

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Núbia Rangel Cândido**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES DE  
EUCALIPTOS ATIVADOS FISICAMENTE COM CO<sub>2</sub> OU GÁS DA  
CARBONIZAÇÃO**

**BELO HORIZONTE – MG  
2019**

**Núbia Rangel Cândido**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES DE EUCALIPTOS  
ATIVADOS FISICAMENTE COM CO<sub>2</sub> OU GÁS DA CARBONIZAÇÃO**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.**

**Linha de Pesquisa: Energia e Materiais.**

**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Vânia Márcia Duarte Pasa**

**Coorientador: Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner**

**BELO HORIZONTE - MG  
2019**

## **DEDICATÓRIA**

Ao meu pai Nilson Simões Cândido (in  
memoriam).

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que em sua infinita bondade me sustentou e me permitiu concluir mais essa etapa.

À minha mãe, Alminda, pelo zelo, intercessão e cuidado.

Ao meu Pai, Nilson, eterno herói, que mesmo não estando mais presente, garantiu que eu chegasse até aqui.

Ao Keni pelo amor e suporte imensuráveis.

À minha irmã, Nicole, pela companhia e cumplicidade.

Aos familiares e amigos pelo carinho e incentivo.

À Rima Industrial SA pela oportunidade.

À Adriana Vilela e ao Thalys Pacceli, pelo exemplo de profissionalismo, pelo companheirismo e por todo aprendizado.

À todos da Rima de Buritizeiro pela ajuda e paciência.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra. Vânia Pasa, pelos ensinamentos, conselhos e por ter acreditado em meu trabalho.

À todos do LEC pelo acolhimento e ajuda, por cada sorriso e conhecimento compartilhado.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner, pelas correções, dedicação e disponibilidade em ensinar sempre.

À todos do Departamento de Química e Engenharia Química da UFMG que de alguma forma contribuíram para conclusão desse trabalho, em especial ao Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira e alunas de pós-graduação, Izabela e Poliane, pelas análises de adsorção gasosa, essenciais neste trabalho.

À todos vocês, minha eterna gratidão!

“Não andeis ansiosos por coisa alguma; antes em tudo sejam os vossos pedidos conhecidos diante de Deus pela oração e súplica com ações de graças; e a paz de Deus, que excede todo o entendimento, guardará os vossos corações e os vossos pensamentos em Cristo Jesus”. - Filipenses 4:6-7

## RESUMO

Os carvões ativados (CA) são materiais com elevada capacidade adsortiva amplamente utilizados em diversas aplicações industriais e ambientais. Mundialmente, o tratamento de água é responsável pela maior parte do consumo desses adsorventes (41%). O método mais empregado para produção industrial dos CA é a ativação física, por dispensar a utilização de reagentes químicos. O processo é composto por duas etapas: na primeira, denominada carbonização, além de um material sólido, são gerados produtos líquidos (extrato pirolenhoso e alcatrão vegetal) e gases não condensáveis como CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>; enquanto na segunda etapa, o sólido obtido é gaseificado por uma atmosfera parcialmente oxidante (geralmente vapor d'água ou CO<sub>2</sub>) em temperaturas na faixa de 700 a 1000 °C. Tendo em vista que, no que diz respeito aos precursores lignocelulósicos, os principais agentes ativadores utilizados na segunda etapa são gerados durante a primeira etapa, o presente trabalho teve como objetivo principal produzir carvões ativados de madeira de eucalipto, para aplicação no tratamento de água, utilizando como agente ativador o gás gerado durante a carbonização da madeira de eucalipto em forno industrial. Inicialmente, foi estudada a ativação convencional com CO<sub>2</sub> puro, para posterior comparação com os CA produzidos utilizando o gás da carbonização. Os CA obtidos com o gás da carbonização apresentaram estruturas semelhantes aos ativados com CO<sub>2</sub> puro, sendo majoritariamente microporosos, embora tenham demandando uma maior perda de massa devido a presença de O<sub>2</sub> na composição do gás da carbonização. O trabalho desenvolvido permitiu a identificação da temperatura de 850 °C como a temperatura ótima de ativação para ambos os agentes ativadores. A amostra ativada com o gás da carbonização a 850 °C, com perda de massa igual a 49%, apresentou área superficial BET de 680 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, V<sub>0,95</sub> de 0,316 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, V<sub>mic</sub> de 0,276 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, número de iodo de 643 mg g<sup>-1</sup> e índice de fenol de 2,0 g L<sup>-1</sup>, enquanto a amostra ativada com CO<sub>2</sub> puro com perda de massa de 33% apresentou área superficial BET de 695 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, V<sub>0,95</sub> de 0,303 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, V<sub>mic</sub> de 0,277 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, número de iodo de 672 mg g<sup>-1</sup> e índice de fenol de 2,2 g L<sup>-1</sup>. Ambas as amostras atenderam as especificações da norma NBR 11834 para aplicação de CA no tratamento de água para abastecimento público. Os resultados apresentados mostraram que a metodologia proposta de aproveitamento do gás gerado durante a carbonização apresenta grande potencial para produção industrial de carvões ativados.

**Palavras chaves:** carvão ativado; ativação física; gás da carbonização; Forno Container Rima.

## ABSTRACT

Activated carbons (AC) are materials with high adsorptive capacity used in a wide range of industrial applications, with emphasis to environmental recovery and purification. Worldwide, water treatment accounts for the largest share of consumption of these materials (41%). The most commonly used method for industrial production of AC is through physical activation, since it does not require chemical products. The process consists of two stages: in the first one, called carbonization, in addition to a solid material, liquid products (pyroligneous acid and wood tar) and non-condensable gases like CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> are also produced; in the second stage, the solid obtained is gasified by a partially oxidizing atmosphere (usually water vapor or CO<sub>2</sub>) in a temperature range from 700 to 950 °C. Regarding that, for lignocellulosic precursors, the main activating agents used in the second stage are generated during the first one, the main objective of this project was to produce AC of eucalyptus wood, for application into water treatment, using the gas generated during carbonization of the precursor in an industrial furnace as activating agent. Initially, it was studied the conventional activation with pure CO<sub>2</sub>, for future comparison with the AC produced using the carbonization gas. AC obtained with the carbonization gas presented similar structures to those activated with pure CO<sub>2</sub>, being mostly microporous, although they demanded a bigger weight loss due to the presence of O<sub>2</sub> in the carbonization gas composition. The temperature of 850 °C was identified as the optimal temperature for both activating agents. The sample activated with carbonization gas at 850 °C, with 49% of weight loss, presented BET surface area of 680 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, V<sub>0.95</sub> of 0.316 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, V<sub>mic</sub> of 0.276 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, iodine number of 643 mg g<sup>-1</sup> and the phenol index of 2.0 g L<sup>-1</sup>, while the pure CO<sub>2</sub> activated sample with 33% of weight loss presented a BET surface area of 695 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, V<sub>0.95</sub> of 0.303 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, V<sub>mic</sub> of 0.277 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, iodine number of 672 mg g<sup>-1</sup>, and phenol index of 2.2 g L<sup>-1</sup>. Both samples met the specifications of NBR 11834 standards for application of activated carbon in water treatment. Results showed that the proposed methodology for the use of the gas generated during the carbonization presents great potential for industrial production of activated carbon.

