



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS - EQA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO
BAGAÇO DA CASCA DE ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* De
Wild.) E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Sabrina Frantz Lütke

Rio Grande

2016

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO BAGAÇO DA CASCA DE
ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild.) E SUA APLICAÇÃO COMO
ADSORVENTE**

Por

Sabrina Frantz Lütke

Trabalho apresentado ao curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Rio Grande (FURG, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Bacharel em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

Rio Grande, RS, Brasil

2016

DECLARAÇÃO DE RESPONSABILIDADE E AUTENTICIDADE

Eu, **Sabrina Frantz Lütke**, declaro que este trabalho é de minha autoria, tendo sido elaborado com base nos recursos aos quais faço referência ao longo do texto e experiências no decorrer do referido trabalho.

Assinatura do Orientando

Rio Grande, ___ de _____ de _____.

*“O verdadeiro homem mede a sua força, quando
se defronta com o obstáculo.”*

- Antoine de Saint-Exupéry

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por todas as oportunidades colocadas em minha vida e por ter me dado força para superar as dificuldades.

Aos meus pais, Astor e Evani, por sempre apoiarem minhas decisões, me ajudarem nos momentos difíceis e nunca terem me deixado desistir de meus propósitos quando os obstáculos surgiam. Obrigado pelo amor, carinho, dedicação e por todos os ensinamentos que contribuíram para a formação da pessoa que sou hoje. Devo tudo a vocês.

À minha irmã Juliana, que mesmo distante geograficamente há 12 anos, se fez presente em todos os momentos, sempre mantendo contato de alguma forma.

Ao meu orientador, Prof. Tito, por tudo o que vem me ensinando e por todo o incentivo, preocupação e confiança depositada ao longo deste período. Obrigado por dedicar parte de seu tempo para me orientar em cada etapa desse trabalho.

Ao Prof. Luiz Antônio de Almeida Pinto pela preocupação e contribuições valiosas que foram de suma importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao demais professores do curso de Química Bacharelado, que contribuíram imensamente para minha formação.

Aos colegas do laboratório, pela ajuda durante a elaboração desse trabalho, pela convivência diária, amizade e companheirismo.

Às minhas grandes amigas que fiz durante a graduação, Cristiane e Antunielle, com quem compartilhei todos os momentos ao longo dessa caminhada. Obrigada pela amizade sincera, incentivo, conselhos e horas de estudos. Por terem se tornado minha família aqui em Rio Grande.

A todos que me acompanharam e colaboraram de alguma forma de alguma forma na realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO BAGAÇO DA CASCA DE ACÁCIA NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild.) E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE

Autor: Sabrina Frantz Lütke

Orientador: Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

Rio Grande, 06 de dezembro de 2016

O carvão ativado é um material carbonáceo que possui uma estrutura de poros bem desenvolvida e uma elevada área superficial, sendo considerado um excelente material para aplicação em operações de adsorção. A produção de carvão ativado a partir de resíduos lignocelulósicos tem se tornado uma alternativa interessante para o seu aproveitamento. Nesse estudo, foi produzido carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra, um resíduo da indústria de extração de taninos. Para a obtenção do carvão ativado empregou-se o processo de ativação química, utilizando-se cloreto de zinco como agente ativante. Foi realizado um planejamento experimental fatorial fracionário 2^{4-1} , com o propósito de estabelecer as melhores condições de produção do carvão ativado. Os fatores de estudo foram temperatura de carbonização (500 e 700 °C), tempo de carbonização (2 e 4 h), percentual de agente ativante em relação a massa do material precursor (5 e 20%) e tempo de imersão do material precursor no agente ativante (12 e 24 h). Os carvões ativados obtidos foram avaliados quanto a capacidade de adsorção dos corantes azul de metileno e amarelo tartrazina. As variáveis que influenciaram a capacidade de adsorção dos corantes foram temperatura de carbonização, tempo de carbonização e percentual de agente ativante. Com exceção do tempo de carbonização para a resposta capacidade de adsorção do corante azul de metileno, os outros fatores apresentaram efeito positivo para as capacidades de adsorção de ambos os corantes. A maior capacidade de adsorção do corante azul de metileno foi de 84,74 mg g⁻¹ e do corante amarelo tartrazina foi de 27,70 mg g⁻¹. As análises de infravermelho mostraram que a superfície do carvão ativado é composta principalmente por grupos ácidos, como lactona e quinona. As análises de microscopia eletrônica de varredura, mostraram que, para diferentes condições de produção, o carvão ativado apresentou poros de diferentes tamanhos e diferentes formatos.

Palavras chaves: (acácia negra; carvão ativado; adsorção; corantes)

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Localização das plantações de acácia-negra no Rio Grande do Sul no período de 1930 a 2000 (adaptado de MORA, A. L., 2002). | 14 |
| Figura 2: Representação da estrutura do carvão ativado (adaptado de RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M., 1998). | 16 |
| Figura 3: Comparação da (a) rede cristalina tridimensional do grafite e da (b) estrutura turboestrutural do carvão ativado (adaptado de JANKOWSKA <i>et al.</i> , 1991). | 16 |
| Figura 4: Diferentes tipos de poros em um sólido: (A) poro aberto, (B) poro fechado, (T) poro de transporte, (G) poro tipo gaiola (adaptado de GREGG, S. J.; SING, K. S. W., 1982). | 17 |
| Figura 5: Grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado (adaptado de BRENNAN <i>et al.</i> , 2001). | 18 |
| Figura 6: Processo de ativação física do carvão utilizando CO ₂ como oxidante (adaptado de GIUSTO, L. A. R., 2015). | 20 |
| Figura 7: Processo de ativação química (adaptado de OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2008). | 21 |
| Figura 8: Estrutura molecular do corante azul de metileno. | 25 |
| Figura 9: Estrutura molecular do corante amarelo tartrazina. | 26 |
| Figura 10: Esquema de preparação do material precursor. | 27 |
| Figura 11: Esquema de impregnação e carbonização. | 28 |
| Figura 12: Esquema de lavagem do carvão ativado. | 29 |
| Figura 13: Espectro de infravermelho do material precursor e do carvão ativado. | 31 |
| Figura 14: Imagem de MEV do bagaço da casca de acácia-negra (x 500). | 32 |
| Figura 15: Imagens de MEV dos carvões ativados obtidos (x 1000). | 33 |
| Figura 16: Diagrama de Pareto para a resposta capacidade de adsorção do corante azul de metileno. | 35 |
| Figura 17: Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização (T _C), tempo de carbonização (t _C) e percentual de agente ativante (%AT) para a capacidade de adsorção do corante azul de metileno. | 36 |
| Figura 18: Cubo de resposta para a combinação dos fatores tempo de carbonização (t _C), percentual de agente ativante (%AT) e tempo de imersão (t _I) para a capacidade de adsorção do corante azul de metileno. | 36 |

| | |
|---|----|
| Figura 19: Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização (T_C), tempo de carbonização (t_C) e tempo de imersão (t_I) para a capacidade de adsorção do corante azul de metileno. | 37 |
| Figura 20: Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização (T_C), percentual de agente ativante (%AT) e tempo de imersão (t_I) para a capacidade de adsorção do corante azul de metileno. | 37 |
| Figura 21: Diagrama de Pareto para a resposta capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina. | 39 |
| Figura 22: Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização (T_C), tempo de carbonização (t_C) e percentual de agente ativante (%AT) para a capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina. | 39 |
| Figura 23: Cubo de resposta para a combinação dos fatores tempo de carbonização (t_C), percentual de agente ativante (%AT) e tempo de imersão (t_I) para a capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina. | 40 |
| Figura 24: Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização (T_C), tempo de carbonização (t_C) e tempo de imersão (t_I) para a capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina. | 40 |
| Figura 25: Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização (T_C), tempo de carbonização (t_C) e percentual de agente ativante (%AT) para a capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina. | 41 |
| Figura 26: Espectro de infravermelho do CA 1. | 53 |
| Figura 27: Espectro de infravermelho do CA 2. | 53 |
| Figura 28: Espectro de infravermelho do CA 3. | 54 |
| Figura 29: Espectro de infravermelho do CA 4. | 54 |
| Figura 30: Espectro de infravermelho do CA 5. | 55 |
| Figura 31: Espectro de infravermelho do CA 6. | 55 |
| Figura 32: Espectro de infravermelho do CA 7. | 56 |
| Figura 33: Espectro de infravermelho do CA 8. | 56 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Matriz do delineamento fatorial fracionário 2^{4-1} para a produção de carvão ativado a partir de casca de acácia negra. | 29 |
| Tabela 2: Matriz para a capacidade de adsorção do corante azul de metileno..... | 34 |
| Tabela 3: Matriz para a capacidade de adsorção para o corante amarelo tartrazina..... | 38 |
| Tabela 4: Comparação da capacidades de adsorção dos carvões obtidos com o carvão ativado comercial. | 42 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 13 |
| 3 DESENVOLVIMENTO | 14 |
| 1.1 Revisão Bibliográfica | 14 |
| 1.1.2 Carvão Ativado | 15 |
| 1.1.3 Produção de Carvão Ativado | 18 |
| 1.1.3.1 Material Precursor | 18 |
| 1.1.3.2 Carbonização | 19 |
| 1.1.3.2 Ativação | 20 |
| 1.1.4 Adsorção | 23 |
| 1.1.5 Corantes | 24 |
| 1.1.5.1 Azul de metileno | 25 |
| 1.1.5.2 Amarelo tartrazina | 25 |
| 1.1.6 Adsorção de Corantes por Carvão Ativado | 26 |
| 1.2 Procedimentos Experimentais | 27 |
| 1.2.1 Material Precursor | 27 |
| 1.2.2 Preparação do Material Precursor | 27 |
| 1.2.3 Produção do Carvão Ativado (CA) | 28 |
| 1.2.4 Planejamento Experimental e Análise Estatística | 29 |
| 1.2.5 Análises de Infravermelho com Transformada de Fourier | 30 |
| 1.2.6 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 30 |
| 1.2.7 Ensaio de adsorção | 30 |
| 1.3 Resultados e Discussão | 31 |
| 1.3.1 Análise de Infravermelho | 31 |

| | |
|---|-----------|
| 1.3.2 Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura | 32 |
| 1.3.3 Resultados do Planejamento Experimental | 34 |
| 1.3.4 Comparação da adsorção dos carvões ativados obtidos com o carvão ativado comercial | 42 |
| 4 CONCLUSÕES..... | 44 |
| 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 45 |
| APÊNDICE..... | 52 |

1 INTRODUÇÃO

A acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) é uma das espécies florestais mais cultivadas no Brasil (MORA, A. L., 2002). Seu plantio está relacionado principalmente à extração da madeira e do tanino. O tanino é um flocculante muito empregado em tratamentos de água, sendo extraído, dentre outras fontes, a partir da casca da acácia-negra. A extração de taninos a partir dessa matriz gera grande quantidade de resíduos sólidos lignocelulósicos (bagaço), cujo descarte acarreta custos às indústrias e ao meio ambiente (LINHARES *et al.*, 2016). Dessa forma, torna-se interessante a busca de alternativas que visem transformar esse resíduo, agregando valor ao mesmo.

Diversos estudos tem relatado a utilização de resíduos agrícolas e florestais para produção de carvão ativado. Além de serem recursos abundantes e renováveis, o emprego de resíduos na produção de carvão ativado é, normalmente, economicamente viável, tornando-se uma alternativa potencial aos carvões ativados comerciais produzidos atualmente (DEMIRBAS, A., 2009; DENG *et al.*, 2011). O carvão ativado consiste em um material carbonáceo, que apresenta uma estrutura interna de poros bem desenvolvida e elevada área superficial, podendo conter a presença de grupos funcionais em sua superfície. As características do carvão ativado fazem dele um material excelente para ser utilizado em operações de adsorção (BAHTNAGAR *et al.*, 2013).

A adsorção destaca-se como uma alternativa para o tratamento de efluentes contendo corantes devido à vantagens como baixo custo, facilidade de operação e elevada eficiência, quando comparado aos métodos biológicos, físicos, químicos, eletroquímicos e aos processos de oxidação avançada, que são utilizados para tratar estes tipos de efluentes (DEMIRBAS, A., 2009). As indústrias têxteis e alimentícias geram grandes quantidades de efluentes contendo corantes e o descarte inadequado dos mesmos para os corpos hídricos pode causar danos graves do ponto de vista ambiental, bem como causar efeitos adversos aos seres humanos. Desta forma, o tratamento de efluentes contendo corantes torna-se importante (MA *et al.*, 2015). Muitos estudos tem relatado a utilização de carvão ativado, produzido a partir de diferentes resíduos, na remoção de corantes de meios aquosos através da operação de adsorção (DEMIRBAS, A., 2009).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi produzir carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) obtido da extração de taninos,

utilizando ZnCl_2 como agente ativante em diferentes condições de ativação, e aplicá-los na adsorção de corantes.

2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar, por meio de delineamento experimental fatorial fracionário 2^{4-1} , o processo de produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra por ativação química com $ZnCl_2$, avaliando a influência dos fatores temperatura de carbonização, tempo de carbonização, percentual de agente ativante e tempo de imersão;
- Avaliar a capacidade de adsorção dos corantes azul de metileno e amarelo tartrazina utilizando o carvão ativado obtido, comparando com o carvão ativado comercial;
- Caracterizar os carvões ativados obtidos através de análises de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3 DESENVOLVIMENTO

1.1 Revisão Bibliográfica

1.1.1 Acácia-negra

A acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) pertence à família *Fabaceae* e trata-se de uma espécie não-nativa, que apresenta rápido crescimento e que pode se adaptar a inúmeras condições ambientais (RACHWAL, M. F. G. *et al.*, 2007; KANNEGIESSER, U., 1990). A acácia-negra, bem como outras espécies de madeiras e fibras lignocelulósicas, contém celulose, hemicelulose, lignina e extrativos (SHEBANI *et al.*, 2008).

No Brasil, a acácia-negra representa a terceira espécie florestal de maior plantio, sendo superada apenas por espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* (MORA, A. L., 2002). O plantio dessa espécie para fins comerciais ocorre principalmente no estado do Rio Grande do Sul, desde a região da Encosta da Serra Gaúcha, passando pela Depressão Central e estendendo-se até a Serra do Sudeste (Escudo Rio-Grandense) como pode ser observado na Figura 1 (MORA, A. L., 2002).

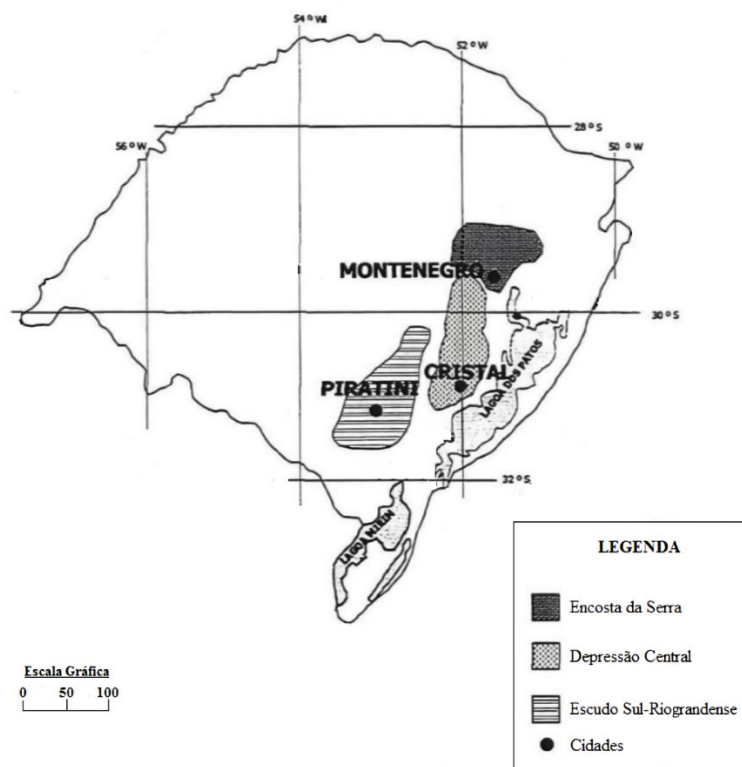


Figura 1: Localização das plantações de acácia-negra no Rio Grande do Sul no período de 1930 a 2000 (adaptado de MORA, A. L., 2002).

