and applying it for heavy metals adsorption, **Journal Environmental Chemical Engineering**. v. 5, n.4, p. 3091–3099, 2017.

DAHRI, M. K.; KOOH, M. R. R.; LIM, L. B. L. Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics thermodynamic and regeneration studies, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.2, n. 3, p.1434-1444, 2014.

DASSANAYAKE, R. S.; GUNATHILAKE, C.; ABIDI, N.; JARONIEC, M. Activated carbon derived from chitin aerogels: preparation and CO₂ adsorption, **Cellulose**, v. 25, n. 3, p. 1911 – 1920, 2018.

DIN EN 15104: Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen – Instrumental methods. Berlin: CEN, 2011a. 15 p.

DIN EN 15296: Conversion of analytical results from one basis to another. Berlin: CEN, 2011b. 15 p.

GAO, Q.; ZHU, H.; LUO, W-J.; WANG, S.; ZHOU, C-G. Preparation, characterization, and adsorption evaluation of chitosan-functionalized mesoporous composites, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 193, p. 15 – 26, 2014.

GEBREEGZIABHER, T. B.; WANG, S.; NAM, H. Adsorption of H₂S, NH₃ and TMA from indoor air using porous corncob activated carbon: Isotherm and kinetics study, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 4, 2019.

GUERRERO-CORONILLA, I.; MORALES-BARRERA, L.; CRISTIANI-URBINA, E.; Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves, **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 99-108, 2015.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V. LUDWIG, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley, p. 241-266, 1971.

GOMES, J. A. F. L.; AZARUJA, B. A.; MOURÃO, P. A. M. From MDF and PB wastes to adsorbents for the removal of pollutants, **Applied Surface Science**, v.380, p. 119 – 126, 2016.

GOMIDE, J. L. DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GONSALVES, A. A.; ARAÚJO, C. R.; SOARES, N. A.; GOULART, M. O. F.; ABREU, F. C. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana, **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1215 – 1223, 2011.

JAWAD, A. H.; NORRAHMA, S. S. A.; HAMEED, B. H.; ISMAIL, K. Chitosan-glyoxal film as a superior adsorbent for two structurally different reactive and acid dyes: Adsorption and mechanism study, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 569 – 581, 2018.

JEONG, C. Y.; DODLA, S. K.; WANG, J. J. Fundamental and molecular composition characteristics of biochars produced from sugarcane and rice crop residues and by-products, **Chemosphere**, v 142, n. 4, 2016.

JUNG, S.; KIM, J. Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO₂, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 116 – 122, 2014.

IRAM, M.; GUO, C.; GUAN, Y.; ISHFAQ, A.; LIU, H. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres, **Journal of Hazardous Materials**, v. 181 p. 1039–1050, 2010.

KARAER, H.; KAYA, I. Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive blue4, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 26 – 38, 2016.

LEUCENA, G. L.; SILVA, A. G.; HONÓRIO, L. M. C.; SANTOS, V. D. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida, **Revista Ambiente e Água**, v. 8, n. 1, p. 144 – 154, 2013.

LIEW, R. K. AZWAR, E.; YUH-YEK, P. N.; LIM, X. Y.; CHENG, C. H.; NG, J. H.; JUSOH, A.; LAM, W. H.; IBRAHIM, M. D.; MA, N. L.; LAM, S. S. Microwave pyrolysis with KOH/NaOH mixture activation: A new approach to produce micro-mesoporus activated carbon for textile dye adsorption, **Bioresouce Technology**, v. 266, p. 1-10, 2018.

LIU, W.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; REN, L. Preparação e avaliação de adsorventes contendo ferro ativado a carvão para remoção aprimorada de Cr (VI): estudo de mecanismo, **Chemical Engineering Journal**, v. 189, n. 190, p. 295 – 302, 2012.

LOYA-GONZÁLEZ, D.; LOREDO-CANCINO, M.; SOTO-REGALADO, E.; RIVAS-GARCÍA, P.; CERINO-CÓRDOVA, F. J.; GARCIA-REYES, R. B.; BUSTOS-MARTÍNEZ, D.; ESTRADA-BALTAZAR, A. Optimal activated carbon production from corn pericarp: A life cycle assessment approach, **Journal of Cleaner Production**, v. 219, p. 316 – 325, 2019.

MARYAM, S.; KHARRAZI; MIRGHAFARI, N.; DASTGERDI, M. M; SOLEIMANI, M. A novel post-modification of powdered activated carbon prepared from lignocellulosic waste through thermal tension treatment to enhance the porosity and heavy metals adsorption, **Powder Technology**, v. 366, p. 358-368, 2020.

MARQUES NETO, J. O.; BELATO, C. R.; SILVA, D. C. Iron oxide/carbon nanotubes/chitosan magnetic composite film for chromium species removal, *Chemosphere*, v. 218, p. 391 – 401, 2019.

MONTANÉ, D.; FIERRO, V.; MARÊCHÉ, J.; ARANDA, L.; CELZARD, A. Activation of biomass-derived charcoal with supercritical water, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, p. 53 – 59, 2009.

NESIC, A.R.; VELICKOVIC, S.J.; ANTONOVIC, D.G. Characterization of chitosan/montmorillonite membranes as adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye. **Journal of Hazardous Materials**, 209– 210, p. 256– 263, 2012.

NETHAJI, S.; SIVASAMY, A.; MANDAL, A. B. Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr (VI), **Bioresource Technology**. v. 134, p. 94–100, 2013.

NGAH, W. W., TEONG, L. C., HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate polymers**, v. 83, n. 4, p. 1446-1456, 2011.