**Key words:** activated carbon; physical activation; carbonization gas; Rima Container Kiln.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma geral do processo de produção do carvão ativado. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.....	24
Figura 2- Exemplos de grupos superficiais dos carvões ativados. Fonte: VELO-GALA <i>et al.</i> (2014). .....	36
Figura 3- Principais aplicações de carvão ativado no mundo. Fonte: Adaptado de IHS MARKIT (2017).....	45
Figura 4- Principais países consumidores de carvão ativado. Fonte: Adaptado de IHS MARKIT (2017).....	46
Figura 5- Principais estados e países que participaram das importações e exportações brasileiras de carvão ativado em 2015. Fonte: Adaptado de MDIC (2016).....	47
Figura 6- Os seis tipos de isotermas de adsorção. Fonte: ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999.....	53
Figura 7- Dez maiores produtores de carvão vegetal do mundo, em 2016. Fonte: Adaptado de FAOSTAT (2017). .....	56
Figura 8- Representação esquemática do processo de produção de carvão vegetal no Forno Container Rima. Fonte: VILELA (2014).....	57
Figura 9- Forno Tubular Horizontal, Analógica, modelo AN1080 fechado (a) e aberto (b). .....	63
Figura 10- Esquema do processo de ativação utilizado (Elaborado pelo autor, 2018). .	65
Figura 11- Estrutura do íon triiodeto. ....	72
Figura 12- Estrutura e dimensões da molécula de fenol.....	73
Figura 13- Estrutura e dimensões do corante azul de metileno.....	74
Figura 14- Perda de massa dos carvões ativados em função dos tempos de ativação para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e taxa de aquecimento (10 °C min <sup>-1</sup> ). ....	79
Figura 15- <i>Burn-offs</i> dos carvões ativados em função dos tempos de ativação para diferentes temperaturas de processo, com valores fixos de vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e taxa de aquecimento (10 °C min <sup>-1</sup> ). ....	80

Figura 16 - Distribuição granulométrica em função do tempo de ativação das amostras obtidas nas diferentes temperaturas (750, 850 e 960 °C) com valores fixos de vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e taxa de aquecimento (10 °C min <sup>-1</sup> ). .....	81
Figura 17- Espectro de infravermelho típico das amostras de carvão ativado com CO <sub>2</sub> e amostra de carvão vegetal precursor. ....	88
Figura 18- Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras ativadas nas diferentes temperaturas (750, 850 e 950°C) por 3 (a) e 7 horas (b). ....	89
Figura 19- Volume de micro e mesoporos dos carvões ativados em função da perda de massa para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e taxa de aquecimento (10 °C min <sup>-1</sup> ). ....	90
Figura 20- Área superficial BET dos carvões ativados em função da perda de massa para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e taxa de aquecimento (10 °C min <sup>-1</sup> ). ....	91
Figura 21- Densidade de empacotamento dos carvões ativados em função da perda de massa para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e taxa de aquecimento (10 °C min <sup>-1</sup> ). ....	92
Figura 22- Área superficial BET de carvões ativados de eucalipto em função da perda de massa reportados por diferentes pesquisadores (ARRIAGADA; GARCÍA; REYES, 1994; GRIMA-OLMEDO <i>et al.</i> , 2016; NGERNYEN; TANGSATHITKULCHAI; TANGSATHITKULCHAI, 2006). ....	94
Figura 23- Área superficial BET e número de iodo de carvões ativados no presente trabalho e reportados por Arriagada <i>et al</i> (1994) para carvões de eucalipto ativados com CO <sub>2</sub> (ARRIAGADA; GARCÍA; REYES, 1994). ....	95
Figura 24- Números de iodo dos carvões ativados em função dos tempos de ativação para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e taxa de aquecimento (10°C min <sup>-1</sup> ). ....	96
Figura 25- Números de iodo dos carvões ativados em função da perda de massa para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e taxa de aquecimento (10 °C min <sup>-1</sup> ). ....	97
Figura 26- Comparação entre os números de iodo de uma amostra comercial e do carvão ativado a 850 °C com taxa de aquecimento 10 °C min <sup>-1</sup> , tempo de ativação de 3 horas e vazão igual a 1000 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> em relação ao ativado com a mesma temperatura e taxa de	

aquecimento, mas alterando o tempo de ativação para 7 horas e a vazão para 200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> .....	98
Figura 27- Índice de fenol dos carvões ativados em função dos tempos de ativação para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e taxa de aquecimento (10°C min <sup>-1</sup> ). .....	100
Figura 28- Isoterma de adsorção do azul de metileno para amostra 850.7.10. Condições de análises: Temperatura 25±1 °C; Tempo de contato: 24 horas; Separação por filtração. ....	101
Figura 29- Índice de azul de metileno em função dos tempos de contato para amostras ativadas em diferentes temperaturas e tempos de ativação com valores fixos de vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e taxa de aquecimento (10°C min <sup>-1</sup> ). Condições de análises: Temperatura 25±1 °C; Concentração da solução inicial de azul de metileno 300 mg L <sup>-1</sup> ; Separação por centrifugação.....	102
Figura 30- Comparação dos índices de azul de metileno dos carvões separados por filtração ou centrifugação para amostras ativadas em diferentes temperaturas e tempos de ativação com valores fixos de vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e taxa de aquecimento (10°C min <sup>-1</sup> ). Condições de análises: Temperatura 25±1 °C; Concentração da solução inicial de azul de metileno 300 mg L <sup>-1</sup> ; Tempo de contato 7 dias.....	103
Figura 31- Índice de azul de metileno dos carvões ativados em função dos tempos de ativação para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e taxa de aquecimento (10°C min <sup>-1</sup> ). .....	104
Figura 32- Índice de azul de metileno dos carvões ativados em função da perda de massa para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e taxa de aquecimento (10°C min <sup>-1</sup> ). .....	105
Figura 33- Perda de massa dos carvões ativados em função da taxa de aquecimento com valores fixos de temperatura (850°C), vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e tempo de ativação (3 horas).....	106
Figura 34- Volume de micro e mesoporos dos carvões ativados com diferentes taxas de aquecimento, fixando a temperatura (850°C), vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e tempo de ativação (3 horas).....	106
Figura 35- a) Área superficial BET; b) Número de iodo; c) Índice de fenol; d) Índice de azul de metileno com 30 minutos e 7 dias de contato com o corante dos carvões	

ativados em função da taxa de aquecimento com valores fixos de temperatura (850°C), vazão de CO <sub>2</sub> (200 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e tempo de ativação (3 horas). .....	107
Figura 36 - Distribuição granulométrica do carvão ativado com o gás da carbonização em função dos rendimentos para diferentes temperaturas de processo .....	109
Figura 37 - V <sub>0,95</sub> em função da perda de massa para amostras de carvão ativadas com os diferentes agentes ativadores. ....	111
Figura 38- Isotermas de adsorção de nitrogênio dos carvões ativados com o gás da carbonização com perda de massa igual a 49% para as diferentes temperaturas de processo .....	112
Figura 39- Isotermas de adsorção de nitrogênio de duas amostras com similar V <sub>0,95</sub> obtidas com os diferentes agentes ativadores. ....	113
Figura 40- Distribuição de poros de duas amostras com similar V <sub>0,95</sub> obtidas com os diferentes agentes ativadores. ....	113
Figura 41- a) Área superficial BET; b) Número de iodo; c) Índice de fenol; d) Índice de azul de metileno dos carvões ativados com o gás da carbonização em função da perda de massa para diferentes temperaturas de processo.....	114
Figura 42- Curvas termogravimétricas das amostras 850.5.CO2 e 850.49%.GC e do carvão vegetal precursor. ....	116
Figura 43- Curvas TPD/MS para CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> da amostra ativada com o gás da carbonização 850 °C, com perdas de massa de 49%. ....	118
Figura 44- Representação esquemática do forno rotativo (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006) .....	130
Figura 45- Representação esquemática do forno “multiple-hearth” (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006) .....	131