A acácia-negra é uma espécie de grande importância no estado do Rio Grande do Sul, exercendo papel socioeconômico, visto que é cultivada em um grande número de pequenas propriedades rurais (minifúndios) (OLIVEIRA *et al.*, 2006). Também é utilizada em plantios consorciados no início de culturas agrícolas e, após três anos, a área na qual foi plantada presta-se à criação de gado (MORA, A. L., 2002). Além disso, a acácia-negra é uma eficiente fixadora de nitrogênio, apresentando ação recuperadora de solos de baixa fertilidade (KANNEGIESSER, U., 1990).

Seu cultivo está relacionado principalmente a extração da madeira e do tanino. A madeira da acácia-negra pode ser utilizada para diferentes finalidades, como na fabricação de celulose e papel, aglomerado e carvão vegetal (TONIETTO, L.; STEIN, P. P., 1997). A partir de sua casca podem ser obtidos os taninos, que constituem em torno de 35 a 45% da casca. Os taninos são amplamente utilizados no curtimento de couro, como flocculante empregado em processos de tratamento de água e efluentes industriais, como dispersante, adesivo, entre outros usos (GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C., 2009; SIMON, A. A., 2005).

A extração do tanino da casca de acácia-negra gera grandes quantidades de resíduos sólidos lignocelulósicos (bagaço). Segundo o IBGE, no estado do Rio Grande do Sul foram produzidas cerca de 103 mil toneladas de bagaço da casca de acácia-negra no ano de 2012, totalizando 100 % da produção nacional, e a projeção para o ano de 2016 é que sejam produzidas mais de 150 mil toneladas do resíduo. Esses resíduos acabam sendo destinados à compostagem orgânica, combustão ou dispostos em aterros, o que gera custos para as indústrias (LINHARES *et al.*, 2016). Dessa forma, buscar destinos alternativos que visem uma melhor utilização desse resíduo, torna-se importante. Nesse cenário, a produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra figura como uma alternativa potencial para o seu aproveitamento.

1.1.2 Carvão Ativado

O carvão ativado consiste em um material carbonáceo, que possui uma estrutura interna de poros bem desenvolvida, constituída de micro-, meso- e macroporos, e elevada área superficial. Essas características, aliadas a presença de alguns grupamentos funcionais na superfície do carvão ativado, o tornam um material excelente para ser utilizado como adsorvente (BAHTNAGAR *et al.*, 2013).

A estrutura do carvão ativado é constituída de lâminas distorcidas de pequeno tamanho, formadas por anéis aromáticos de seis átomos de carbono, que estão empilhadas de

forma irregular e unidas entre si formando uma rede tridimensional, como esquematizado na Figura 2. Os espaços ocios entre essas lâminas são responsáveis pela característica de porosidade do carvão ativado (GUILARDUCI *et al.*, 2006; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M., 1998).



Figura 2: Representação da estrutura do carvão ativado (adaptado de RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M., 1998).

O carvão ativado possui estrutura semelhante a estrutura cristalina do grafite, porém contendo alguns desvios. Essa estrutura, intermediária entre o estado amorfo e o estado grafítico, é denominada estrutura turboestrática (JANKOWSKA *et al.*, 1991). A Figura 3 apresenta uma comparação entre a rede cristalina tridimensional do grafite e a estrutura turboestrática do carvão ativado.

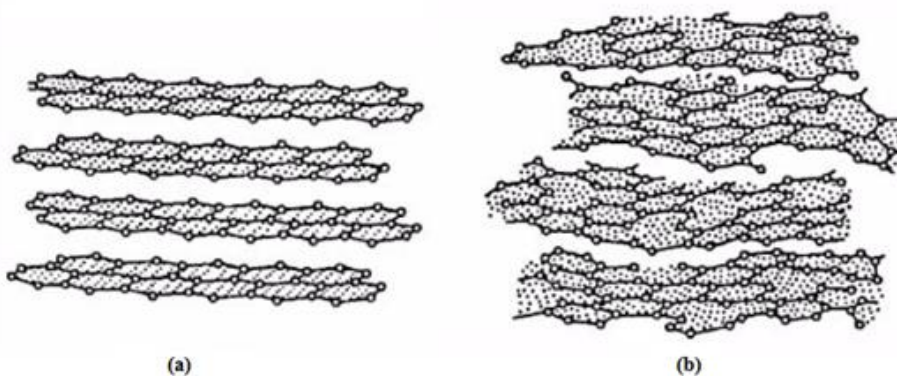


Figura 3: Comparação da (a) rede cristalina tridimensional do grafite e da (b) estrutura turboestrática do carvão ativado (adaptado de JANKOWSKA *et al.*, 1991).

A porosidade do carvão ativado é um dos aspectos mais importantes na adsorção (AYGÜN *et al.*, 2003). Quanto a dimensão, os poros são classificados segundo a IUPAC em microporos, que possuem diâmetro inferior a 2 nm, mesoporos, que possuem diâmetro entre 2

e 50 nm, e macroporos, que possuem diâmetro superior a 50 nm. Os macroporos podem ser definidos como poros de transmissão ou alimentação. Enquanto os macroporos permitem a entrada das moléculas que serão adsorvidas no carvão ativado, os micro- e mesoporos realizam a adsorção (ALTINTIG, E. KIRKI, S., 2016; GREGG, S. J.; SING, K. S. W., 198). Quanto à forma, os poros são designado como poros abertos, os quais se comunicam com a superfície externa, ou como poros fechados, que se apresentam isolados. Se um poro aberto permite o fluxo de um fluido, ele é designado poro de transporte. Os poros de transporte podem apresentar braços que não contribuem para o fluxo do fluido, denominados poros tipo gaiola (GREGG, S. J.; SING, K. S. W., 1982). A Figura 4 representa esquematicamente os diferentes tipos de poros em um sólido.

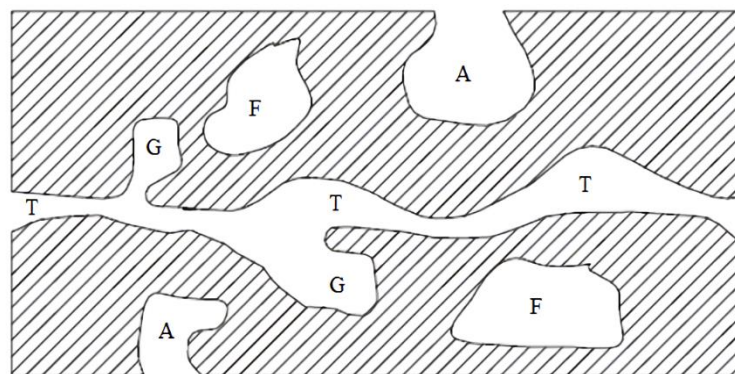


Figura 4: Diferentes tipos de poros em um sólido: (A) poro aberto, (F) poro fechado, (T) poro de transporte, (G) poro tipo gaiola (adaptado de GREGG, S. J.; SING, K. S. W., 1982).

O carvão ativado é constituído basicamente de átomos de carbono, cujo percentual pode variar de 40 a 97%, porém pode conter a presença de átomos de oxigênio, hidrogênio, enxofre, nitrogênio, entre outros, existentes como grupos funcionais. Na estrutura do carvão ativado, os grupos funcionais mais usualmente encontrados são ácido carboxílico, fenol, lactona, quinona, cetona, étere, entre outros (BAHTNAGAR *et al.*, 2013). A Figura 5 apresenta alguns dos principais grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado.

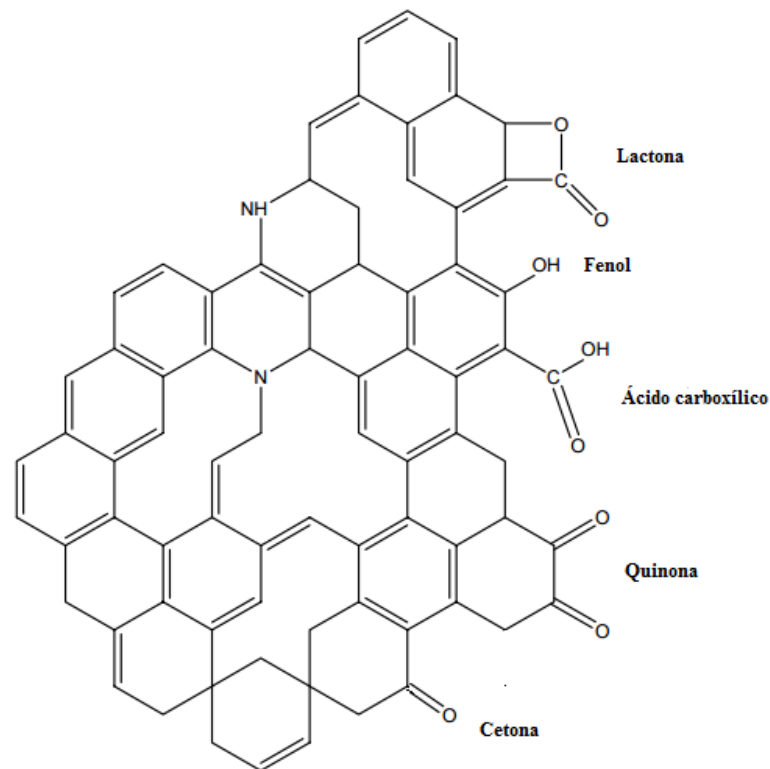


Figura 5: Grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado (adaptado de BRENNAN *et al.*, 2001).

Os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado são característicos do material precursor e do tratamento térmico, podendo também ser introduzidos através do processo de ativação (BAHTNAGAR *et al.*, 2013). A presença destes grupos funcionais pode afetar a capacidade de adsorção do carvão ativado (SHAFEEYAN *et al.*, 2010).

1.1.3 Produção de Carvão Ativado

1.1.3.1 Material Precursor

Um bom material precursor para produção de carvão ativado deve possuir elevado teor de carbono e baixo teor de material inorgânico em sua composição (LINHARES *et al.*, 2016). Estudos referentes à produção de carvão ativado a partir de resíduos lignocelulósicos das indústrias florestais e agrícolas vem desempenhando papel importante, uma vez que se tratam de matérias-primas abundantes e de baixo custo. A produção de carvão ativado a partir desses resíduos acrescenta valor econômico aos mesmos e elimina os problemas relativos ao seu

descarte, além de ser uma alternativa potencialmente barata aos carvões ativados comerciais produzidos atualmente (DEMIRBAS, A., 2009; DENG *et al.*, 2011).

Na literatura são reportados diversos resíduos como materiais precursores para produção de carvão ativado, como casca de nós (ZABIHI *et al.*, 2010), bagaço de uva (DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, C., 2016), casca de castanha (ALTINTIG, E. KIRKI, S., 2016), casca de arroz (REIS *et al.*, 2015), haste de algodão (DENG *et al.*, 2011), sabugo de milho (SALES *et al.*, 2015), resíduos de erva mate (GONÇALVEZ *et al.*, 2007), bagaço de cana de açúcar (VALIX *et al.*, 2004), madeira de cedro (SÁNCHEZ *et al.*, 2006), serragem de pinheiro (FERRAZ, M. C. M. A.; GASPAR, C. M. T. B., 2005), madeira de carvalho (ZHANG *et al.*, 2004), palha de milho, trigo (LANZETTA, M. BLASI, C., 1998), entre outros.

1.1.3.2 Carbonização

O processo de carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do material precursor, realizado à elevada temperatura (acima de 400 °C), geralmente sob atmosfera inerte. Nesse procedimento ocorre a decomposição da celulose, da lignina e de outros compostos orgânicos presentes no material precursor, com desprendimento de compostos químicos voláteis (CO, H₂O, CO₂, H₂, CH₄) e de moléculas orgânicas de diferentes tamanhos de cadeia (álcoois, ácidos, cetonas, entre outros), formando-se um esqueleto carbonizado (EL-SHEIKH *et al.*, 2004).

À medida que a temperatura aumenta, ocorre um aumento nas razões carbono/hidrogênio e carbono/oxigênio e a estrutura do carvão ativado torna-se mais carbonácea e mais aromática, com a formação de aglomerados de anéis de seis membros ligados aleatoriamente (RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M., 1998). Pequenas quantidades de outros átomos (O, N, H, S), que inicialmente estavam presentes no material precursor, podem permanecer ligados à estrutura do carvão, situando-se na superfície dos planos de carbono (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

No processo de carbonização, geralmente, a temperatura de pirólise tem o efeito mais significativo sob as características do carvão produzido, seguido pela taxa de aquecimento, fluxo de nitrogênio (no caso da carbonização realizada em atmosfera inerte) e tempo de carbonização (IONNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A., 2007). De acordo com Putun *et al.* (2005), o aumento na temperatura de carbonização conduz a um aumento na porcentagem de carbono fixo formado e a uma diminuição da porcentagem de material volátil.

Conseqüentemente, temperaturas de carbonização mais elevadas tendem a formação de um carvão de melhor qualidade.

O carvão obtido pelo processo de carbonização já é poroso. No entanto essa porosidade pode apresentar-se parcialmente bloqueada por alcatrão e outros produtos da decomposição da celulose e da lignina. Dessa forma, torna-se importante a ativação para a desobstrução dos poros (RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M., 1998).

1.1.3.3 Ativação

O processo de ativação visa o aumento da porosidade e da área superficial do carvão, removendo ou evitando a formação de compostos orgânicos como alcatrão e outros produtos de decomposição (ROCHA *et al.*, 2006). Dois diferentes processos de ativação tem sido utilizados: a ativação física e a ativação química.

A ativação física do carvão é um processo que requer duas etapas. Inicialmente, é realizada a carbonização do material precursor e, em seguida, a ativação, sendo esta realizada na presença de gases oxidantes, como CO_2 , vapor d'água, ar ou uma combinação desses, em temperaturas entre 600 e 1000 °C. Nesse processo, o gás reage com os átomos de carbono mais reativos, eliminando-os na forma de monóxido de carbono. A perda seletiva de carbono produz o aumento da porosidade do carvão (RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M., 1998). A Figura 6 representa um processo de ativação física do carvão, utilizando CO_2 como gás oxidante.

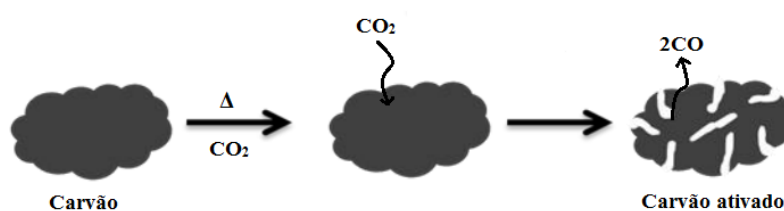


Figura 6: Processo de ativação física do carvão utilizando CO_2 como oxidante (adaptado de GIUSTO, L. A. R., 2015).

O CO_2 é o gás mais utilizado na ativação física, visto que pode ser facilmente manuseado, é limpo e permite um controle razoável do processo devido às lentas taxas de reação (IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A, 2007). Além disso, a ativação com CO_2 leva a criação e ampliação de microporos, enquanto a ativação com vapor d'água promove somente a ampliação dos microporos existentes na estrutura do carvão (RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M., 1998).