NOR, N. M.; CHUNG, L. L.; TEONG, L. K.; MOHAMED, A. R. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 658 – 666, 2013

PALLÁRES, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam, v. 115, p. 64 – 73, 2018.

PENA, J.; VILLOT, A.; GERENTE, C. Pyrolysis chars and physically activated carbons prepared from buckwheat husks for catalytic purification of syngas, **Biomass and Bioenergy**, v. 132, 2020.

PREMARATHNA, K. S. D.; RAJAPAKSHA, A. U.; SARKAR, B.; KNOW, E. E.; BHATNAGAR, A.; OK, Y. S.; VITHANAGE, M. Biochar-based engineered composites for sorptive decontamination of water: A review, **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 536 – 550, 2019.

RAHMI, L.; RIZKI N. Preparation of Polyethylene Glycol Diglycidyl Ether (PEDGE) Crosslinked Chitosan/Activated Carbon Composite Film for Cd²⁺ Removal, **Carbohydrate polymers**, v. 199, p. 499 – 505, 2018.

SETHY, T. R.; PRADHAN, A. K.; SAHOO, P. K. Simultaneous studies on kinetics, bio-adsorption behavior of chitosan grafted thin film nanohydrogel for removal of hazardous metal ion from water, **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 12, 2019.

SHARIFIFARD, H.; SHAHRAKI, Z. H.; REZVANPANAHI, E.; RAD, S. H. A novel natural chitosan /activated carbon/ iron: bio-nanocomposite: Sonochemical synthesis, characterization, and application for cadmium removal in batch and continuous adsorption process, **Bioresource Technology**, v. 270, p. 562 - 569, 2018.

SHARIFIFARD, H.; NABAVINIA, M.; SOLEIMANI, M. Evaluation of adsorption efficiency of activated carbon/chitosan composite for removal of Cr (VI) and Cd (II) from single and bi-solute dilute solution, **Advances in Environmental Technology**, v. 4, p. 215-227, 2016.

SHEN, J.; HUANG, G.; AN, C.; XIN, X.; HUANG, C.; ROSENDAHL, S. Removal of Tetrabromobisphenol A by adsorption on pinecone-derived activated charcoals: Synchrotron FTIR, kinetics and surface functionality analyses, **Bioresources Technology**, v. 247, p. 812 – 820, 2018.

SINGH, T.; VESENTINI, D.; SINGH, A.P.; DANIEL, G. Effect of chitosan on physiological, morphological, and ultrastructural characteristics of wood-degrading fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 62, p. 116-124, 2008.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 204 om-88: solvent extractives of wood and pulp. 1996. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, USA. Cd-Rom, 2001.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 264 om-88: preparation of wood for chemical analysis. 1998. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, USA. Cd-Rom, 2001.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOME, A. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de Divinilbenzeno, **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808 – 818, 2001.

TRAN, C. D.; DURÍ, S.; DELNERI, A.; FRANKO, M. Chitosan-Cellulose Composite Materials: Preparation, Characterization and Application for Removal of Microcystin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 12, p. 252–253, 355-366, 2013.

WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Pseudo-first-order kinetic studies of the sorption of acid dyes onto chitosan, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 3, p. 1633–1645, 2004.

YE, J.; TAO, S.; LI, S.; TANG, D.; WANG, J.; XU, H.; Abnormal adsorption and desorption of nitrogen at 77 K on coals: Study of causes and improved experimental method, **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 70, p. 29 – 40, 2019.

YOU, S.; OK, Y. S.; CHEN, S. S.; TSANG, D. C. W.; KWON, E. E.; LEE, J.; WANG, ChH. A critical review on sustainable biochar system through gasification: energy and environmental applications, **Bioresource Technology**. v. 246, p. 242–253, 2017.

YU, M.; GUO, F.; MUHAMMAD, A.; WANG, F.; ZHANG, Q. One-pot synthesis of highly ordered nitrogen-containing mesoporous carbon with resorcinol-urea-formaldehyde resin for CO₂ capture, **Carbon N Y**, v. 69, p. 502–514, 2014.

ZHANG, L., LUO, H., LIU, P., FANG, W.; GENG, J. A novel modified grapheme/oxide/chitosan composite used as an adsorbent for Cr (VI) in aqueous solutions. **Internacional Journal of Biological Macromolecules**, v.87, p. 586–596, 2016.

Considerações finais

Diante dos resultados deste trabalho, conclui-se que os experimentos obtiveram resultados interessantes, visto que o resíduo da indústria moveleira gerou carvões ativados com características desejáveis e até próximas do carvão ativado comercial, com área superficial específica acima de 1000 m²/g.

As variáveis do processo de ativação como a temperatura, o tempo e a combinação dos gases CO₂ e vapor d'água, tiveram efeito significativo e influenciaram as características dos carvões ativados e dos filmes, resultando em materiais com potencial para aplicações em tratamento de efluentes, devido à boa capacidade de remoção dos corantes azul de metileno e vermelho neutro.

A síntese dos filmes compósitos obtiveram bons resultados e alcançaram ganhos de até 87% na capacidade de adsorção e 43% na eficiência de remoção do corante vermelho neutro, verificando efeito sinérgico na adsorção.

De modo geral, os modelos Freundlich e pseudo – segunda ordem representaram melhor o banco de dados nos estudos de adsorção e de cinética, respectivamente.

A pesquisa mostrou capacidade de produção de adsorventes com a possibilidade de aplicação em tratamento de efluentes, a partir de resíduo da biomassa florestal, agregando valor à matéria prima com baixo potencial de aproveitamento. Além disso, o trabalho pode contribuir para futuros estudos no aperfeiçoamento da síntese e novas abordagens da produção do carvão ativado em larga escala.