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comparação entre os processos de ativação química e física .....	31
Tabela 2- Características exigíveis pela NBR 11834 para o fornecimento de carvão ativado pulverizado no tratamento de água para abastecimento público .....	42
Tabela 3- Principais testes realizados para caracterização das propriedades físicas e adsorptivas de carvões ativados (ÇEÇEN, 2014; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).....	51
Tabela 4- Propriedade de carvões ativados comerciais aplicados em fase líquida (ÇEÇEN, 2014) .....	52
Tabela 5- Condições de ativação com CO <sub>2</sub> puro utilizadas e respectivos códigos das amostras geradas.....	64
Tabela 6- Análises realizadas para caracterização físico-química das amostras.....	66
Tabela 7- Fatores para cálculo do diâmetro efetivo da partícula (ASTM D2862).....	67
Tabela 8- Principais características da madeira de eucalipto usada na carbonização ....	78
Tabela 9- Teores de umidade, cinzas e voláteis para carvões ativados produzidos em diferentes temperaturas (750, 850 e 950 °C), tempos de ativação (3, 5 e 7 h), taxas de aquecimento (5, 10 e 50 °C min <sup>-1</sup> ) e vazão de CO <sub>2</sub> (200 e 1000 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e para o carvão vegetal precursor e carvão ativado comercial.....	83
Tabela 10- Porcentagens dos elementos inorgânicos para carvões ativados produzidos em diferentes temperaturas (750, 850 e 950 °C), tempos de ativação (3, 5 e 7 h), taxas de aquecimento (5, 10 e 50 °C min <sup>-1</sup> ) e vazão de CO <sub>2</sub> (200 e 1000 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) e para carvão vegetal precursor.....	84
Tabela 11- Teores de C, H, N, oxigênio orgânico, razões atômicas e densidade da amostra de carvão vegetal precursor e das amostras de carvão ativado produzidas em diferentes temperaturas (750, 850 e 950 °C) e tempos (3, 5 e 7 h) com as respectivas perdas de massa do processo de ativação .....	85
Tabela 12- Ponto de carga zero das amostras de carvão ativado.....	87
Tabela 13- Resultados da morfologia de poros das amostras ativadas com CO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas (750, 850 e 950 °C) e tempos de ativação (3, 5 e 7 h).....	89

Tabela 14- Densidades de empacotamento das amostras obtidas a partir do tratamento térmico por 3 horas do carvão vegetal em N <sub>2</sub> nas temperaturas de 750, 850 e 950 °C...	93
Tabela 15- Teores de umidade, cinzas e voláteis para carvões ativados com o gás da carbonização .....	110
Tabela 16- Teores de C, H, N, cinzas e oxigênio das amostras ativadas a 750, 800 e 850 °C com perdas de massa de 49% e respectivas razões atômicas .....	110
Tabela 17- Caracterização da morfologia de poros dos carvões ativados com o gás da carbonização .....	112
Tabela 18- Principais resultados das caracterizações das amostras ativadas com o gás da carbonização ou CO <sub>2</sub> puro a 850 °C.....	115

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Activated carbon
ASTM	American Society for Testing Materials
AWWA	American Water Works Association
BET	Equação de Brunauer-Emmett-Teller
CA	Carvão ativado
DTG	Termogravimetria Derivada
FCR	Forno Container Rima
GC	Gás da carbonização
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
NBR	Normas Brasileiras
NLDFT	Non-linear density functional theory (Teoria do Funcional da Densidade Não- linear)
pH <sub>PCZ</sub>	Ponto de carga zero
TPD	Temperatura programada de dessorção
TG	Termogravimetria
V <sub>0,95</sub>	Volume de poros
V <sub>mes</sub>	Volume de mesoporos
V <sub>mic</sub>	Volume de microporos

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	18
2	OBJETIVO.....	22
2.1	Objetivo geral .....	22
2.2	Objetivos específicos .....	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1	Processo de produção.....	23
3.1.1	Ativação física .....	24
3.1.2	Ativação química.....	27
3.1.3	Ativação físico-química.....	31
3.2	Processos de ativação com a presença de oxigênio .....	32
3.3	A química de superfície dos carvões ativados .....	34
3.4	Formas físicas dos carvões ativados .....	38
3.5	Morfologia de poros.....	40
3.6	Aplicações do carvão ativado .....	41
3.6.1	Tratamento de água .....	41
3.6.2	Controle da poluição atmosférica.....	42
3.6.3	Armazenamento de gases .....	43
3.6.4	Demais aplicações .....	44
3.7	Mercado .....	44
3.8	Empresas produtoras de carvão ativado no Brasil .....	48
3.9	Processo de adsorção .....	48
3.10	Caracterização das propriedades adsorptivas e físicas .....	50
3.11	Adsorção gasosa .....	53
3.12	Influência do pH na adsorção .....	55
3.13	Regeneração.....	55
3.14	Produção de carvão vegetal em forno container .....	56
4	METODOLOGIA .....	59
4.1	Caracterização da madeira utilizada na carbonização .....	59
4.1.1	Densidade da madeira.....	59
4.1.2	Preparo da amostra de madeira para análise química.....	60
4.1.3	Teor de umidade .....	60

4.1.4	Teor de extrativos .....	60
4.1.5	Teor de lignina.....	61
4.1.6	Teor de cinzas.....	62
4.1.7	Teor de holocelulose.....	62
4.2	Carbonização .....	62
4.3	Ativação.....	63
4.3.1	Ativação física com CO <sub>2</sub> .....	63
4.3.2	Ativação utilizando o gás da carbonização.....	64
4.4	Caracterização do carvão ativado .....	66
4.4.1	Perda de massa .....	67
4.4.2	Distribuição do tamanho de partícula e diâmetro médio efetivo.....	67
4.4.3	Teor de umidade .....	67
4.4.4	Teor de cinzas.....	68
4.4.5	Conteúdo de material volátil .....	68
4.4.6	Carbono fixo.....	69
4.4.7	Fluorescência de Raios-X.....	69
4.4.8	Análise Elementar.....	69
4.4.9	Ponto de carga zero (pH PCZ).....	69
4.4.10	Espectroscopia na região do infravermelho.....	70
4.4.11	Densidade de empacotamento .....	71
4.4.12	Adsorção gasosa .....	71
4.4.13	Número de iodo .....	71
4.4.14	Índice de fenol .....	72
4.4.15	Adsorção de azul de metileno.....	74
4.4.16	Análise térmica.....	76
4.4.17	Termodesorção Programada (TPD) .....	77
5	RESULTADOS .....	78
5.1	Caracterização da madeira utilizada na carbonização .....	78
5.2	Caracterização dos carvões ativados com CO <sub>2</sub> .....	79
5.2.1	Perda de massa .....	79
5.2.2	Distribuição do tamanho de partícula e diâmetro médio efetivo.....	81
5.2.3	Análise imediata, análise elementar e composição das cinzas por Fluorescência de Raios-X.....	82
5.2.4	Ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) .....	86
5.2.5	Espectroscopia na região do infravermelho.....	87

5.2.6	Caracterização da morfologia de poros .....	88
5.2.7	Adsorção em fase líquida .....	94
5.2.8	Efeito da taxa de aquecimento.....	105
5.3	Caracterização do carvão ativado com gás da carbonização. ....	108
5.3.1	Distribuição do tamanho de partícula e diâmetro médio efetivo.....	109
5.3.2	Análise imediata, análise elementar e ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ).....	109
5.3.3	Caracterização da morfologia de poros .....	110
5.3.4	Adsorção em fase líquida .....	114
5.3.5	Análise térmica - Termogravimetria.....	116
5.3.6	Considerações finais acerca da ativação com o gás da carbonização.....	118
6	CONCLUSÃO .....	120
7	REFERÊNCIAS .....	122
	ANEXOS .....	130

## 1 INTRODUÇÃO

O termo carvão ativado é utilizado para descrever o material carbonoso, poroso, com grande área superficial e elevada capacidade adsorptiva produzido a partir de processos de carbonização e ativação (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Devido a sua grande capacidade de adsorção, o carvão ativado tem sido amplamente utilizado em diversas aplicações industriais e ambientais, como processos de purificação da água e do ar, recuperação de produtos químicos, remoção de compostos orgânicos e metais, suporte de catalisadores, entre outros (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A demanda mundial por carvão ativado em 2015 foi de aproximadamente 1,68 milhão de toneladas, com perspectiva de crescimento a uma taxa superior a 13,3% ao ano nos cinco anos subsequentes. Em 2015, o mercado de carvão ativado foi estimado em US\$ 3 bilhões e deverá aumentar para US\$ 10,15 bilhões em 2024 (GRAND VIEW RESEARCH, 2016). A demanda crescente por carvão ativado deve-se a sua vasta aplicação e menor preço (aproximadamente 20% inferior) em relação às zeólitas ou adsorventes à base de polímero (ADILLA RASHIDI; YUSUP, 2016).