A ativação química é realizada pela impregnação prévia do material precursor com um agente desidratante, sendo posteriormente realizada a carbonização. Dentre os agentes ativantes mais utilizados encontrados na literatura, pode-se citar o cloreto de zinco ($ZnCl_2$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de potássio (KOH) e ácido fosfórico (H_3PO_4) (IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A., 2007; ROUQUEROL *et al.*, 1999).

Os agentes ativantes incorporados ao interior da partícula de materiais precursores lignocelulósicos influenciam em sua decomposição pirolítica, visto que reagem com as estruturas celulósicas, com a lignina e outros componentes presentes. Durante a carbonização, é promovida a desidratação do material precursor, aumentando o rendimento na produção de carvão, reduzindo a formação de alcatrão e outros produtos de decomposição que bloqueiam os poros e ocasionando a ampliação e criação de microporos. O carvão obtido apresenta uma estrutura de poros bem desenvolvida sem a necessidade de uma subsequente ativação com gases oxidantes (PHILIP, C. A.; GIRGIS, B. S., 1996).

Após a carbonização, a maior parte do agente ativante permanece na partícula do carvão produzido, de forma que deve ser removido por lavagem intensa, resultando em um carvão com alto grau de porosidade (PHILIP, C. A.; GIRGIS, B. S., 1996). A Figura 7 apresenta um esquema de ativação química.

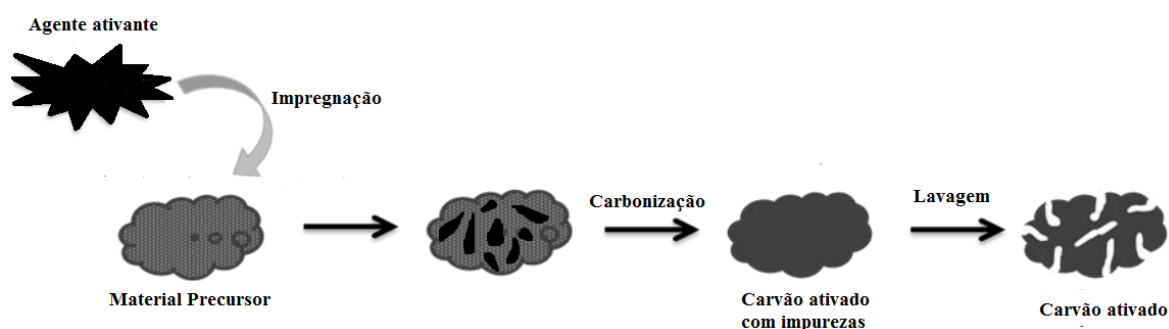


Figura 7: Processo de ativação química (adaptado de OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Dependendo do agente ativante utilizado, pode ocorrer a modificação química da superficial do carvão ativado, com a inserção de alguns grupos funcionais em sua estrutura. Normalmente, na ativação química, a proporção entre o agente ativante e o material precursor é a variável mais influente do processo. A quantidade e a distribuição do agente ativante incorporado ao precursor governa a porosidade do carvão, tornando a ativação muito flexível para a preparação de carvão ativado com diferentes distribuições de tamanho de poro, ou seja, é possível efetuar um controle da dimensão dos poros (OLIVEIRA, L. S.; FRANCA A. S., 2008; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M., 2004).

A ativação química, quando comparada a ativação física, apresenta vantagens como o desenvolvimento de uma melhor estrutura porosa e de uma maior área superficial, além de requerer um menor consumo energético, visto que tanto a etapa de carbonização como a etapa de ativação são realizadas simultaneamente. Além disso, como a impregnação do agente ativante modifica o processo de degradação pirolítica, as temperaturas de carbonização são inferiores, geralmente entre 400 e 800 °C (IOANNIDOU & ZABANIOTOU, 2007; LILLO-RODENAS *et al.*, 2003).

O cloreto de zinco tem sido um dos agentes ativantes mais empregados nos processos de ativação química do carvão. Na ativação com $ZnCl_2$, inicialmente ocorre a degradação do material celulósico e, durante a carbonização, acontece a desidratação, resultando na formação do esqueleto carbônico com conseqüente formação da estrutura porosa. Uma das principais funções do $ZnCl_2$ é causar ação eletrolítica, dilatando a estrutura molecular da celulose presente no material precursor. Este processo é conseqüência da quebra de ligações laterais das moléculas de celulose e resulta no aumento de espaços inter- e intramicela, promovendo o desenvolvimento de uma melhor estrutura porosa (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2004). Diversos estudos da produção de carvão ativado utilizando $ZnCl_2$ como agente ativante tem sido realizados.

Hayashi *et al.* (2000) produziram carvão ativado a partir de lignina, utilizando $ZnCl_2$ ou H_3PO_4 como agente ativante. A área superficial do carvão ativado com $ZnCl_2$ foi superior a do carvão ativado com H_3PO_4 , sendo estas de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Além disso, o rendimento do carvão obtido após impregnação com $ZnCl_2$ foi superior ao do carvão obtido sem o uso de agente ativante.

Namasavayam e Sangeetha (2006) produziram carvão a partir de fibra de coco ativado com $ZnCl_2$. O valor da área superficial do carvão ativado obtido foi de $910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo este muito superior ao carvão ativado fisicamente. Os autores verificaram que a superfície do carvão ativado produzido a partir de fibra de coco e ativado com $ZnCl_2$ era formada por grupos fenólicos (64,4%), carboxílicos (19,4%) e lactônicos (16,1%).

Khalili *et al.* (2000) avaliaram resíduos de papel para produção de carvão ativado, utilizando $ZnCl_2$ como agente ativante em diferentes proporções. Os autores observaram que, com o aumento da proporção de $ZnCl_2$, houve um aumento da área superficial específica e do volume de poros do carvão ativado. Para a maior proporção $ZnCl_2$ foram obtidos os maiores valores de área superficial e de volume total de poros, sendo estes de $1.249 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1,128 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Dural *et al.* (2011) produziram carvão ativado a partir de folhas mortas da erva marinha *Posidonia oceanica* (L.), ativado quimicamente com $ZnCl_2$ em diferentes proporções e avaliaram seu potencial na adsorção do corante azul de metileno. Os autores verificaram que, com o aumento da proporção de $ZnCl_2$, houve um aumento da área superficial específica e do volume de poros do carvão ativado, sendo estes de $1483 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. A capacidade de adsorção do corante azul de metileno atingiu um valor de $285,7 \text{ mg g}^{-1}$.

1.1.4 Adsorção

A adsorção é a transferência de uma substância presente em uma solução (adsorbato) para uma superfície sólida (adsorvente). Quando o adsorvente encontra-se em contato com a solução ocorre um decréscimo da concentração do adsorbato na solução e um aumento da concentração do adsorbato em sua superfície, até que seja atingida uma condição de equilíbrio (RUTHVEN, D. M., 1984).

O adsorbato permanece na superfície ou nos poros do adsorvente, ficando retido em razão das interações microscópicas com as partículas que constituem o sólido. Normalmente, a adsorção é acompanhada de uma orientação das moléculas adsorvidas, tratando-se portanto, de um processo espontâneo que tende reduzir o estado de desordem molecular (FOUST, A. S., 1982; RUTHVEN, D. M., 1984).

A intensidade da adsorção depende das condições de adsorção como temperatura, por exemplo, da natureza do adsorbato e da natureza e características do adsorvente, como estrutura química da superfície, área superficial específica, tamanho e distribuição de poros, entre outros fatores (CASTELLAN, G., 1986).

Quanto às forças responsáveis, a adsorção pode ser classificada em adsorção química e adsorção física. Na adsorção química, ou quimiossorção, ocorre a efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, caracterizando-se pela formação de uma única camada de adsorbato sobre a superfície sólida (adsorção monocamada), irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). A adsorção física, ou fisiossorção, é um fenômeno reversível onde, normalmente, observa-se a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente (adsorção multicamada). As forças atuantes na adsorção física são forças de van der Waals, (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos), as energias liberadas são relativamente baixas e o equilíbrio é atingido rapidamente (RUTHVEN, D. M., 1984).

A adsorção tem sido amplamente empregada na remoção de corantes em meios aquosos, oferecendo vantagens como baixo custo, facilidade de aplicação e elevada eficiência em comparação aos métodos convencionais utilizados (DEMIRBAS, A., 2009; GUPTA, V. K.; SUHAS, 2009).

1.1.5 Corantes

Os corantes são compostos orgânicos utilizados para colorir outras substâncias (WENG *et al.*, 2009). São amplamente empregados em uma variedade de indústrias, tais como a indústria têxtil, cosmética, alimentícia, de couro, plásticos e celulose (WENG *et al.*, 2009). Os corantes são moléculas geralmente poliaromáticas e resistentes a degradação biológica. Contém, em sua estrutura, dois grupos principais: os cromóforos e os auxocromos. Os grupos cromóforos são responsáveis pela cor característica de cada corante, possuem a capacidade de absorver luz intensamente na região do visível do espectro eletromagnético (400 a 700 nm). Os auxocromos, além de suplementar o grupo cromóforo, podem tornar a molécula de corante solúvel em água e aumentar sua afinidade pela fibra (CHRISTIE, R. M., 2007; GUPTA, V. K.; SUHAS, 2009).

Os corantes podem ser classificados quanto a sua estrutura química (azo, antraquinona, xanteno) e quanto ao seu método de aplicação (reativos, ácido, básico, disperso, direto) (IBRAHIM, N. A., 2011).

Quanto a estrutura química, a maioria dos corantes apresenta, uma ligação azo ou uma unidade antraquinona. Os corantes azo possuem uma ou mais ligações duplas entre átomos de nitrogênio, unindo dois anéis aromáticos. Este tipo de corante representa entre 65-75% do total produzido. Já os corantes antraquinona apresentam dois grupamentos carbonila, situados em posição *orto* ou *para*, em um anel saturado de seis átomos de carbono ligado a dois anéis aromáticos, formando um sistema conjugado (CHRISTIE, R. M., 2007).

Os corantes reativos são assim denominados por possuírem grupos muito reativos capazes de formar ligações covalentes com as fibras. Os grupos reativos incluem basicamente dois tipos de estruturas químicas importantes, o grupo vinil sulfônico e triazol. Os corantes ácidos, também chamados de corantes aniônicos, possuem, geralmente, grupo sulfônico, carboxílico ou nitro, que lhes conferem uma carga negativa. Os corantes básicos, também chamados de corantes catiônicos, são caracterizados, normalmente, pela presença de grupo amino, o qual possui carga positiva. Outras classes de corantes baseadas no método de

aplicação incluem corantes diretos, corantes dispersos, corantes de enxofre, corantes solventes e corantes à tina (CHRISTIE, R. M., 2007; GUPTA, V. K.; SUHAS, 2009).

1.1.5.1 Azul de metileno

O azul de metileno é um corante catiônico, pertencente à classe das fenotiazinas, solúvel em água e álcool, cujo espectro apresenta pico máximo de absorção no comprimento de onda de 664 nm. Possui fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$, massa molar $319,8 \text{ g mol}^{-1}$ e nomenclatura oficial (IUPAC) 3,7- bis (dimetilamino) feniltiazin-5-íio (COTTET *et al.*, 2014; SONG *et al.*, 2011). A Figura 8 apresenta a estrutura molecular do azul de metileno.

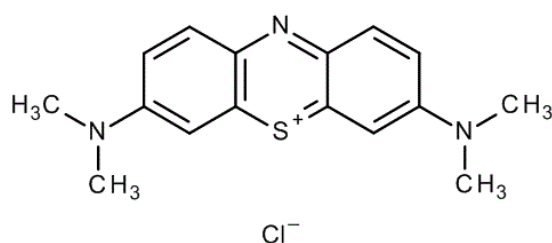


Figura 8: Estrutura molecular do corante azul de metileno (COTTET *et al.*, 2014).

O corante azul de metileno é muito utilizado na indústria, sendo amplamente empregado no tingimento de lã, algodão e papel e como corante temporário de cabelos (VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V.; 2005). Também é utilizado na medicina como fotossensibilizador contra células microbianas, células cancerosas e vírus (SAHU *et al.*, 2013).

Embora o azul de metileno não possua toxicidade muito elevada, a exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento dos batimentos cardíacos, dor de cabeça intensa, náuseas e vômitos, além de causar efeitos nocivos ao meio ambiente uma vez que, quando lançado em rios e lagos, provoca alterações na biota aquática (ALLEN, S. J.; KOUMANOVA, B., 2005; VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V.; 2005). Dessa forma torna-se importante a remoção desse corante quando presente em efluentes industriais.

1.1.5.2 Amarelo tartrazina

O amarelo tartrazina é um corante do tipo azo, possui grupos sulfônicos em sua estrutura, que lhe conferem caráter aniônico, e é solúvel em água e em álcoois. Apresenta pico máximo de absorção no comprimento de onda de 425 nm. Possui fórmula molecular

$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$, massa molar $534,4 \text{ g mol}^{-1}$ e nomenclatura oficial (IUPAC) 5-hidroxi-1-(4-sulfofenil)-4-[(4-sulfofenil) azo]-pirazole-3-carboxilato (PRADO, M. A.; GODOY, H. T., 2003). A Figura 9 apresenta a estrutura molecular do corante amarelo tartrazina.

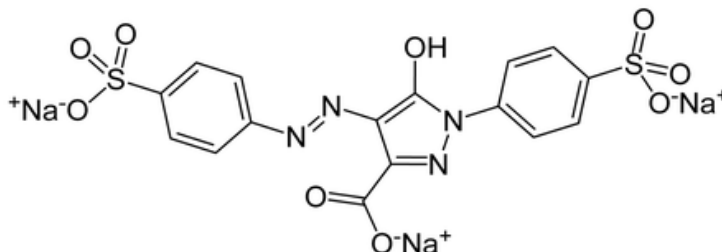


Figura 9: Estrutura molecular do corante amarelo tartrazina (KASHANIAN, S.; ZEIDALI, S. H., 2011).

O amarelo tartrazina é um corante muito empregado nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética. Pode causar reações alérgicas, como asma e urticária, e efeitos carcinogênicos e mutagênicos nos seres humanos, além de ser danoso ao meio ambiente uma vez que, quando lançado como efluente provoca alterações no ecossistema aquático (KASHANIAN, S.; ZEIDALI, S. H., 2011; PRADO, M. A.; GODOY, H. T., 2003). Assim, torna-se importante a remoção desse corante de efluentes líquidos industriais.

1.1.6 Adsorção de Corantes por Carvão Ativado

A adsorção destaca-se como uma alternativa para a remoção de corantes presentes em efluentes industriais, apresentando vantagens como baixo custo, facilidade de aplicação e elevada eficiência, quando comparada aos tratamentos químicos, tratamentos biológicos, processos de oxidação avançada e métodos eletroquímicos (DEMIRBAS, A., 2009). O carvão ativado mostra-se um adsorvente favorável para remoção de corantes em meio aquoso devido à sua alta área superficial, estrutura de poros bem desenvolvida, alta eficiência, possibilidade de recuperação e a presença de grupos funcionais localizados nas superfícies externa e interna que podem interagir com as moléculas dos corantes (LI *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2015).

1.2 Procedimentos experimentais

1.2.1 Material

O bagaço da casca de acácia-negra, utilizado como material precursor, foi cedido pela empresa TANAC, localizada em Montenegro, Rio Grande do Sul. Esse resíduo é proveniente do processo de extração de taninos.

Os corantes utilizados para a realização dos ensaios de adsorção foram o azul de metileno (índice de cor 52015, massa molar $319,8 \text{ g mol}^{-1}$, λ_{max} 664 nm, pureza 99%) (Plury Química, Brasil) e o amarelo tartrazina (índice de cor 19140, massa molar $534,4 \text{ g mol}^{-1}$, λ_{max} 425 nm, pureza 85%) (Duas Rodas Ltda., Brasil). Também foram realizados ensaios de adsorção utilizando carvão ativado comercial (Vetec, Brasil) a fim de comparação. O carvão ativado comercial utilizado possui diâmetro médio de partícula (D_p) de $68 \pm 6 \text{ }\mu\text{m}$, área superficial específica (A_s) de $650,0 \pm 10,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, esfericidade (ϕ) de $0,75 \pm 0,05$ e massa específica (ρ) de $1100 \pm 10 \text{ kg m}^{-3}$.

1.2.2 Preparação do Material Precursor

O bagaço da casca de acácia-negra foi primeiramente triturado em moinho de facas (modelo *Willey*, nº 3, EUA), utilizando-se malha de 1 mm. Em seguida, foram realizadas lavagens do bagaço com água a quente e com etanol P.A. a quente, sendo ambas realizadas sob agitação constante, por um período de 2 h. As lavagens foram realizadas com o intuito de remover os resíduos de taninos e outras impurezas solúveis. Após, o bagaço foi seco em estufa a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h e separado entre peneiras (série *Tyler*), sendo utilizada a fração passante na malha 35 *mesh* e retida na malha 48 *mesh*. O esquema da Figura 10 apresenta as etapas de preparação do material precursor.

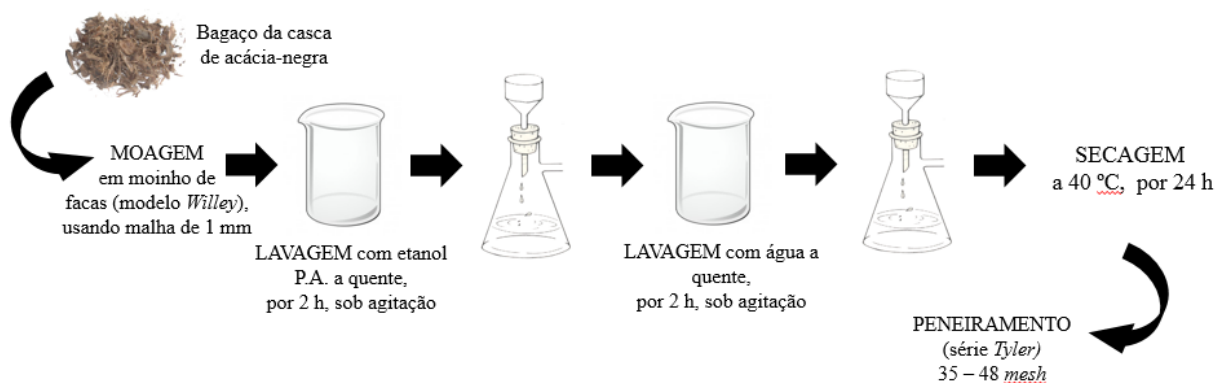


Figura 10: Esquema das etapas de preparação do material precursor.

1.2.3 Produção do Carvão Ativado (CA)

Para a produção do carvão ativado, inicialmente o material precursor lavado e peneirado foi impregnado com ZnCl_2 , sendo posteriormente submetido à carbonização em forno mufla. Para a impregnação, 10 g do bagaço da casca de acácia-negra foram imersos no agente ativante, previamente diluído em 200 mL de água deionizada, e mantido sob agitação constante, a temperatura ambiente. Após, o material foi filtrado e seco em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. A temperatura e tempo de carbonização, bem como a proporção de agente ativante em relação à massa do material precursor e o tempo de imersão foram realizado de acordo com a matriz de planejamento experimental utilizada. O esquema da Figura 11 apresenta as etapas de impregnação do agente ativante no material precursor e de carbonização, realizadas na produção do carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra.

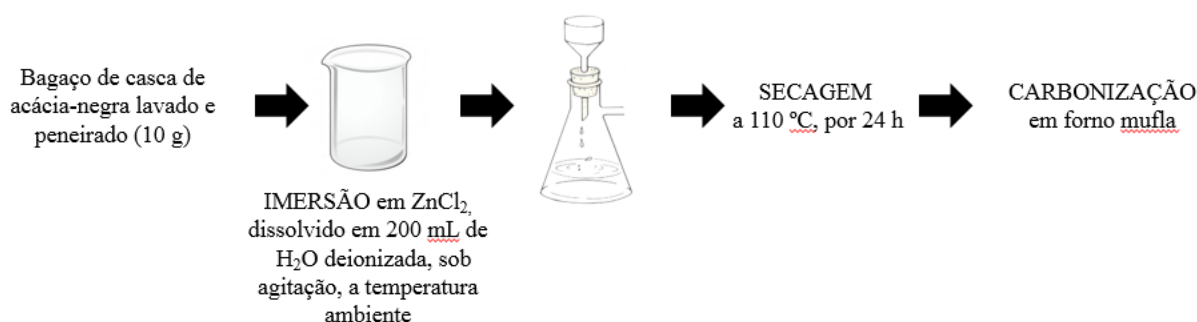


Figura 11: Esquema das etapas de impregnação e de carbonização.

O carvão ativado obtido foi lavado com 40 mL de uma solução de HCl 0,5 M, para remover o excesso de ZnCl_2 e reduzir o teor de cinzas. A lavagem foi realizada na temperatura de $95\text{ }^\circ\text{C}$, por 30 min, sob refluxo. Em seguida, o carvão foi lavado diversas vezes com água deionizada a quente até atingir $\text{pH } 6,0 \sim 7,0$ e não serem detectados íons cloreto. Para o teste negativo de íons cloreto, foi retirada uma alíquota da água de lavagem do carvão ativado e adicionado uma gota de solução de nitrato de prata 0,1 M (Synth). O carvão ativado lavado foi seco em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h e estocado em dessecador. A lavagem do carvão foi realizada de acordo com Dural *et al.* (2011). A Figura 12 apresenta o esquema das etapas de lavagem do carvão ativado.

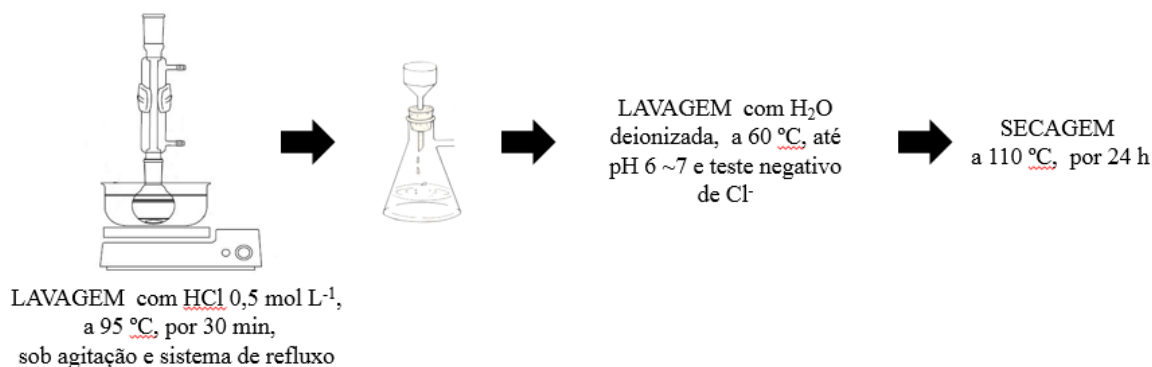


Figura 12: Esquema das etapas de lavagem do carvão ativado.

1.2.4 Planejamento Experimental e Análise Estatística

Para o estudo da melhor condição de produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra, foi realizado um delineamento experimental fatorial fracionário 2^{4-1} , tendo como fatores de estudo: temperatura de carbonização (T_c), tempo de carbonização (t_c), percentual de agente ativante (%AT) e tempo de imersão no agente ativante (t_i), de acordo com a Tabela 1. Os níveis e os fatores foram definidos através de testes preliminares e dados da literatura (ALTINTIG et al., 2016; ASADULLAH *et al.*, 2010; DURAL *et al.*, 2011).

Tabela 1: Matriz do delineamento fatorial fracionário 2^{4-1} para a produção de carvão ativado a partir de casca de acácia negra.

| EXP | T_c (°C) | t_c (h) | %AT (m/m) | t_i (h) |
|-----|------------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | -1 (500) | -1 (2) | -1 (5) | -1 (12) |
| 2 | +1 (700) | -1 (2) | -1 (5) | +1 (24) |
| 3 | -1 (500) | +1 (4) | -1 (5) | +1 (24) |
| 4 | +1 (700) | +1 (4) | -1 (5) | -1 (12) |
| 5 | -1 (500) | -1 (2) | +1 (20) | +1 (24) |
| 6 | +1 (700) | -1 (2) | +1 (20) | -1 (12) |
| 7 | -1 (500) | +1 (4) | +1 (20) | -1 (12) |
| 8 | +1 (700) | +1 (4) | +1 (20) | +1 (24) |

Como respostas do planejamento experimental foram consideradas as capacidades de adsorção dos corantes azul de metileno e amarelo tartrazina.

Os resultados dos experimentos foram tratados estatisticamente utilizando o *software Statistic 7.0 (StatSoft, EUA)*, verificando a significância dos fatores ao nível de 95% ($p < 0,05$).

1.2.5 Análises de Infravermelho com Transformada de Fourier

Com o intuito de verificar os grupos funcionais presentes no resíduo da casca de acácia-negra e nos carvões ativados obtidos, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho utilizando um espectrofotômetro (Shimadzu 01722, IR Prestige, Japão). Os espectros foram registrados à temperatura ambiente, na região de 4000-600 cm^{-1} , com 45 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , empregando-se a técnica de refletância difusa. As amostras foram analisadas utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr).

1.2.6 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da casca de acácia e dos carvões ativados obtidos foram verificadas através de análise de Microscopia Eletrônica de Varredura utilizando um microscópio eletrônico (JEOL, JSM 6010LV, Japão), operando a 15,0 kV. Para a realização da análise, as amostras foram depositadas em um *stub* através de uma fita adesiva dupla face. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia do Sul (CEME-SUL).

1.2.7 Ensaios de adsorção

Para a realização dos ensaios de adsorção, soluções de 100 mL dos corantes, na concentração de 100 mg L^{-1} , foram aquecidas a temperatura de 25 °C e mantidas sob agitação constante de 150 rpm, utilizando-se um agitador magnético com aquecimento. A concentração do adsorvente foi de 1 g L^{-1} e o tempo de contato entre o adsorvente e as soluções dos corantes foi de 24 h. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

A quantidade de corante remanescente na fase aquosa foi determinada por espectrofotometria (Quimis, Q108, Brasil). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi determinada pela Equação 1.

$$q_e = \left(\frac{C_o - C_e}{m} \right) V \quad (1)$$

onde C_o e C_e são as concentrações do adsorbato inicial e no equilíbrio, respectivamente (mg L^{-1}), m é a massa do adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

1.3 Resultados e Discussão

1.3.1 Análise de Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos carvões ativados (CA) obtidos de acordo com a matriz do planejamento experimental podem ser observados nas Figuras 26 a 33 do Apêndice. A Figura 13 apresenta o espectro de infravermelho do material precursor e do CA 3, a fim de verificar as alterações ocorridas na superfície após a carbonização.

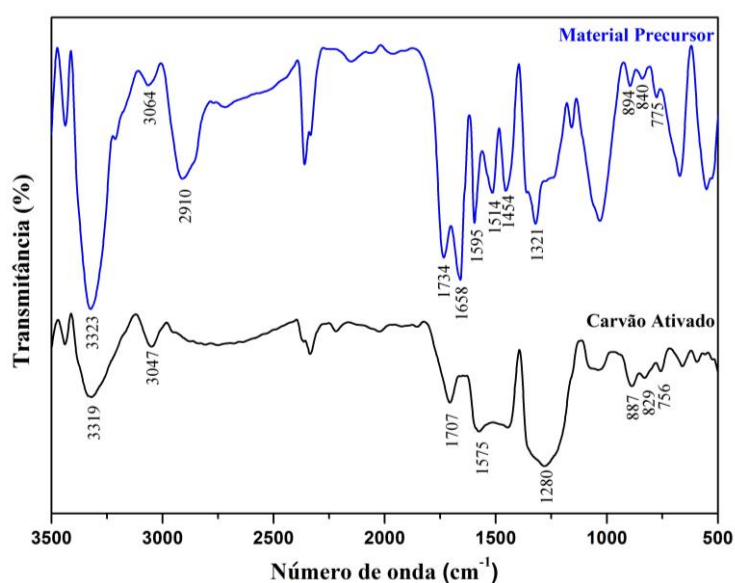


Figura 13: Espectros de infravermelho do material precursor e do carvão ativado.

No espectro de infravermelho do material precursor podem ser observadas as bandas características da estrutura da celulose e da lignina. A banda em 3323 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico O-H, presente em ambas as moléculas (PASTORE *et al.*, 2008). A banda em 2910 é relativa ao estiramento sp^3 C-H do grupamento metil (PASTORE *et al.*, 2008). A banda em 1734 cm^{-1} representa o estiramento da ligação C=O não conjugada, relativa aos grupamentos cetona e ácido carboxílico presente na estrutura da lignina (ABREU, H. S., 1995). Em 1658 cm^{-1} pode ser observada a banda que corresponde ao estiramento da ligação C=O de cetonas e aldeídos conjugados (ABREU, H. S., 1995). Em 1321 cm^{-1} tem-se a banda relativa ao estiramento C-O (PASTORE *et al.*, 2008). A banda em 3064 cm^{-1} é relativa ao estiramento sp^2 C-H e as bandas em 1595 , 1514 e 1454 cm^{-1} correspondem ao estiramento C=C do anel aromático presente na estrutura da lignina (ABREU, H. S., 1995).

O espectro do carvão ativado mostrou alterações em algumas bandas devido às mudanças ocasionadas pelo processo de carbonização. Observa-se a diminuição na banda em

3319 cm^{-1} , relativo ao estiramento O-H (ASADULLAH *et al.*, 2010). A banda relativa ao estiramento da ligação C=O de cetonas e aldeídos conjugados (1658 cm^{-1}) e a banda relativa ao estiramento da ligação C=O não conjugada (1734 cm^{-1}) não estão presentes no espectro do carvão ativado. Não foi observada, também, a banda em 2910 cm^{-1} relativa ao estiramento sp^3 C-H, o que revela um decréscimo da presença de grupos alifáticos após o tratamento térmico (ASADULLAH *et al.*, 2010). Observa-se um aumento da intensidade da banda relativa ao estiramento sp^2 C-H de anéis aromáticos e também, um aumento da intensidade das bandas entre 900 e 700 cm^{-1} relativas à deformação fora do plano C-H dos anéis aromáticos, indicando um aumento da aromaticidade do carvão ativado em relação ao material precursor (ASADULLAH *et al.*, 2010). A banda em 1280 cm^{-1} presente no espectro de infravermelho do carvão ativado é relativa ao estiramento C-O (PASTORE *et al.*, 2008). A banda em 1707 cm^{-1} é característica do estiramento C=O de grupos lactônicos e a banda em 1575 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O presente na estrutura de grupos quinona (AHMAD *et al.*, 2007; TSAI *et al.*, 2001).

A presença dos grupos quinona e lactona confere acidez à superfície do carvão ativado, visto que se tratam de grupos com alta densidade de carga negativa (MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F., 2006).

1.3.2 Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com a finalidade de obter informações sobre a morfologia da superfície dos carvões ativados obtidos. A Figura 14 apresenta a imagem de MEV do bagaço de casca de acácia-negra e a Figura 15 as imagens de MEV dos carvões ativados obtidos de acordo com a matriz do delineamento experimental.