A balança comercial brasileira referente ao carvão ativado apresentou saldo negativo de US\$ 15.044.476,00 em 2015. O Brasil importou 5.697,5 toneladas de carvão ativado neste ano, o que indica uma deficiência no mercado nacional para suprir a demanda desse produto no país (MDIC, 2016).

Embora 82,1% da produção de carvão vegetal do Brasil, que é o maior produtor mundial desse insumo, esteja localizada no estado de Minas Gerais (AMS, 2014), durante as pesquisas realizadas para elaboração do presente trabalho, não foram identificadas empresas produtoras de carvão ativado neste estado. O carvão vegetal produzido no país é utilizado principalmente como insumo termorreduzidor pela indústria siderúrgica (CGEE/MDCI, 2015).

O carvão ativado apresenta um preço de mercado que varia em torno de R\$ 4,00 a 7,00/kg, valor significativamente superior ao carvão vegetal usado na siderurgia, cujo preço é de aproximadamente R\$ 0,85/kg. Apesar da ausência de produtores de carvão ativado em Minas Gerais, existe neste estado uma demanda por esse importante adsorvente. A Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA), por exemplo, utiliza o carvão ativado em uma dosagem de 500 mg L<sup>-1</sup> de água para

remoção de trihalometanos gerados durante o próprio processo de purificação da água devido à reação do cloro com a matéria orgânica presente na água bruta.

O carvão ativado pode ser produzido por uma variedade de matérias-primas animais, minerais ou vegetais. Teoricamente, todos os materiais orgânicos, ricos em carbono podem ser convertidos em carvão ativado. No entanto, na realidade, apenas uma pequena parcela é utilizada comercialmente. A escolha do precursor deve levar em conta o preço, a pureza, homogeneidade, a extensão potencial da ativação e a estabilidade da oferta (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Em âmbito mundial, o carvão ativado comercial é principalmente produzido a partir do carvão mineral (INKWOOD RESEARCH, 2017), que não é renovável e cujo processo de obtenção apresenta diversos impactos ambientais negativos. Buscando alterar esse cenário, esforços estão se concentrando no preparo de carvões ativados com base em resíduos agrícolas e materiais lignocelulósicos, por serem abundantes, renováveis e de baixo custo (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). Além das vantagens destacadas, esses materiais geralmente exibem: (i) baixos teores de material inorgânico, (ii) conteúdos de materiais voláteis relativamente elevados (acima de 50%), o que permite gerar, durante a carbonização, uma estrutura de poros rudimentar que pode ser facilmente desenvolvida por gaseificação; e (iii) densidade relativamente alta, que influencia positivamente as propriedades mecânicas dos materiais resultantes (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012).

Embora a madeira de pinus seja a mais comumente utilizada (especialmente na forma de serragem), precursores como a casca do coco e caroços de frutas são populares (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Recentemente, biomassa aquática, fibras, gramíneas e outros materiais não convencionais estão sendo descritos como precursores de carvão ativado (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). A literatura contém numerosos exemplos sobre a produção de carvão ativado a partir de vasta variedade de materiais naturais ou resíduos. Embora a produção seja possível, poucos são comercialmente atraentes devido à grande variabilidade e difícil reprodutibilidade, resultando em uma produção pouco homogênea (ÇEÇEN, 2014).

A madeira de eucalipto de reflorestamento a partir de clones selecionados, quando utilizada na produção do carvão ativado, apresenta algumas vantagens como, por exemplo, a maior homogeneidade e ciclos mais rápidos de crescimento. Além disso,

a substituição dos precursores minerais por materiais renováveis como a madeira de eucalipto permite reduzir significativamente a emissão de CO<sub>2</sub>, além de repor o oxigênio para atmosfera. Sampaio (2016) chama a atenção para o aumento da taxa de esgotamento de oxigênio da atmosfera, o que muitas vezes é negligenciado frente às preocupações globais sobre o aumento da concentração de CO<sub>2</sub>. O autor destaca o grande erro em considerar apenas a captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> como uma maneira de reduzir a concentração crescente de CO<sub>2</sub> na atmosfera, uma vez que essa atitude não repõe o O<sub>2</sub> atmosférico (SAMPAIO, 2016).

Para aplicação do carvão ativado pulverizado no tratamento de água para o abastecimento público, o mesmo deve atender a norma NBR 11834, que especifica a granulometria, número de iodo, o índice de fenol, umidade e massa específica aparente que o carvão ativado deve apresentar. Entretanto, não exige um precursor ou processo de ativação específico.

A produção do carvão pode ocorrer por meio de processos químicos, físicos ou físico-químicos. Os processos físicos normalmente utilizam CO<sub>2</sub> ou vapor de água como agentes de ativação e não envolvem reagentes químicos como os demais processos. Embora, na maioria das vezes, demandem menos energia, os processos que envolvem reagentes químicos exigem etapas de lavagens que geram efluentes e contribuem para o aumento da poluição e do custo. Tendo em vista que a principal aplicação do carvão ativado no mundo é o tratamento de água, a utilização de processos de ativação químicos e físico-químicos para essa finalidade mostra-se menos adequada, uma vez que o próprio processo gera um impacto ambiental.

A ativação física geralmente envolve duas etapas. A primeira etapa é a carbonização, na qual o precursor é pirolisado em temperaturas que variam de 300-800 °C, na ausência ou em baixíssimas concentrações de oxigênio (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). Durante a carbonização da madeira, além do carvão, também são produzidos produtos líquidos (bio-óleo e ácido pirolenhoso) e gases não condensáveis, como CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> (GREWAL; ABBEY; GUNUPURU, 2018). Na segunda etapa, o carvão obtido é parcialmente gaseificado por uma atmosfera oxidante (geralmente vapor ou CO<sub>2</sub>) em temperaturas na faixa de 700 a 1000 °C (PALLARÉS; GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018).

Tendo em vista que os principais agentes ativadores utilizados na segunda etapa da ativação física ( $\text{CO}_2$  e vapor de água) são gerados durante a primeira etapa no processo de carbonização da madeira, o presente trabalho visa produzir carvões ativados de madeira de eucalipto para aplicação no tratamento de água utilizando como agentes ativadores o gás gerado durante a carbonização em forno industrial. A ativação física de carvões vegetais pode agregar valor a esse produto, suprir as demandas de mercado e promover um desenvolvimento econômico no estado de Minas Gerais, que é o maior produtor de carvão vegetal do país, agregando receita à atividade de carvoejamento. Na primeira parte do trabalho, será estudada a ativação convencional com  $\text{CO}_2$  para posterior comparação com os carvões ativados utilizando o gás da carbonização.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo geral**

O presente trabalho tem como objetivo produzir, caracterizar e comparar carvões ativados de madeira de eucalipto, para aplicação no tratamento de águas, via ativação física, utilizando como agentes ativantes o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o gás produzido no processo de carbonização industrial no Forno Container Rima.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Ativação de carvão vegetal proveniente de madeira de eucalipto de reflorestamento produzido industrialmente em forno container utilizando como agentes ativantes o  $\text{CO}_2$  e o gás da carbonização da madeira gerado na produção do carvão vegetal.
- Avaliação de diferentes condições de ativação, como tempo de processamento, temperatura, taxa de aquecimento e vazão do gás, na qualidade do produto final.
- Caracterização dos carvões ativados obtidos e identificação das melhores condições de ativação para atendimento da norma NBR 11834.
- Comparação dos carvões obtidos pelo processo de ativação convencional com  $\text{CO}_2$  puro e pelo novo processo de ativação com os gases gerados durante a carbonização industrial.