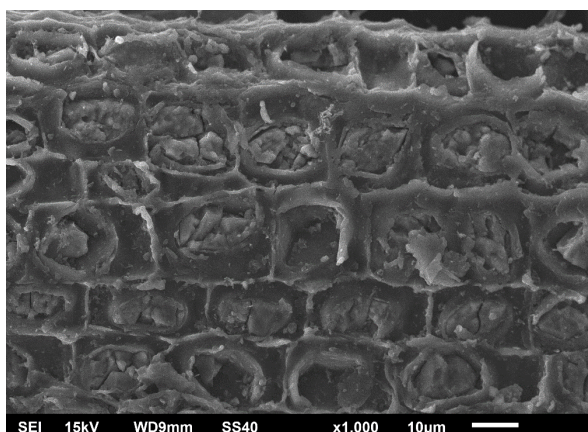


Figura 14: Imagem de MEV do bagaço da casca de acácia-negra (x 1000).

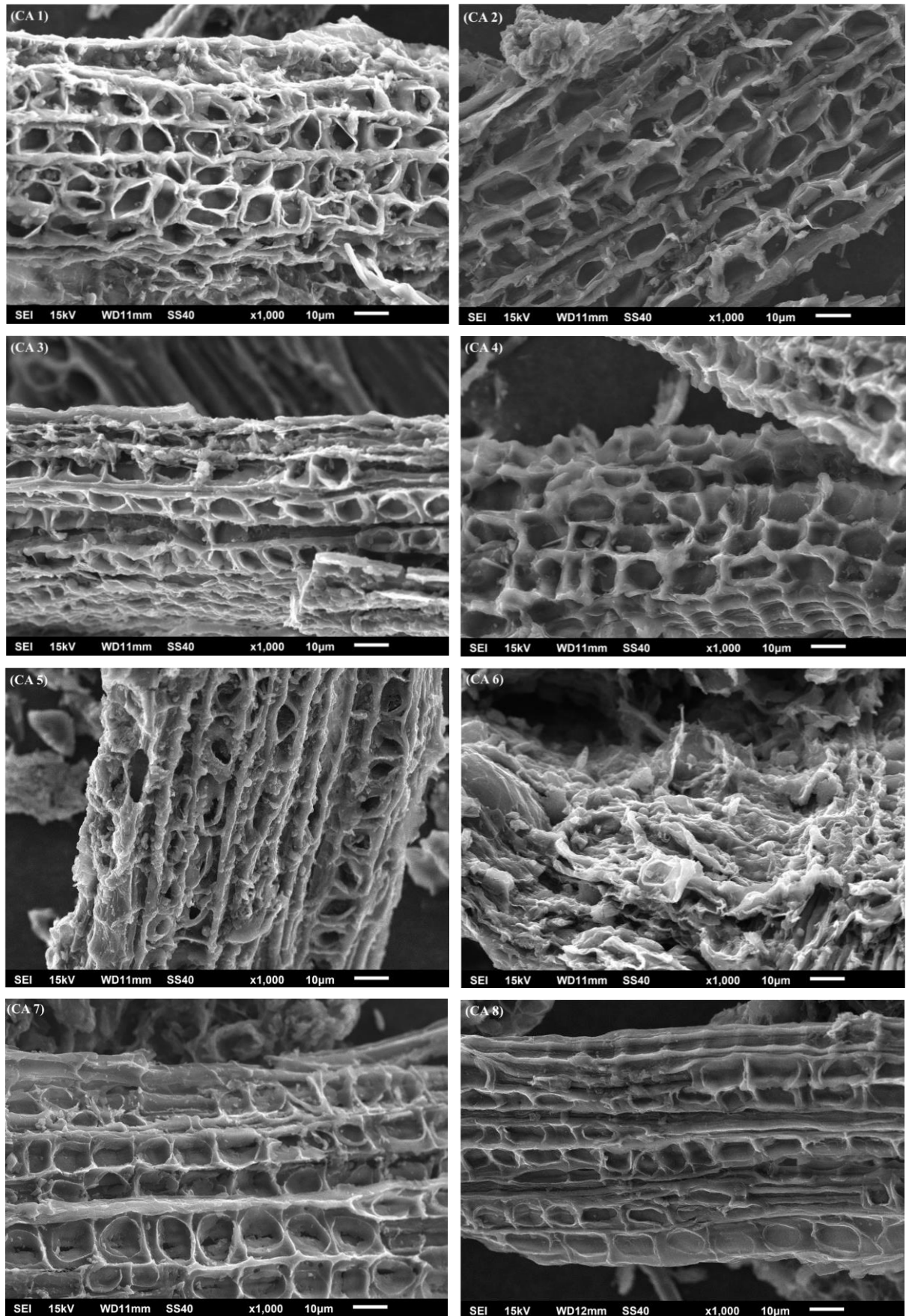


Figura 15: Imagens de MEV dos carvões ativados obtidos (x 1000).

O carvão ativado manteve a estrutura fibrosa cilíndrica da casca de acácia-negra. No entanto, pode-se verificar a modificação da superfície do material precursor. Observa-se uma limpeza na estrutura e formação de poros bem desenvolvidos ao longo de toda a superfície, formando uma estrutura do tipo colmeia. A superfície porosa é resultado da eliminação de compostos voláteis formados pelas reações de decomposição durante a carbonização (ASADULLAH *et al.*, 2010).

Os carvões ativados obtidos em diferentes condições apresentam diferentes morfologias, com poros de diferentes tamanhos e formas. Essas diferenças de formação de poros tem um papel importante na operação de adsorção, principalmente devido ao tamanho das moléculas adsorvidas (MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F., 2006).

1.3.3 Resultados do Planejamento Experimental

Foram estudados os efeitos das variáveis temperatura de carbonização (T_C), tempo de carbonização (t_C), percentual de agente ativante (%AT) e tempo de imersão do material precursor no agente ativante (t_I), a fim de estabelecer a melhor condição de produção do carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra.

Os resultados das capacidades de adsorção do corante azul de metileno para os carvões ativados (CA) obtidos de acordo com a matriz do delineamento experimental fatorial fracionário 2^{4+1} são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Matriz para a capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

| CA | T_C (°C) | t_C (h) | %AT | t_I (h) | q (mg g ⁻¹)* |
|----|------------|-----------|-----|-----------|----------------------------|
| 1 | 500 | 2 | 5 | 12 | 24,33 ± 0,54 |
| 2 | 700 | 2 | 5 | 24 | 50,82 ± 0,74 |
| 3 | 500 | 4 | 5 | 24 | 16,23 ± 0,60 |
| 4 | 700 | 4 | 5 | 12 | 45,86 ± 0,64 |
| 5 | 500 | 2 | 20 | 24 | 38,59 ± 0,57 |
| 6 | 700 | 2 | 20 | 12 | 84,74 ± 0,63 |
| 7 | 500 | 4 | 20 | 12 | 28,06 ± 0,70 |
| 8 | 700 | 4 | 20 | 24 | 83,46 ± 0,47 |

* valor médio ± desvio padrão (n=3).

A Figura 16 apresenta o diagrama de Pareto para a resposta capacidade de adsorção do corante azul de metileno, onde pode ser observada a significância dos fatores de estudo. As variáveis temperatura de carbonização (T_C), tempo de carbonização (t_c) e percentual de agente ativante em relação ao material precursor (%AT) foram significativas ao nível de 95% de confiança ($p < 0,05$). As variáveis temperatura de carbonização (T_C) e percentual de agente ativante (%AT) apresentaram efeito positivo na capacidade de adsorção. Assim, observa-se que o aumento na temperatura de carbonização e o aumento no percentual de agente ativante favoreceram a capacidade de adsorção do carvão ativado para o corante azul de metileno. Já a variável tempo de carbonização apresentou efeito negativo.

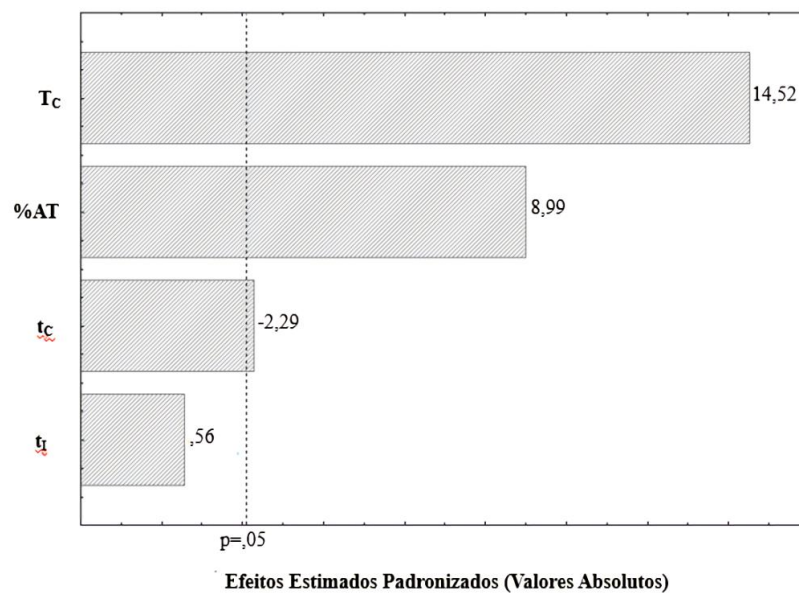


Figura 16: Diagrama de Pareto para a resposta capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

Os cubos de resposta para a capacidade de adsorção do corante azul de metileno podem ser observados nas Figuras 17, 18, 19 e 20, onde as arestas representam os fatores e os valores nos vértices são os valores médios das respostas.

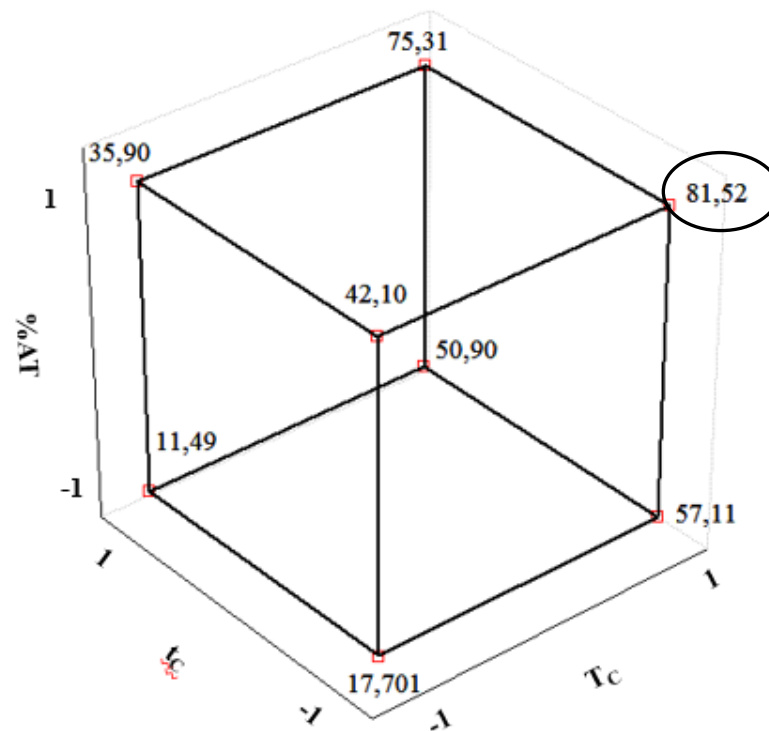


Figura 17: Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização (T_c), tempo de carbonização (t_c) e percentual de agente ativante (%AT) para a capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

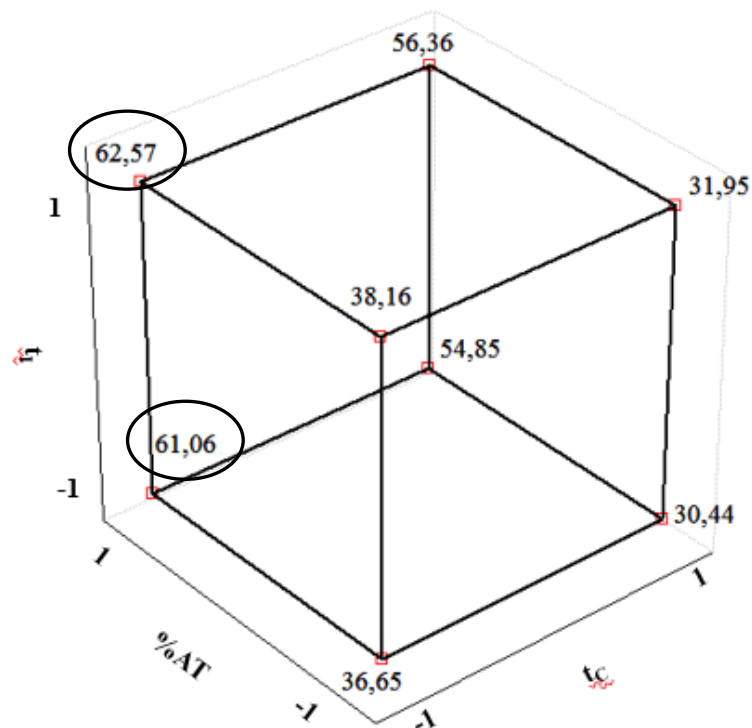


Figura 18: Cubo de resposta para a combinação dos fatores tempo de carbonização (t_c), percentual de agente ativante (%AT) e tempo de imersão (t_i) para a capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

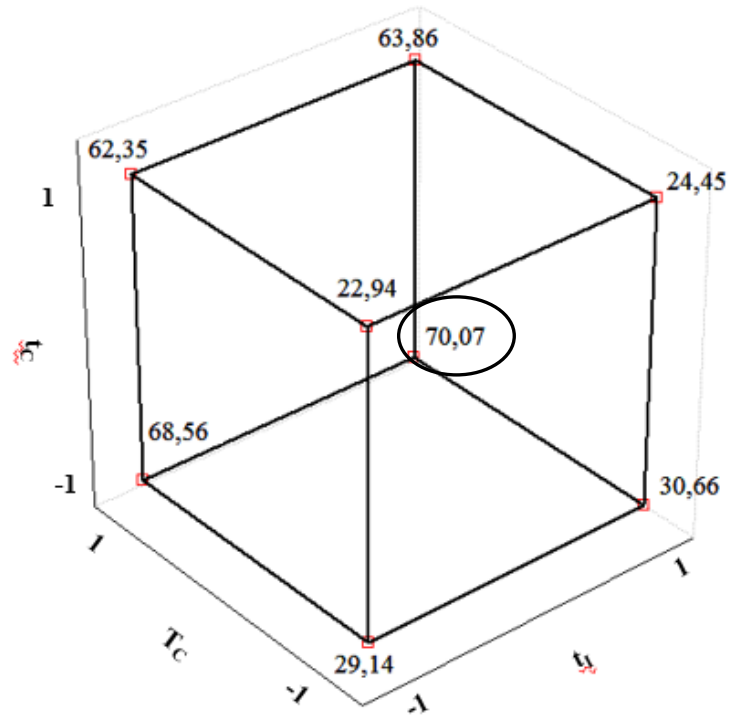


Figura 19: Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização (T_c), tempo de carbonização (t_c) e tempo de imersão (t_i) para a capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

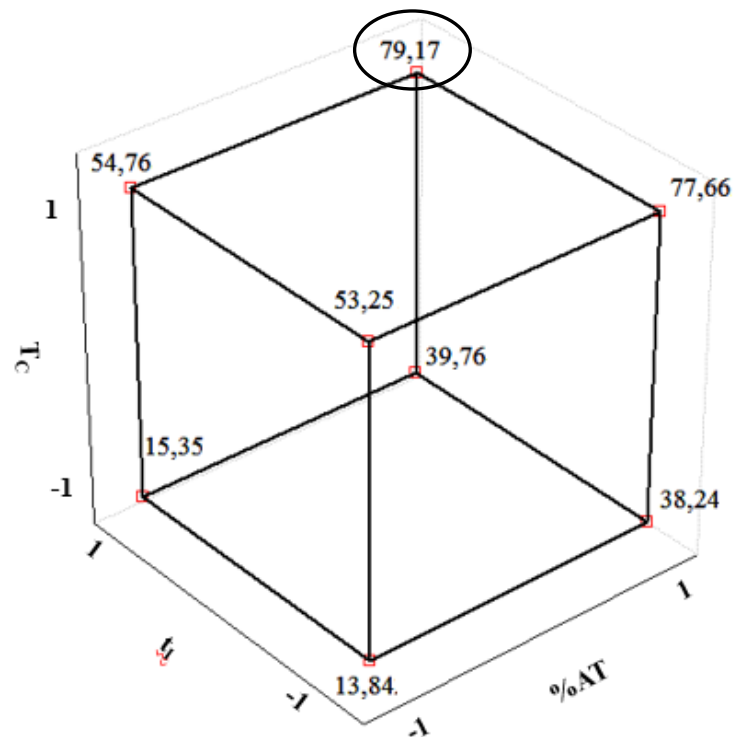


Figura 20: Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização (T_c), tempo de carbonização (t_c) e percentual de agente ativante ($\%AT$) para a capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

As capacidades de adsorção do corante amarelo tartrazina para os carvões ativados (CA) obtidos de acordo com a matriz do delineamento experimental fatorial fracionário 2^{4-1} são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Matriz para a capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina.

| CA | T _C (°C) | t _C (h) | %AT | t _i (h) | q (mg g ⁻¹)* |
|----|---------------------|--------------------|-----|--------------------|--------------------------|
| 1 | 500 | 2 | 5 | 12 | 12,35 ± 0,50 |
| 2 | 700 | 2 | 5 | 24 | 16,69 ± 0,52 |
| 3 | 500 | 4 | 5 | 24 | 19,05 ± 0,82 |
| 4 | 700 | 4 | 5 | 12 | 20,90 ± 0,66 |
| 5 | 500 | 2 | 20 | 24 | 14,68 ± 0,62 |
| 6 | 700 | 2 | 20 | 12 | 16,51 ± 0,48 |
| 7 | 500 | 4 | 20 | 12 | 13,95 ± 0,66 |
| 8 | 700 | 4 | 20 | 24 | 27,70 ± 0,40 |

*média ± desvio padrão (n=3).

A Figura 21 apresenta o diagrama de Pareto para a resposta capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina, onde pode ser observada a significância dos fatores para a capacidade de adsorção. As variáveis temperatura de carbonização (T_C), percentual de agente ativante em relação à massa do material precursor (%AT) e tempo de carbonização (t_C) foram significativas ao nível de 95% de confiança (p<0,05), sendo que todas apresentaram efeito positivo na capacidade de adsorção. Assim, observa-se que o aumento na temperatura e no tempo de carbonização e o aumento no percentual de agente ativante favoreceram a capacidade de adsorção do carvão ativado para o corante amarelo tartrazina.

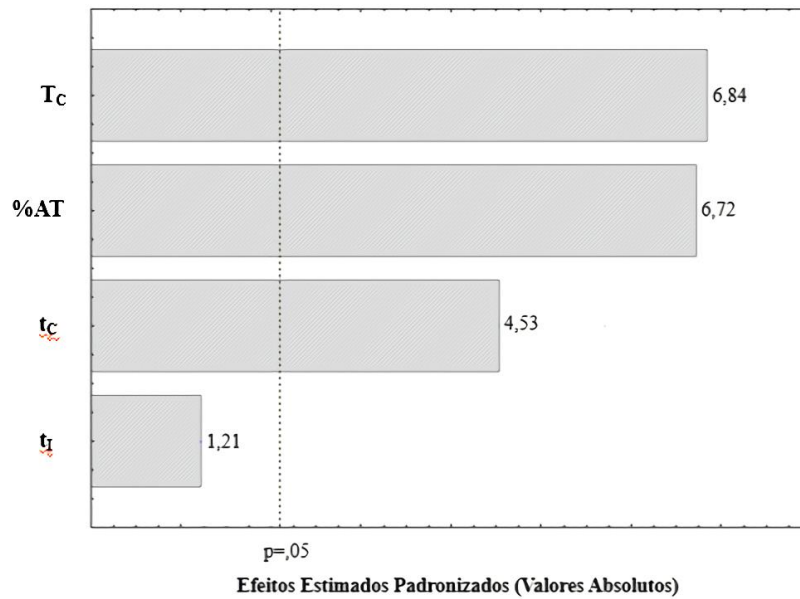


Figura 21: Diagrama de Pareto para a resposta capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina.

Os cubos de resposta para a capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina podem ser observados nas Figuras 22, 23, 24 e 25, onde as arestas representam os fatores e os valores nos vértices são os valores médios das respostas.

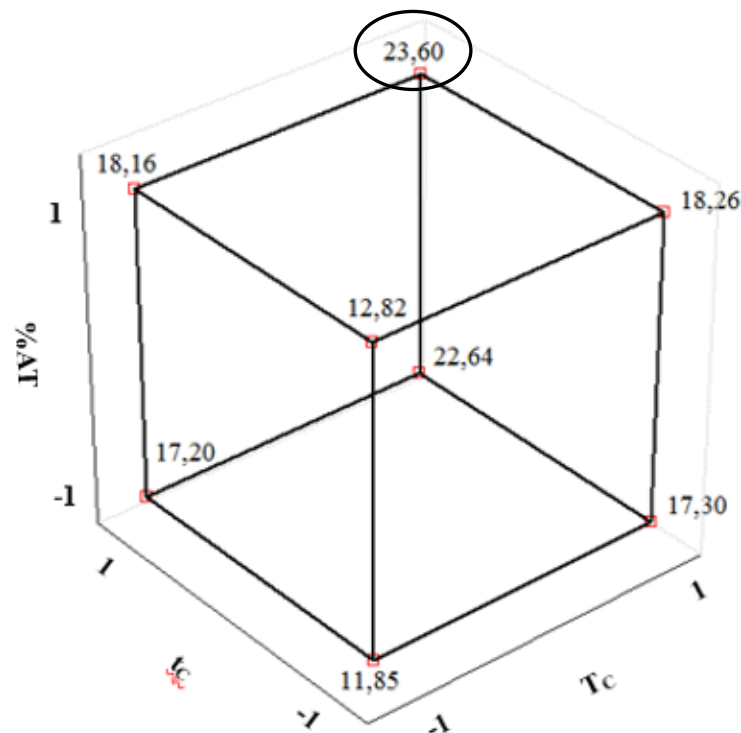


Figura 22: Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização (T_c), tempo de carbonização (t_c) e percentual de agente ativante (%AT) para a capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina.

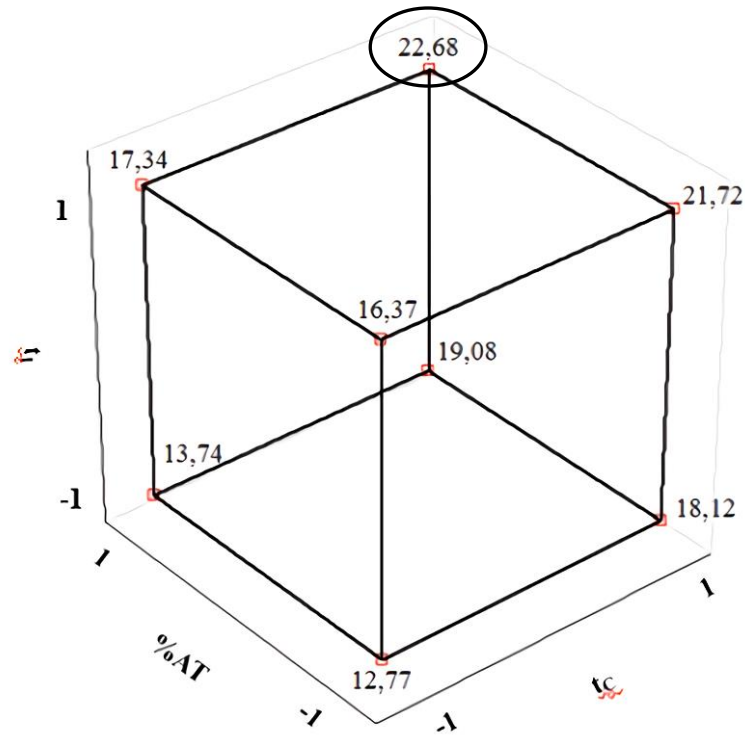


Figura 23: Cubo de resposta para a combinação dos fatores tempo de carbonização (t_c), percentual de agente ativante (%AT) e tempo de imersão (t_i) para a capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina.

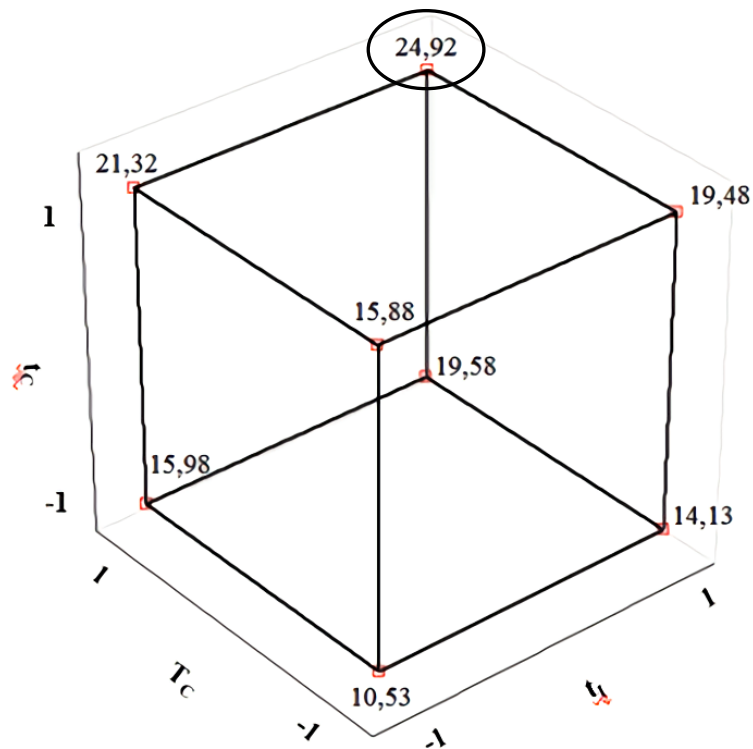


Figura 24: Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização (T_c), tempo de carbonização (t_c) e tempo de imersão (t_i) para a capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina.

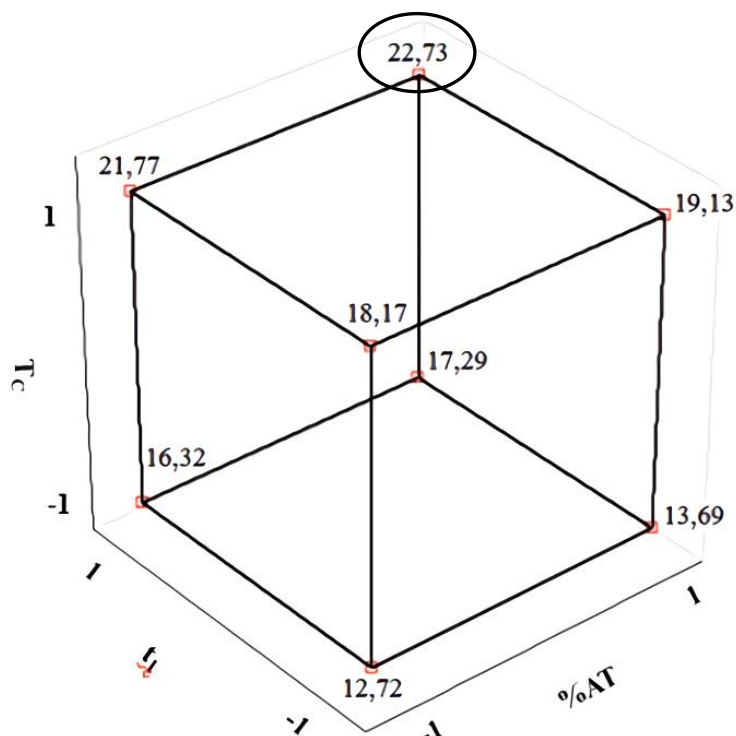


Figura 25: Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização (T_c), tempo de imersão (t) e percentual de agente ativante (%AT) para a capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina.

A capacidade de adsorção de ambos os corantes foi superior para os carvões ativados obtidos na temperatura de 700 °C, quando comparado aos carvões ativados obtidos na temperatura de 500 °C. Mohanty *et al.* (2005) produziram carvão ativado a partir de resíduos utilizando $ZnCl_2$ como agente ativante e verificaram que, com o aumento da temperatura de carbonização, o carvão ativado apresentou aumento do volume de microporos e da área superficial, características importantes na operação de adsorção. Com o aumento da temperatura de carbonização, mais matéria volátil é liberada, resultando no desenvolvimento de um maior número de poros (MOHANTY *et al.*, 2005).

O aumento no tempo de carbonização, de 2 para 4 h, ocasionou a diminuição da capacidade de adsorção do azul de metileno e o aumento da capacidade de adsorção do amarelo tartrazina. Um maior tempo de carbonização pode levar à eliminação de alguns grupos contendo oxigênio presentes na superfície do carvão ativado, como o grupo lactônico e o grupo quinona, que conferem caráter ácido ao carvão. Consequentemente, ocorre uma diminuição da interação com o azul de metileno (corante básico), enquanto a interação com o amarelo de tartrazina (corante ácido) é favorecida, uma vez que diminui a presença de grupos funcionais que repelem a molécula do corante.

Com o aumento do percentual de agente ativante, de 5 para 20%, houve um aumento da capacidade de adsorção de ambos os corantes. Demiral e Demiral (2007) utilizaram $ZnCl_2$ como agente ativante para produção de carvão ativado a partir de resíduos e observaram que o aumento no percentual do agente ativante conduz a um aumento da área de superficial e do volume de microporos do carvão ativado. Os poros presentes no carvão ativado são formados devido ao desprendimento dos compostos voláteis formados durante o processo de carbonização e devido à presença do agente ativante. A impregnação do $ZnCl_2$ no material precursor leva a dilatação da estrutura da celulose, criando mais espaço inter- e intramicela. Os espaços ocupados previamente pelo agente ativante, e que são liberados após sua remoção por lavagem com ácido, ocasionam o aumento da porosidade do carvão. Dessa forma, quanto maior o percentual de $ZnCl_2$, mais cavidades são formadas (DEMIRAL, H.; DEMIRAL, I., 2008; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2004).

O tempo de imersão do material precursor no agente ativante não influenciou significativamente a capacidade de adsorção dos corantes. Isso deve-se, provavelmente, ao fato de que o tempo de 12 h foi suficiente para que o agente ativante impregnasse no material precursor, atingindo um equilíbrio.

1.3.4 Comparação da adsorção dos carvões ativados obtidos com o carvão ativado comercial

Dentre os oito carvões ativados obtidos de acordo com a matriz do delineamento experimental fatorial fracionário 2^{4-1} , o CA 6 apresentou melhor capacidade de adsorção do corante azul de metileno e o CA 8 apresentou melhor capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina. Dessa forma, ambos foram escolhidos para fim de comparação com a capacidade de adsorção do carvão ativado comercial (CAC). A Tabela 4 traz a comparação das capacidades de adsorção de ambos corantes obtidas para os carvões ativados mencionados.

Tabela 4: Comparação da capacidades de adsorção dos carvões ativados obtidos com o carvão ativado comercial.

| Adsorvente | q (mg g ⁻¹)* | |
|------------|--------------------------|--------------------|
| | Azul de Metileno | Amarelo Tartrazina |
| CA 6 | 84,74 ± 0,63 | - |
| CA 8 | - | 27,70 ± 0,40 |
| CAC | 98,26 ± 0,71 | 71,41 ± 0,58 |

*média ± desvio padrão (n=3).