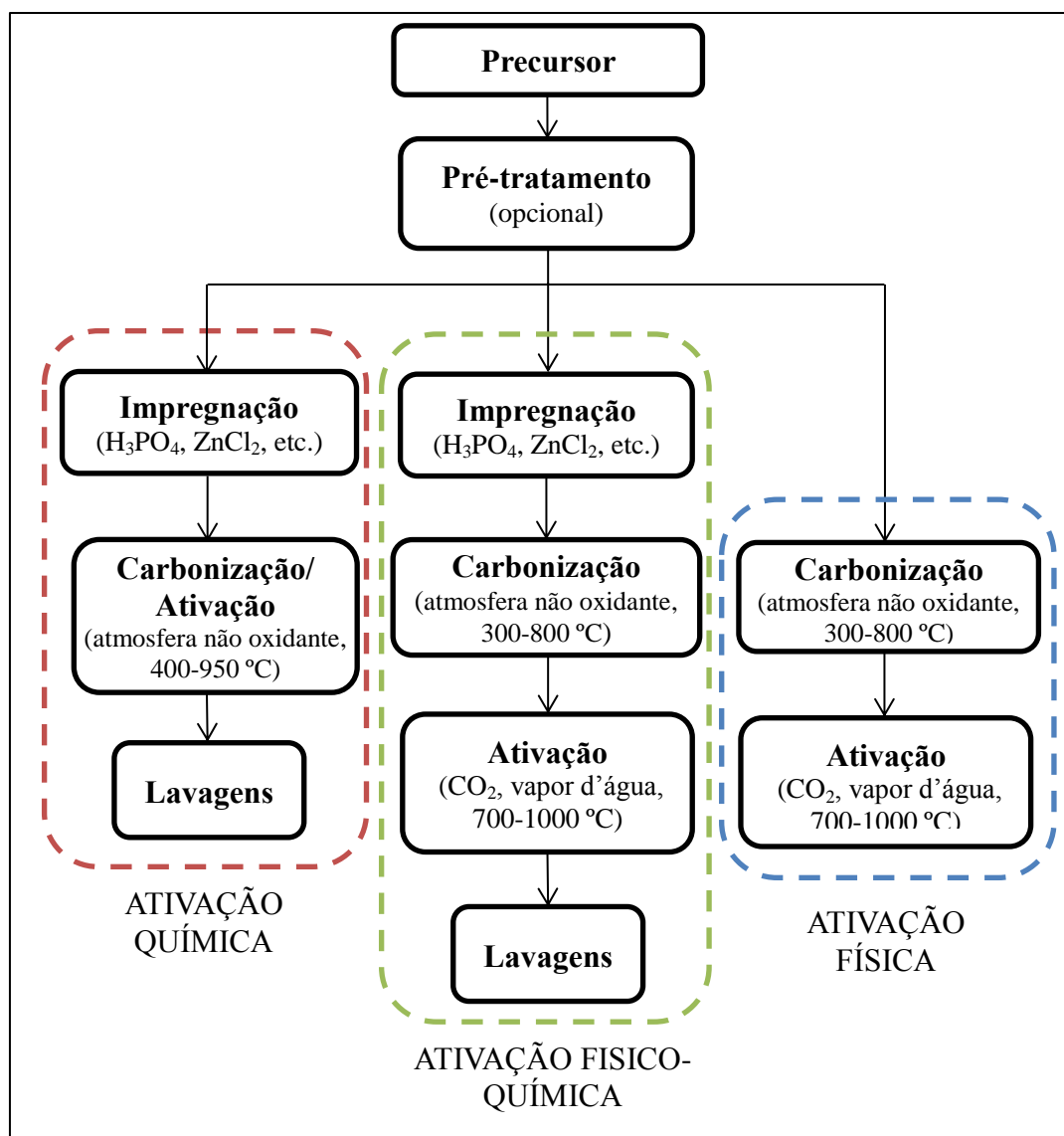
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Processo de produção

O carvão ativado pode ser produzido a partir de uma variedade de materiais carbonosos e processado para melhorar suas propriedades de adsorção. Como em qualquer processo de produção, a qualidade do produto final é influenciada pelo material de partida (NATIONAL RESEARCH COUNCIL (US) SAFE DRINKING WATER COMMITTEE, 1980).

A produção do carvão ativado pode ou não incluir uma etapa de pré-tratamento que consiste na (i) lavagem, (ii) secagem ao sol / forno, (iii) trituração, (iv) moagem, e (v) peneiramento do precursor. A lavagem com água pode ser interessante, uma vez que tem potencial para reduzir o teor de cinzas ao remover materiais como areia, poeira e outras impurezas. Altos teores de cinzas resultam em baixa capacidade de adsorção e afetam a resistência mecânica do carvão ativado sintetizado (ADILLA RASHIDI; YUSUP, 2016). Contudo, a lavagem com água só é eficaz para impurezas soltas na superfície. No caso de elementos fortemente ligados à parede celular, como em resíduos de dendezeiro, pode ser necessária uma abordagem mais agressiva, como um meio ácido (SULAIMAN; ABDULLAH, 2014). Segundo Rashidi (2016), a secagem a 80 °C durante dois dias consecutivos facilita o esmagamento e o processo de moagem.

Após o pré-tratamento, a síntese do carvão ativado pode ser realizada por três abordagens diferentes: ativação física, química ou físico-química como representado na **Figura 1**.



**Figura 1- Fluxograma geral do processo de produção do carvão ativado. Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.**

### 3.1.1 Ativação física

A ativação física normalmente se dá em duas etapas. A primeira etapa é a carbonização, que ocorre geralmente em temperaturas que variam de 300-800 °C, na ausência ou em baixíssimas concentrações de oxigênio. A carbonização se destina à formação da porosidade inicial, pela remoção da umidade e dos compostos voláteis e aumento do teor de carbono (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Durante a carbonização do precursor, grande parte dos heteroátomos como hidrogênio, oxigênio e nitrogênio é liberada como produtos gasosos voláteis, enquanto as folhas planas de

carbono residual se agrupam de maneira aleatória. Como a organização é irregular, a mesma resulta em espaços intersticiais livres, que podem estar preenchidos ou parcialmente bloqueados por alcatrão e outros produtos da decomposição (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016).

O processo é, então, seguido por uma etapa de gaseificação em atmosfera parcialmente oxidante (normalmente vapor d'água ou dióxido de carbono), em temperaturas na faixa de 700-1000 °C (PALLARÉS; GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018). Durante esta etapa, ocorre a abertura dos poros anteriormente inacessíveis, a criação de novos poros por ativação seletiva e o alargamento de poros existentes (GUO *et al.*, 2009).

Durante a ativação física, o gás CO<sub>2</sub> ou vapor d'água reage com a matriz de carbono, formando monóxido de carbono (CO) e levando a um alargamento gradual dos poros, como mostrado nas **Equações 1 e 2**, respectivamente (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).



O método de ativação utilizando o vapor d'água tem resultado em carvões ativados com maior desenvolvimento de mesoporosidade em relação ao método com CO<sub>2</sub> (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016). Isso ocorre, uma vez que a reação com o vapor d'água é mais favorecida energeticamente em relação a reação com CO<sub>2</sub> (por ser menos endotérmica), o que torna a reação menos seletiva e favorece a formação de uma distribuição mais ampla de tamanho de poros.

A utilização de CO<sub>2</sub> nos experimentos reportados na literatura tem sido comumente preferida justamente devido à facilidade de manipulação e controle, em função da taxa de reação mais lenta (ABIOYE; ANI, 2015). O fato da reação com CO<sub>2</sub> ser mais endotérmica e permitir um maior controle resulta em carvões ativados com uma maior uniformidade de poros em comparação com o vapor d' água (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

A ativação física produz materiais com distribuição de poro mais homogênea em relação à ativação química (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2008) e permite adaptar a distribuição do tamanho dos poros com maior precisão. No entanto, os materiais resultantes da ativação física de precursores lignocelulósicos, normalmente, apresentam densidades de empacotamento relativamente baixas devido à ocorrência de espaços vazios que se originam, pelo menos parcialmente, dos capilares condutores presentes na estrutura botânica do precursor (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012).

Durante a ativação física, ocorre à deterioração gradual da matriz de carbono devido ao processo de queima interna, o que reduz substancialmente a rigidez dos grãos. Além disso, a presença dos espaços vazios acima citados nas amostras ativadas fisicamente contribui para redução da resistência mecânica dos grãos (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012).

Em relação aos demais métodos de ativação, a ativação física é considerada uma abordagem "verde" devido à ausência de substâncias químicas que podem contribuir para o problema secundário de eliminação de resíduos. No entanto, o tempo de ativação prolongado associado a processos de duas etapas, o alto consumo de energia e os baixos rendimentos de carbono são limitações do processo (ADILLA RASHIDI; YUSUP, 2016). A indústria de carvão ativado está constantemente envolvida no impasse entre o desenvolvimento da porosidade e o aumento do *burn-off*, que consiste na porcentagem em massa perdida durante a ativação (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016).

Do ponto de vista industrial, a utilização de CO<sub>2</sub> purificado parece inviável economicamente, uma vez que custos elevados serão incorridos na aquisição do gás. Dessa forma, López Ch *et al.* (2015) desenvolveram um estudo para avaliar a utilização dos gases da combustão parcial do propano como agente ativador, tendo em vista que o dióxido de carbono é um dos principais produtos da reação de combustão entre propano e oxigênio. Os gases utilizados por López Ch *et al.* (2015) foram produzidos pela combustão em laboratório de propano em ar; em seguida, o gás foi seco, limpo e enriquecido com uma corrente de CO<sub>2</sub> puro. O precursor utilizado foi carvão mineral colombiano, com granulometria de 40 mesh (0,38 mm), que foi carbonizado e ativado tanto com a nova mistura de gases, quanto apenas com CO<sub>2</sub> puro, para comparação. Os

autores reportaram valores de área superficial BET iguais a  $804 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $1252 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para os materiais ativados com os gases da combustão e com  $\text{CO}_2$  purificado, respectivamente. Entretanto, eles não informaram os valores de *burn-off* para permitir uma comparação efetiva entre os resultados. Apesar disso, os autores destacam que ambos os valores estão dentro da faixa de área superficial BET de carvões ativados comerciais ( $500\text{-}1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (LÓPEZ CH; CHEJNE; BHATIA, 2015).

Embora a abordagem clássica da ativação física se refira a processos em duas etapas (carbonização e ativação), alguns autores propõem um único estágio, no qual o fluxo de gás usado na carbonização é trocado pelo gás parcialmente oxidante da ativação, sem um resfriamento entre as etapas. A técnica de ativação física em estágio único tem sido estimulada por vários pesquisadores, uma vez que, reduz o tempo de operação, o consumo de energia, os custos e os esforços físicos (ADILLA RASHIDI; YUSUP, 2016).

### 3.1.2 Ativação química

Para a ativação química, o precursor é previamente impregnado com um produto químico, normalmente um ácido, hidróxido ou sal, sendo os mais comuns  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{KOH}$ . Embora, com menor frequência,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CaCl}_2$ , também já foram utilizados como agentes ativadores (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

O material impregnado é então carbonizado sob uma atmosfera inerte. A temperatura varia em função do produto químico utilizado. Para ativações com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{ZnCl}_2$ , por exemplo, são comumente empregadas temperaturas mais baixas, entre  $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto para o  $\text{KOH}$  são utilizadas temperaturas acima de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  (DANISH; AHMAD, 2018). Após a ativação, o material carbonizado é submetido a um exaustivo processo de lavagem para remoção do produto químico, tornando a estrutura porosa disponível (ADILLA RASHIDI; YUSUP, 2016).

Esta abordagem de preparo apresenta algumas vantagens em relação à ativação física, entre elas, maiores rendimentos, menores tempos de ativação e temperaturas normalmente mais baixas, que resultam em um menor gasto energético (YANG *et al.*, 2010). Entretanto, a principal desvantagem está no envolvimento de reagentes químicos que apresentam um elevado custo e geram uma poluição ambiental secundária, devido à

necessidade de realizar lavagens para remoção do agente químico (DANISH; AHMAD, 2018; GUO *et al.*, 2009).

### 3.1.2.1 Ativações químicas com agentes desidratantes

O  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e o  $\text{ZnCl}_2$  são agentes químicos que, quando impregnados em precursores lignocelulósicos, atuam como catalisadores ácidos promovendo reações de clivagem de ligações e formação de reticulações por meio de reações de desidratação e condensação. Durante a carbonização do precursor impregnado, o material de carbono se desenvolve em torno das partículas destes agentes, de forma que a posterior lavagem do material carbonizado dá origem a uma estrutura de poros.

Quando comparado ao  $\text{ZnCl}_2$ , a ativação com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dá origem a CA com maior largura média de poros. As prováveis razões desta diferença incluem: (i) as menores dimensões das partículas de  $\text{ZnCl}_2$ , que são inferiores às espécies de polifosfato e atuam como molde para o desenvolvimento da porosidade durante a carbonização; (ii) o fato de o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ser um ácido mais forte, o que ocasiona uma degradação mais pronunciada da matriz sólida, com consequente alargamento dos poros (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012). O  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é mais facilmente removido na lavagem e é menos problemático do ponto de vista ambiental. Por estas razões, o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é normalmente preferido em relação ao  $\text{ZnCl}_2$  (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

Tem sido relatada a ocorrência de uma porosidade máxima a uma determinada temperatura durante a ativação química com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $\text{ZnCl}_2$ ; entretanto, esse valor costuma diferir de acordo com o precursor. Em seus experimentos com casca de coco, Prauchner *et al.* (2012) relatam uma porosidade máxima a cerca de 400-450 °C e uma redução a partir dessa temperatura (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012). Segundo Donald *et al.* (2011), a ativação por  $\text{H}_3\text{PO}_4$  envolve a formação de estruturas de reticulação em forma de éster de fosfato que estão diretamente relacionadas ao desenvolvimento da porosidade. Estas ligações cruzadas são rompidas em temperaturas próximas a 500 °C, levando a contração dos poros (DONALD; OHTSUKA; XU, 2011).

Prauchner e Rodríguez-Reinoso (2012) reportam que a ativação com  $\text{ZnCl}_2$  pode produzir fissuras que conduzem facilmente à ruptura dos grãos e, quanto maior a proporção de  $\text{ZnCl}_2$  empregada, maior a presença de fissuras e consequente quebra dos

grãos. No entanto, os autores relatam que este problema pode ser minimizado se forem utilizados tamanhos de partículas menores, o que leva a supor que as fissuras são formadas devido às dificuldades encontradas pela matéria volátil em deixar o interior dos grãos durante a formação do material carbonáceo rígido na carbonização assistida por  $ZnCl_2$ .

Em relação aos carvões ativados fisicamente com similar volume de poros, os carvões ativados quimicamente com  $H_3PO_4$  ou  $ZnCl_2$  apresentam maior proporção de mesoporos. Dessa forma, estes são procedimentos importantes no preparo de carbonos mesoporosos para aplicações como: adsorção de grandes moléculas (pesticidas, corantes, etc.), suporte de catalisadores, entrega de fármacos e regeneração de tecido ósseo (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012).

Na carbonização simples, sem a presença de agentes químicos, a maior parte da perda de massa ocorre por volta de 200-300 °C. Por sua vez, nas ativações com agentes químicos desidratantes como  $H_3PO_4$  ou  $ZnCl_2$  que atuam como catalisadores ácidos, as reações de clivagem de ligações e formação de reticulações ocorrem em temperaturas mais baixas, da ordem de 150 °C e dessa forma tem-se uma economia de energia durante a carbonização. Além disso, uma menor perda de massa é observada na carbonizações em presença de  $H_3PO_4$  ou  $ZnCl_2$  porque, em temperaturas menores, moléculas voláteis são mais facilmente retidas na matriz sólida em formação (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012).