O CA 6 apresentou-se como um adsorvente promissor para remoção do corante azul de metileno de meios aquosos, uma vez que sua capacidade de adsorção foi próxima a do CAC. Já o CA 8 não mostrou-se eficiente na remoção do corante amarelo tartrazina, apresentando capacidade de adsorção bastante inferior quando comparado ao CAC.

A capacidade de adsorção do corante azul de metileno foi maior que a capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina. Isso ocorre porque o amarelo tartrazina possui maior massa molar e maior dimensão da cadeia carbônica comparado ao azul de metileno, o que dificulta a difusão do corante dentro dos poros do material adsorvente (DOTTO *et al.*, 2011). Além disso, como verificado através da análise de infravermelho, os carvões ativados obtidos apresentam grupos quinona e lactona em sua superfície, o que lhes confere acidez. Dessa forma, os carvões ativados possuem a capacidade de interagir mais fortemente com o azul de metileno, visto que se trata de um corante catiônico.

3 CONCLUSÕES

Os resultados do delineamento fatorial fracionário indicaram que os fatores significativos na produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra, utilizando $ZnCl_2$ como agente ativante foram temperatura de carbonização, tempo de carbonização e percentual de agente ativante. Os fatores temperatura de carbonização e percentual de agente ativante apresentaram efeito positivo na capacidade de adsorção de ambos os corantes. Já o fator tempo de carbonização apresentou efeito negativo na capacidade de adsorção do corante azul de metileno e efeito positivo a capacidade de adsorção do corante amarelo tartrazina.

O melhor carvão ativado, definido pelo delineamento experimental, para a adsorção do corante azul de metileno (CA 6) mostrou-se promissor, uma vez que sua capacidade de adsorção ($84,74 \text{ mg g}^{-1}$) foi próxima a do carvão ativado comercial ($98,26 \text{ mg g}^{-1}$). Já o melhor carvão ativado para a adsorção do corante amarelo tartrazina (CA 8) não mostrou-se eficiente, visto que apresenta uma baixa capacidade de adsorção ($27,70 \text{ mg g}^{-1}$) quando comparado ao carvão ativado comercial ($71,41 \text{ mg g}^{-1}$).

As análises de infravermelho mostraram que o carvão ativado obtido apresenta os grupos lactona e quinona, os quais conferem acidez à sua superfície. Quanto à morfologia, as análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que o carvão ativado obtido apresentou uma estrutura de poros bem desenvolvida, sendo obtidos poros de diferentes tamanhos e formas para diferentes condições de produção do carvão.

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, H. S. Determinação do teor de lignina por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier para as madeiras *Lactescens*, *Gallesia*, *Gorazema*, *Peltogyne paniculata*, *Aspidosperma macrocarpum* e *A. polyneuron*. **Revista da Universidade Rural**, v. 17, p. 45-49, 1995.

AHMAD, A. L.; LOH, M. M.; AZIZ, J. A. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methyl Blue adsorption. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 263-272, 2007.

ALLEN, S. J.; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption (Review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 40, p. 175-192, 2005.

ALTINTIG, E.; KIRKI, S. Preparation and properties of Ag-coated activated carbon nanocomposites produced from wild chestnut shell by ZnCl₂ activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 180-188, 2016.

ASADULLAH, M.; ASADUZZAMAN, M.; KABIR, M. S.; MOSTOFA, M. G.; MIYAZAWA, T. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 437-443, 2010.

AYGÜN, Y.; KARAKAS, S. Y.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, p. 18-195, 2003.

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

BRENNAN, J. K.; BANDOSZ, T. J.; THOMSON, K. T.; GUBBINS, K. E. Water in porous carbon - Review. **Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect**, v. 187-188, p. 539-568, 2001.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. 1. Ed. São Paulo: LTC, 1986.

CHRISTIE, R. M. **Environmental Aspects of Textile Dyeing**. 1. Ed. Cambridge: Woodhead, 2007.

COTTET, L.; ALMEIDA, C. A. P.; NAIDEK, N.; VIANTE, M. F.; LOPES, M.C.; N. A. DEBACHER, N. A. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. **Applied Clay Science**. v. 95, p. 25-31, 2014.

DEMIRAL, H.; DEMIRAL, I. Surface properties of activated carbon prepared from wastes. **Surface and Interface Analysis**, v. 40, p. 612-615, 2008.

DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, C. Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 103-113, 2016.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1-9, 2009.

DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 326-334, 2011.

DURAL, M. U.; CAVAS, L.; PAPAGEORGIUS, S. K.; KATSAROS, F. K. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 77-85, 2011.

DOGAN, M.; ABAK, H.; ALKAN, M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism, equilibrium and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 172-181, 2009.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, p. 1193-1199, 2011.

EL-SHEIKH, A. H.; NEWMAN, A. P.; AL-DAFFAEE, H. K.; PHULL, S.; CRESSWELL, N. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 151-164, 2004.

FERRAZ, M. C. M. A.; GASPAR, C. M. T. B., 2005. Catalytic activity of active carbons impregnated before activation of pinewood sawdust and nutshells to be used on the control of atmospheric emissions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 119, p. 135-143, 2005.

FOUST, A. S. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

GHAEDI, M.; NASAB, A. G.; KHODADOUST, S.; RAJABI, M.; AZIZAN, S. Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2317-2324, 2014.

GIUSTO, L. A. R. Obtenção de carvão ativado a partir de fuligem de bagaço de cana-de-açúcar para aplicações ambientais. **Dissertação (Mestrado em Química)**. Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, 2015.

GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C. Propriedades de duas resinas sintéticas após adição de tanino modificado. **Floresta e Ambiente**, v. 16, p. 1-7, 2009.

GONÇALVEZ, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Revista Ciência Agrotécnica**, v. 31, p. 1386-1391, 2007.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULH, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, p. 1226-1232, 2006.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. London: Academic Press, 1982.

HAYASHI, J.; KAZEHAHA, A.; MUROYAMA, K.; WATKINSON, A. P., Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, v. 38, p. 1873-1878, 2000.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2013. Disponível em: <www.sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: Novembro de 2016.

IBRAHIM, N. A. Dyeing of textile fiber blends. In: CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing**. Cambridge: Woodhead, 2011.

IONNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1966-2005, 2007.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active Carbon**, Chichester: Ellis Horwood, 1991.

KANNEGIESSER, U. Apuntes sobre algunas acacias australianas: 1. *Acacia mearnsii* De Wild. **Ciencia e Investigación Forestal**, v. 4, p. 198-212, 1990.

KASHANIAN, S.; ZEIDALI, S. H. DNA Binding Studies of Tartrazine Food Additive. **DNA and Cell Biology**, v. 30, p. 499-505, 2011.

KHALILI, N. R.; CAMPBELLA, M.; SANDIB, G.; GOLÁŠC, J. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation. **Carbon**, v. 38. p. 1905-1915. 2000.

LANZETTA, M.; BLASI, C. Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. **Journal of Anal Applied Pyrolysis**, v. 44, p. 181-192, 1998.

LI, G.; ZHU, W.; ZHANG, C.; ZHANG, S.; LIU, L.; ZHU, L.; ZHAO, W. Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue onto wheat straw biochar. **Bioresource Technology**, v. 206, p. 16-22, 2016.

LILLO-RODENAS, M. A.; CAZORLA-AMOROS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH An insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, v. 41, p. 267–275, 2003.

LINHARES, F. A., MARCÍLIO, N. R., MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia Cum Industria**, v. 4, p. 74-79, 2016.

MA, J.; HUANG, D.; ZOU, J.; LI, L.; KONG, Y.; KOMARNENI, S. Adsorption of methylene blue and orange III pollutants on activated carbon prepared from banana peel. **Journal of Porous Materials**, v. 22, p. 301-570, 2015.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. 1. Ed. North Shields: Elsevier Science and Technology Books, 2006.

MOHANTY, K.; JHA, M.; MEIKAP, B. C.; BISWAS, M. N. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Terminalia Arjuna Nut with Zinc Chloride Activation for the Removal of Phenol from Wastewater. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, 4128-4138, 2005.

MORA, A. L. Aumento da produção de sementes geneticamente melhoradas de *Acacia mearnsii* De Wild. (Acácia-negra) no Rio Grande do Sul. **Tese (Doutorado em Engenharia Florestal)**. Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 2002.

NAMASAVAYAM, C.; SANGEETHA, D., Removal and recovery of vanadium (V) by adsorption onto ZnCl₂ activated carbon: Kinetics and isotherms. **Adsorption**, v. 12, p. 103-117, 2006.

OLIVEIRA, L. S.; COSTA, E. C. C.; CANTARELLI, E. B.; PERRANDO, E. R.; PACHECO, D. D. P. Ocorrência de *Phaops thunbergi* (Coleoptera: Curculionidae) em *Acacia mearnsii* De Wild. **Ciência Rural**, v. 36, p. 971-972, 2006.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Low-Cost Adsorbents from Agri-Food Wastes. In: GRECO, L. V.; BRUNO, M. N. **Food Science and Technology: New Research**. New York: Nova Publishers, 2008.

PASTORE, T. C. M.; RUBIN, C. C. K. O.; RUBIN, J.; SANTOS, K. O. Efeito do Bitemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT). **Química Nova**, v. 31, p. 2071-2075, 2008.

PHILIP, C. A.; GIRGIS, B. S. Adsorption Characteristics of Carbons from Apricot Stones Activated by Phosphoric Acid. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 67, p. 248-254, 1996.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 14, p. 274-250, 2003).

PUTUN, A. E.; OZBAY, N.; ONAL, E. P.; PUTUN, E. Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1207-1219, 2005.

RACHWAL, M. F. G.; DEDECEK, R. A.; CURCIO, G. R.; SIMON, A. A. Manejo dos resíduos da colheita de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild) e a sustentabilidade do sítio. **Ciência Florestal**, v. 17, p. 137-144, 2007.

REIS, A. S.; SILVA, N. C.; NEVES, U. M. Produção de carvão ativado a partir de casca de arroz. **Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v. 2, p. 89-103, 2015.

ROCHA, W. D.; LUZ, J. A. M.; LENA, J. C.; ROMERO, O. B. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz de macadâmia e de semente de goiaba. **Revista Escola de Minas**. v. 59. p. 409-414, 2006.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental. In: RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**. Madrid: Ediciones CYTED, 2004.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in colloid and interface Science**, v. 76-77, p. 271-294, 1998.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications**. 1. Ed. London: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAHU, A.; CHOI, W.; LEE, J. H.; TAE, G. Graphene oxide mediated delivery of methylene blue for combined photodynamic and photothermal therapy. *Biomaterials*, v. 34, p. 6239-6248, 2013.

SALES, P. F.; MAGRIOTIS, Z. M.; ROSSI, M. A. L. S.; RESENDE, R. F.; NUNES, C. A. Optimization by Response Surface Methodology of the adsorption of Coomassie Blue dye on natural and acid-treated clays. *Journal of Environmental Management*, v. 130, p. 417-428, 2013.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, 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, p. 143-151, 2010.

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

SIMON, A. A. A cadeia produtiva da acácia-negra, aspectos econômicos, sociais e ambientais. In: STROHSCHOEN, A.G.; REMPEL, C. **Reflorestamento e recuperação ambiental - Ambiente e tecnologia: o desenvolvimento sustentável em foco**. Lajeado: Univates, 2005.

SONG, J.; ZOU, W.; BIAN, Y.; SU, F.; HAN, R. Adsorption characteristics of methylene blue peanut husk in batch and column modes. *Desalination*, v. 265, p. 119-125, 2011.

SUN, L.; CHEN, D.; WAN, S.; YU, Z. Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids. *Bioresource Technology*, v. 198, p. 300-308, 2015.

TONIETTO, L.; STEIN, P. P. Silvicultura da acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild) no Brasil. *Florestar Estatístico*, v. 4, n. 12, p. 11-16, 1997.

TSAI, W. T.; CHANG, C. Y.; LIN, M. C.; CHIEN, S. F.; SUN, H. F.; HSIEH, M. F. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation. *Chemosphere*, v. 24, p. 51-58, 2001.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 286, p. 90-100, 2005.

VALIX, M.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere*, v. 56, p. 493-501, 2004.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; KUNITA, M. H.; SILVA, T. L.; T, L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods

(*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 722-730, 2011.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed upflow column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, p. 223-230, 2004.

WENG, C. H.; LIN, Y. T.; TZENG, T. W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 417-424, 2009.

ZABIHI, M.; ASL, A. H.; AHMADPOUR, H. Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 251–256, 2010.

ZHANG, T.; WALAWENDER, W. P.; FAN, L. T.; DAUGAARD D.; BROWN, R. C. Preparation of active carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. **Chemical Engineering Research**, v. 105, p. 53-59, 2004.

APÊNDICE

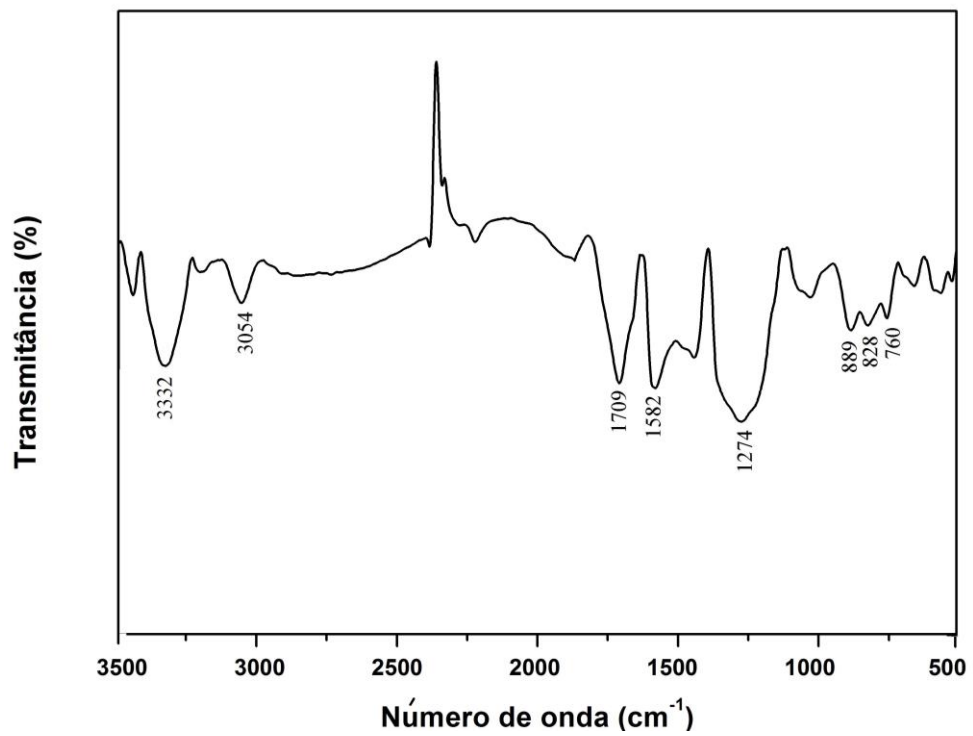


Figura 26: Espectro de infravermelho do CA 1.