Neste ponto, é válido destacar que, além de envolver uma menor perda de massa durante a carbonização, os materiais de carbono obtidos em presença  $H_3PO_4$  ou  $ZnCl_2$  já apresentam a estrutura porosa desenvolvida, ao contrário do que ocorre no processo de ativação física, onde os poros são formados às custas de uma posterior gaseificação do material, o que reduz em muito o rendimento global do processo de produção do carvão ativado. Esta é, certamente, a maior vantagem apresentada pela metodologia envolvendo a ativação química quando comparada à ativação física.

Alguns autores propuseram a recuperação dos produtos químicos após o estágio de lavagem e a sua reutilização, para reduzir os custos e o impacto ambiental. Lim *et al.* (2015) avaliaram a capacidade de recuperação do ácido fosfórico e o efeito de sua reutilização, durante três ciclos, sobre as características de textura e o rendimento do carvão ativado. A reutilização bem sucedida do ácido recuperado garantiu as mesmas

características de textura do carvão ativado na faixa de temperatura de 325-475 °C, desde que a relação de impregnação fosse mantida constante. O processo de ativação resultou em uma perda do ácido de 20-25% para as temperaturas de ativação de 325-475 °C, perda esta atribuída, em pequena parte, à fração perdida durante o manuseio e em maior parte à introdução de fósforo na matriz de carbono. Essa perda foi considerada no cálculo da proporção de ácido por grama de precursor para manter a razão de impregnação constante. O carvão ativado até 475 °C, utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> recuperado, exibiu uma área de superfície BET quase semelhante ao produzido utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> novo, indicando que a funcionalidade do ácido recuperado não foi alterada e este não se deteriorou com o número de reutilização na ativação por impregnação (LIM; SRINIVASAKANNAN; AL SHOAIBI, 2015).

### 3.1.2.2 Ativações químicas com hidróxidos

O KOH não é um agente desidratante e inicia sua reação acima de 700 °C. Acredita-se que a ativação ocorra devido a reações de redução, em que o KOH ou outros agentes de transformação como o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> são reduzidos a potássio metálico (MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004).

Nesses casos, não ocorre a formação de ligações químicas com a estrutura ou a incorporação na cavidade dos poros, de forma que os agentes permanecem sólidos após a ativação. Além disso, estes agentes básicos reagem apenas após o precursor ter sido pelo menos parcialmente carbonizado a temperaturas mais elevadas, o que reduz o potencial de ligação química permanente com a estrutura superficial. Mesmo com taxas de impregnação elevadas, não é observada qualquer alteração visual significativa, como expansão da mistura ou formação de alcatrão.

O grande apelo da ativação química com KOH ou NaOH reside no fato de que são geradas áreas superficiais muito elevadas, da ordem de até cerca de 3.000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, com uma distribuição estreita de microporos (CASCO; MARTÍNEZ-ESCANDELL; KANEKO; *et al.*, 2015). Estas características a tornam especialmente interessantes para a adsorção de pequenas partículas gasosas, como CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Entretanto, a ativação com hidróxidos ocasiona, com exceção de ativações brandas, a pulverização do material (MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004). Isso ocorre porque o potássio

intercala com a estrutura laminar de carbono, causando o rompimento das partículas (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016).

Outra desvantagem da ativação com hidróxidos é que ela requer proporções muito elevada desses produtos (até cerca de quatro vezes a massa do precursor) a fim de se atingir volumes elevados de poros, o que faz com que os hidróxidos sejam menos utilizados do que o  $ZnCl_2$  e o  $H_3PO_4$ .

### 3.1.3 Ativação físico-química

Os processos de ativação química e física apresentam vantagens e desvantagens que foram resumidas na **Tabela 1**. Muitos autores têm apresentado metodologias de ativação física e química combinadas. Esta abordagem envolve a impregnação do precursor, seguido pelo tratamento térmico na presença de gás parcialmente oxidante (ADILLA RASHIDI; YUSUP, 2016).

**Tabela 1- Comparação entre os processos de ativação química e física**

<b>Características das ativações</b>	<b>Química</b>	<b>Física</b>
Densidade de empacotamento	Maior	Menor
Rendimento	Maior	Menor
Tempo de ativação	Menor	Maior
Temperatura de ativação	Menor	Maior
Consumo energético	Menor	Maior
Resistência mecânica	Maior	Menor
Homogeneidade dos poros	Menor	Maior
Custo do agente ativante	Maior	Menor
Uso de reagentes químicos	Sim	Não
Necessidade de uma etapa adicional de lavagem	Sim	Não
Geração de efluentes líquidos (lavagens)	Sim	Não

Segundo Prauchner *et al.* (2008), com este procedimento torna-se possível a obtenção de materiais com porosidade bem desenvolvida compatível com uma densidade aparente relativamente elevada. Isso porque a utilização de pequenas

quantidades de  $H_3PO_4$  ou  $ZnCl_2$  gera uma microporosidade estreita incipiente sem induzir uma redução significativa da densidade aparente quando comparada com a amostra carbonizada na ausência de produtos químicos. A ativação física subsequente permite desenvolver apropriadamente a estrutura de poros primária gerada pelo produto químico (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2008).

O efeito positivo sobre a densidade aparente ocasionado pela impregnação com agentes desidratantes ocorre supostamente porque fragmentos de cadeias ligninocelulósicas geradas pelo ataque ácido dos produtos químicos têm mobilidade suficiente para dar origem a uma reorganização e redistribuição da estrutura botânica do precursor. Deste modo, os espaços vazios presentes no material de partida (que correspondem, por exemplo, aos vasos condutores da planta) são eliminados, conduzindo a um grau de compactação mais elevada. Na ausência dos agentes desidratantes, esses espaços vazios geram macroporos que não contribuem significativamente para a adsorção e reduzem sobremaneira a densidade de empacotamento (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012).

### **3.2 Processos de ativação com a presença de oxigênio**

O emprego de ar como agente ativador na produção ou regeneração do carvão ativado tem algumas vantagens em relação ao emprego de  $CO_2$  ou vapor d'água. Em primeiro lugar, o ar não tem custo, o que é uma grande vantagem em relação principalmente ao  $CO_2$  purificado. Além disso, os requisitos de calor são mais baixos em ar devido à elevada reatividade do  $O_2$ , o que propicia o emprego de menores temperaturas e tempos de ativação. Além disso, no caso específico do vapor d'água, uma elevada quantidade de energia é requerida para vaporizá-la e sua capacidade calorífica específica é mais elevada do que as do  $N_2$  e do  $O_2$ , o que contribui para aumentar ainda mais a demanda energética do processo.

Apesar dos benefícios econômicos de se utilizar o ar como agente ativador, sua aplicação não é muito comum porque a alta reatividade do oxigênio pode causar uma queima excessiva, resultando em baixos rendimentos e prejudicando o desenvolvimento de uma estrutura porosa (CHO *et al.*, 2014). Em temperaturas da ordem de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , o oxigênio é conhecido por reagir 100 vezes mais rápido com carbono do que o vapor d'água ou o  $CO_2$  (WIGMANS, 1989). Isso ocorre porque a reação do carbono com o  $O_2$

é muito exotérmica (**Equação 3**) e, por isso, é favorecida em relação as reações do carbono com o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O apresentadas nas **Equações 1 e 2**, respectivamente.



Gómez-Serrano *et al.* (2005) realizaram a ativação de resíduos de corte de noqueira em ar por um período de duas horas, a temperaturas de 350, 450 e 550°C e obtiveram carvões ativados com área superficial BET de 432, 862 e 1033 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente; entretanto, não informaram sobre os rendimentos obtidos (GÓMEZ-SERRANO *et al.*, 2005).

Ceyhan *et al.* (2013) obtiveram carvões mesoporosos a partir da ativação de uma espécie de leguminosa impregnada com ZnCl em ar com baixas temperaturas (240-400 °C). Embora o método proposto apresente vantagens econômicas devido às baixas temperaturas e por não necessitar de atmosfera inerte, a impregnação com ZnCl exige a realização de lavagens para neutralização do pH e remoção do produto químico residual (CEYHAN *et al.*, 2013).