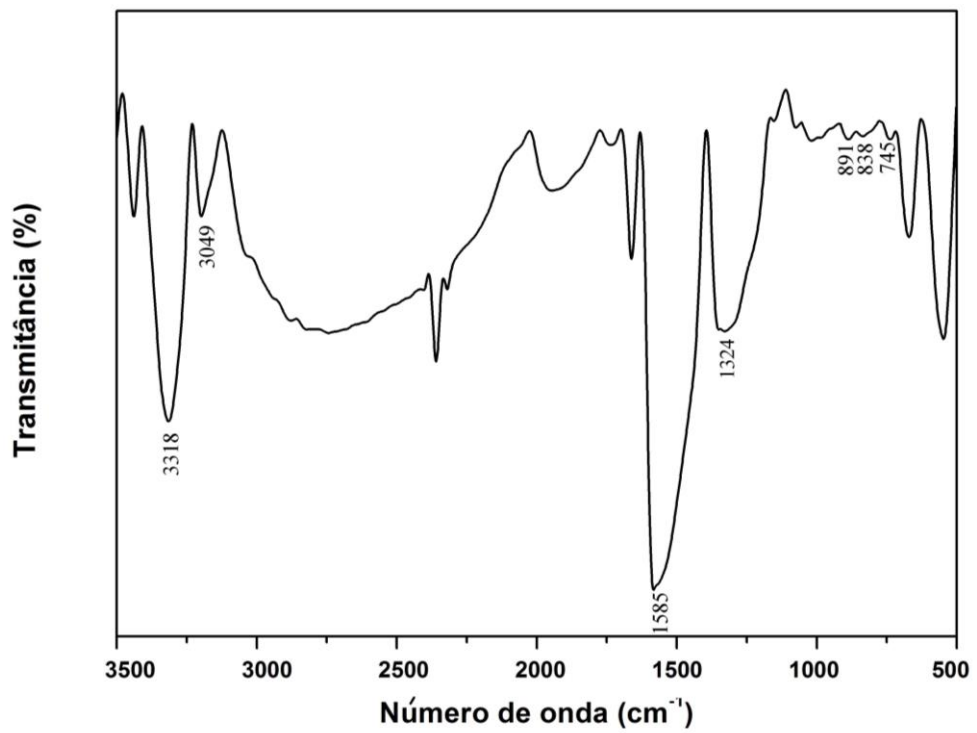


Figura 27: Espectro de infravermelho do CA 2.

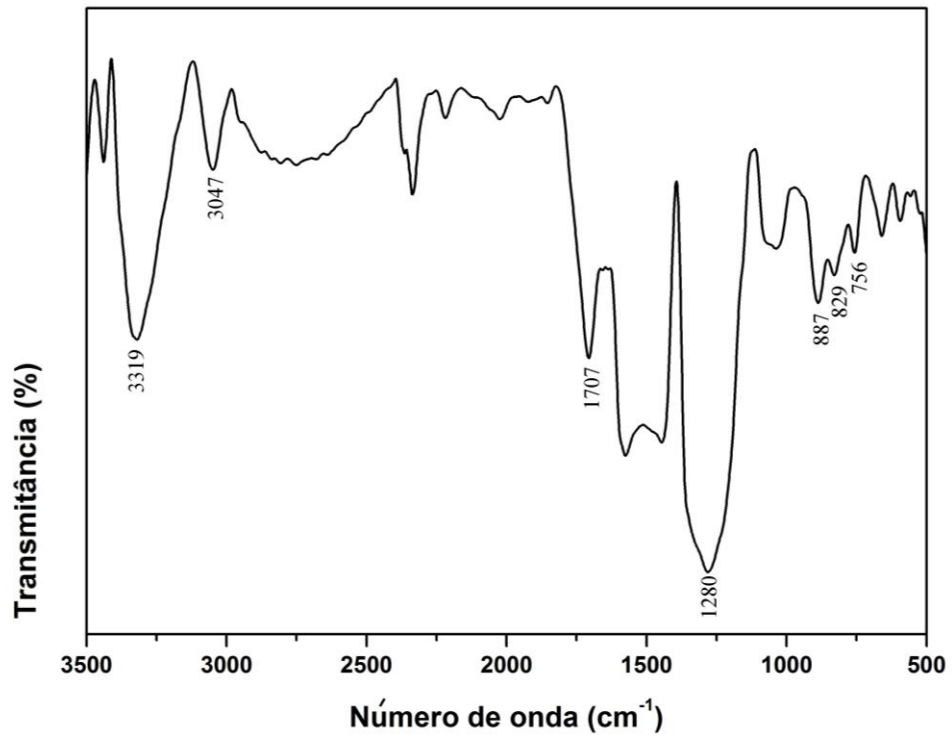


Figura 28: Espectro de infravermelho do CA 3.

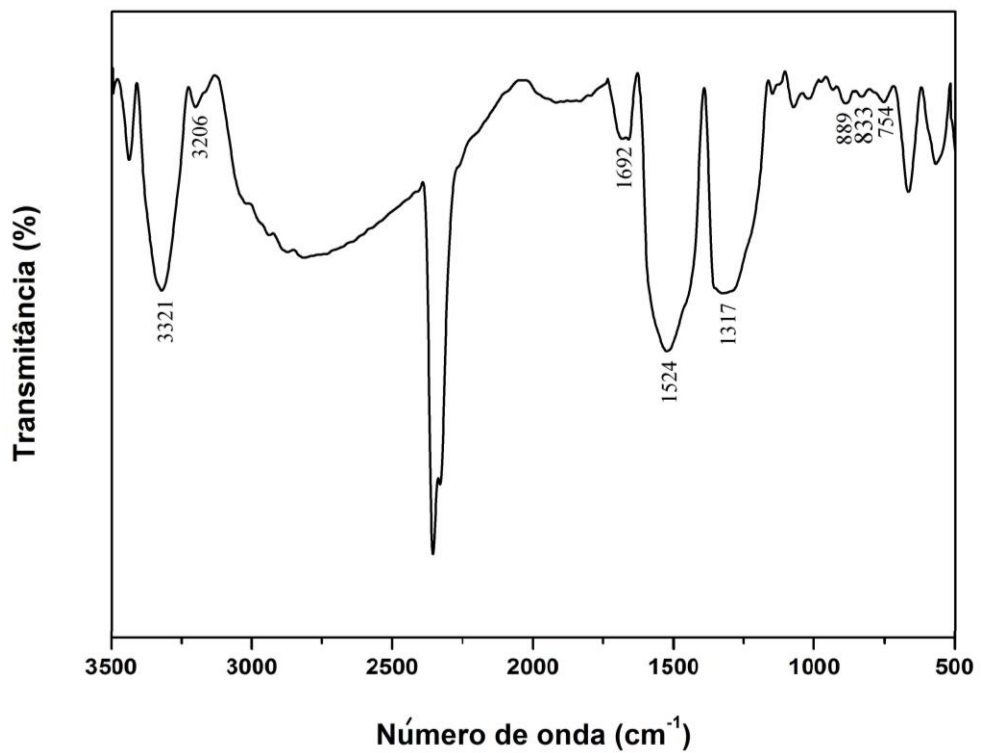


Figura 29: Espectro de infravermelho do CA 4.

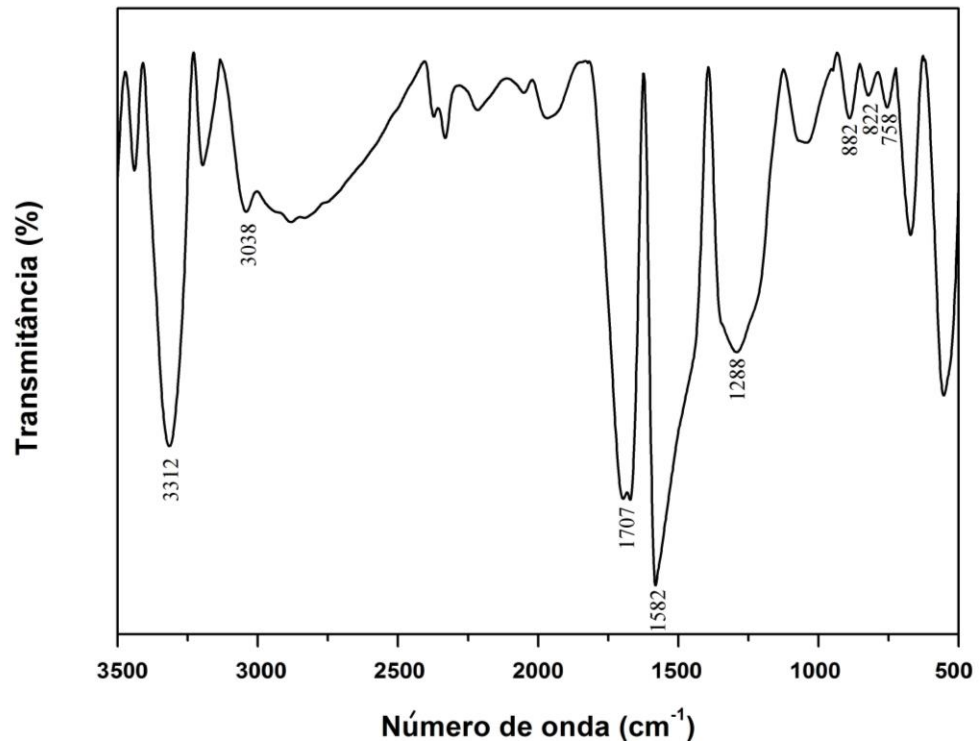


Figura 30: Espectro de infravermelho do CA 5.

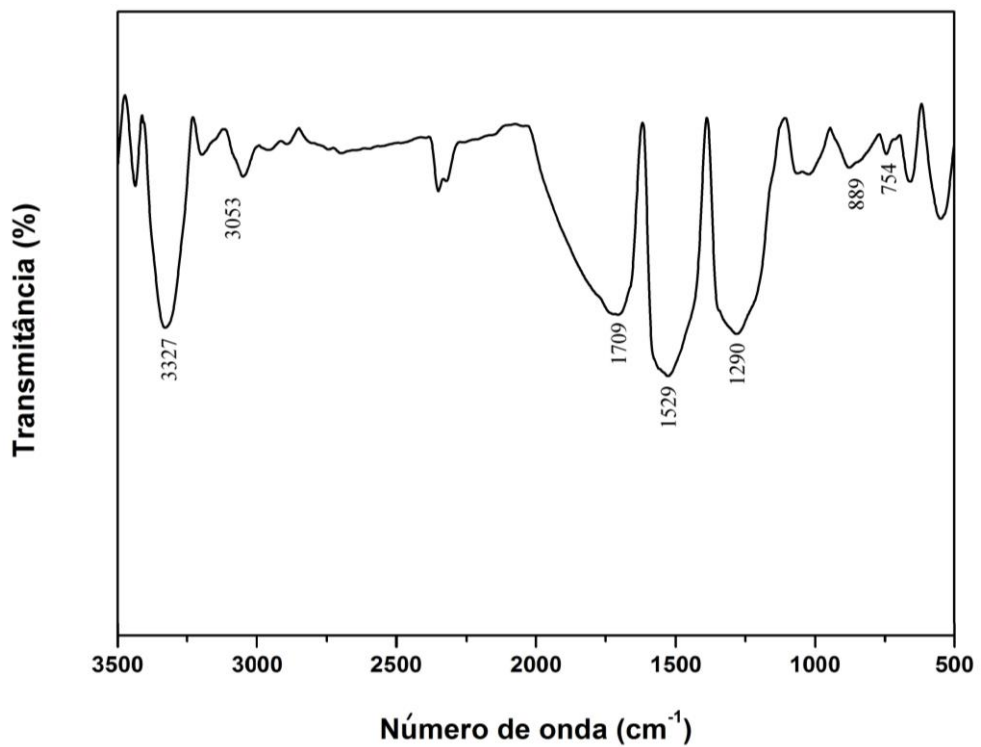


Figura 31: Espectro de infravermelho do CA 6.

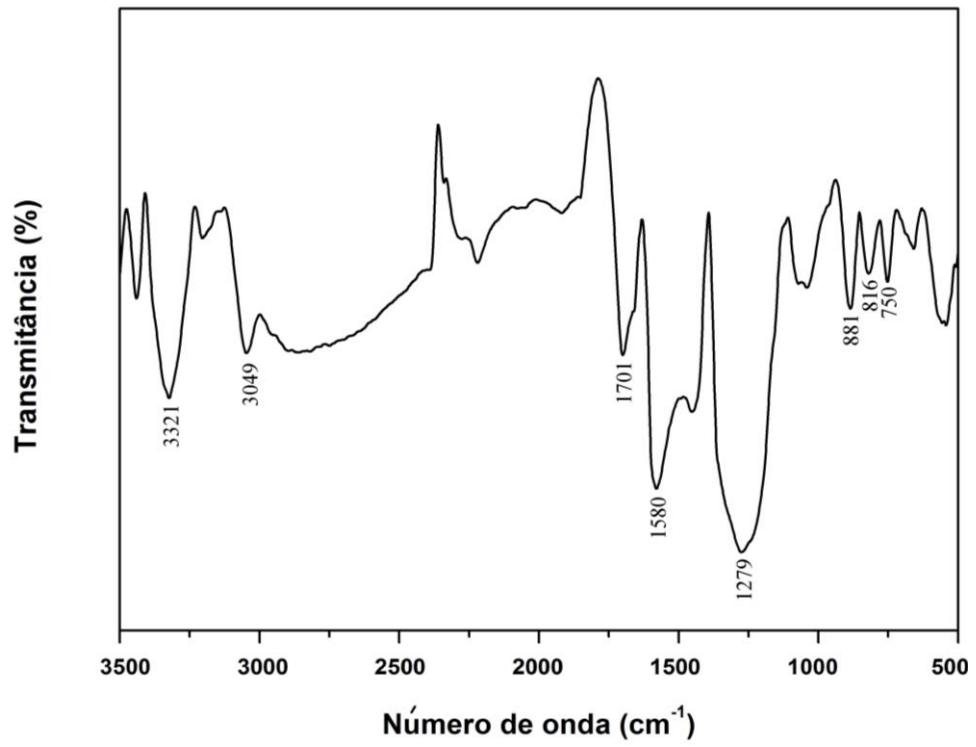


Figura 32: Espectro de infravermelho do CA 7.

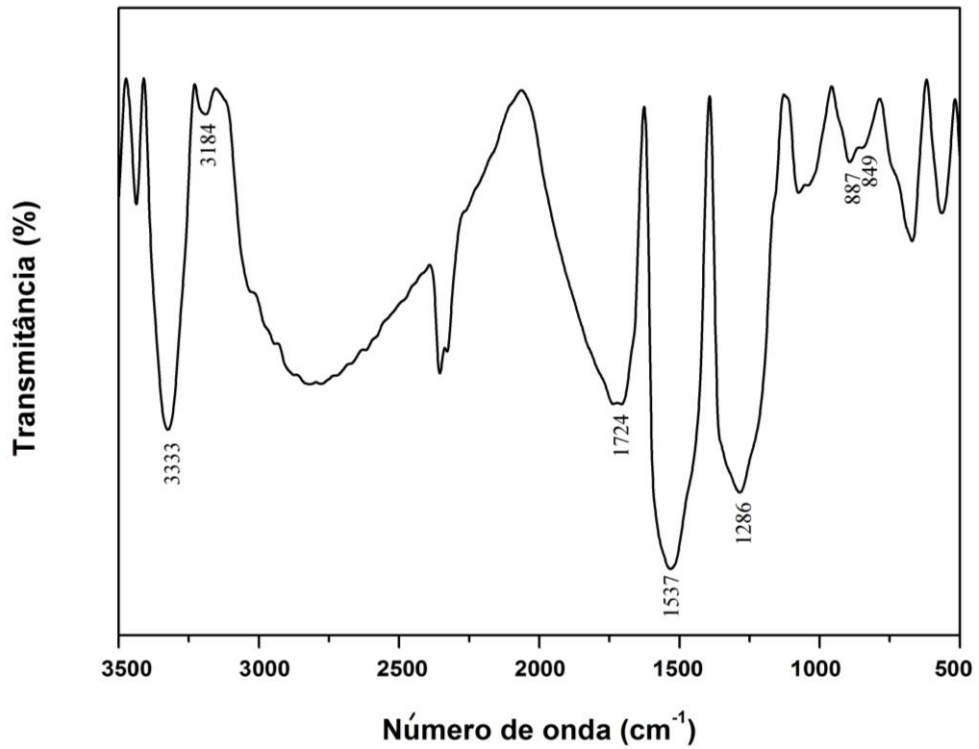


Figura 33: Espectro de infravermelho do CA 8.