Suhas *et al.* (2017) prepararam carvões ativados por ativação física em atmosfera oxidante (ar) utilizando lignina kraft desmineralizada como precursor. Os autores obtiveram carvões ativados com áreas superficiais BET altas (até 1305 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), entretanto com baixos rendimentos (9,1 %). Para o preparo dos carvões ativados em ar, cerca de 5 g de lignina kraft desmineralizada foram colocadas num cadinho cerâmico e posicionados na zona central de um forno de mufla convencional. O processo de ativação foi implementado aquecendo a amostra até a temperatura desejada (550-1050 °C) a uma velocidade de 8 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de ar, mantendo a temperatura máxima por 30 min. Conforme esperado, os rendimentos diminuíram mais ou menos linearmente com o aumento da temperatura de ativação. A área superficial aumentou com o aumento da temperatura e redução do rendimento, atingindo um máximo (~1300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) a 950 °C. No entanto, para além desta temperatura (950 °C), a área superficial diminuiu com a diminuição do rendimento, possivelmente devido ao colapso da estrutura microporosa.

O uso dos gases da combustão pode ser um método interessante de ativação física. Para tanto, é necessário conhecer o efeito das concentrações relativamente pequenas de O<sub>2</sub> na atmosfera ativadora. Tancredi *et al.* (1996) realizaram experiências de ativação utilizando misturas de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> com 3,4 e 5,2% em volume de O<sub>2</sub>. A

temperatura de ativação nestas experiências foi de 800 °C. A presença de O<sub>2</sub> na atmosfera de ativação produziu uma reação mais rápida, levando a valores de *burn-off* iguais a 48 e 61% m/m para concentrações de O<sub>2</sub> de 3,4 e 5,2% v/v respectivamente, em contraste com o *burn-off* de 35% m/m observado com CO<sub>2</sub> puro para o mesmo período de ativação (3 horas). Segundo os autores, nenhuma destruição líquida da microporosidade foi observada mesmo em níveis elevados de *burn-off* e com até 5% v/v de O<sub>2</sub> no gás de ativação.

López Ch *et al.* (2015) estudaram a utilização dos gases da combustão parcial do propano enriquecido com CO<sub>2</sub> puro como agente ativador. O carvão mineral, utilizado como precursor foi pirolisado em atmosfera de N<sub>2</sub> a 750°C por 2 horas e, em seguida, ativado a 900°C por 6 horas utilizando como agentes ativadores tanto o gás da combustão do propano enriquecido com CO<sub>2</sub> quanto CO<sub>2</sub> puro para comparação. A pirólise prévia do carvão mineral e posterior ativação com o gás da combustão produziu um carvão com área superficial de 581 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e volume total de poros de 0,23 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, enquanto o carvão ativado com CO<sub>2</sub> puro apresentou uma área superficial de 1116 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e um volume de poros de 0,46 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Ao analisarem a composição dos gases da combustão do propano, os autores observaram que a pressão parcial de CO<sub>2</sub> na corrente era de aproximadamente 7%, enquanto outros gases como o N<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub> estavam presentes em maiores proporções. As concentrações de O<sub>2</sub> no gás da combustão do propano foram muito baixas. A menor pressão parcial de CO<sub>2</sub> nos gases da combustão em relação à corrente de CO<sub>2</sub> pura, para um mesmo tempo de ativação, pode resultar em uma menor velocidade de reação de gaseificação e, conseqüentemente, em carvões ativados com porosidades menos desenvolvidas. Entretanto, essa justificativa dada pelos autores não explica a ausência de ultramicroporos. Os autores não informaram o *burn-off* das ativações, o que dificulta a comparação dos dois métodos. Não é possível inferir se as diferenças texturais dos carvões são em função apenas do grau de gaseificação (diferentes *burn-off*) ou em função da presença dos demais gases e da reação dos mesmos com a matriz de carbono.

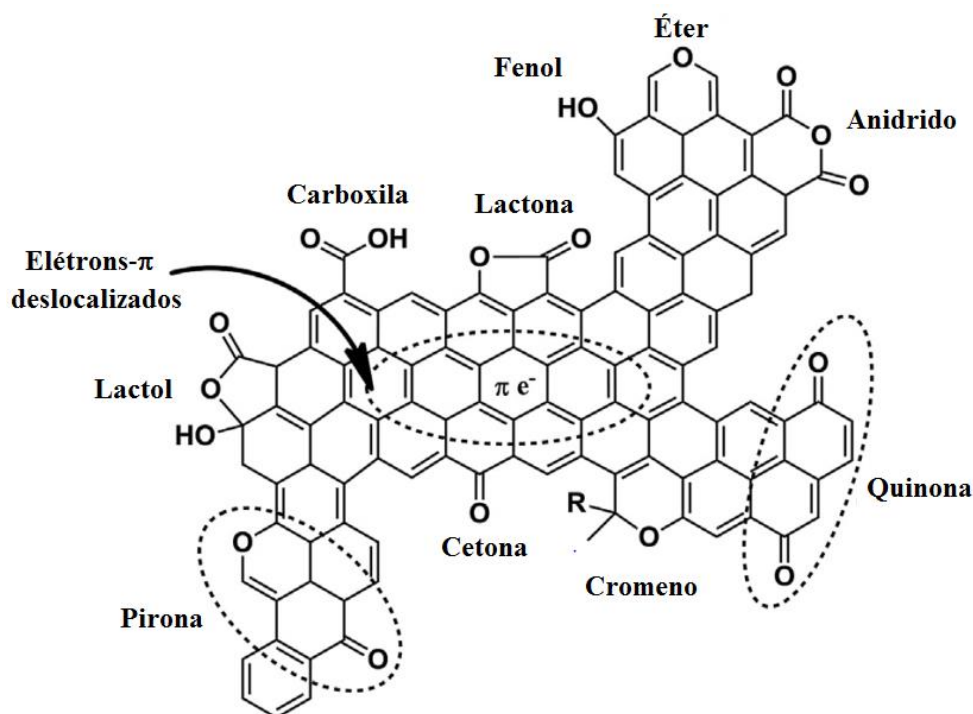
### 3.3 A química de superfície dos carvões ativados

A química superficial dos carvões ativados também pode afetar fortemente a suas capacidades de adsorção. As características químicas dos carvões ativados são, em

grande parte, determinadas pela presença de heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo, na forma de grupos funcionais. O tipo e a quantidade destes elementos são derivados da natureza do material precursor e do processo de ativação. Os grupos funcionais de superfície (que são formados a partir desses heteroátomos) e os elétrons deslocalizados da estrutura determinam o caráter ácido ou básico da superfície do carvão ativado (SHAFEEYAN *et al.*, 2010).

Embora, em geral, os carvões ativados sejam de natureza hidrofóbica, a presença de grupos contendo oxigênio na superfície aumenta a hidrofiliabilidade devido à formação de ligações de hidrogênio com a água (ÇEÇEN, 2014). Verifica-se que o oxigênio é o segundo elemento mais frequente na superfície dos materiais de carbono. Os átomos de oxigênio se combinam normalmente com átomos de carbono formando um amplo espectro de funcionalidades orgânicas, desde ácidos carboxílicos a cetonas e ésteres (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

Estes grupos químicos podem apresentar caráter ácido, básico ou neutro em solução aquosa (ABIOYE; ANI, 2015). Existe um consenso de que grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos na superfície do carvão explicam o caráter ácido de um material de carbono. O mesmo não ocorre para as superfícies básicas de carbono, sendo propostos vários modelos de funcionalidades básicas que contêm oxigênio: estruturas cromeno, dicetona ou grupos quinona e pirona (**Figura 2**). Não há consenso sobre a força desses grupos e a extensão de sua contribuição para a basicidade global do carbono (MONTES-MORÁN *et al.*, 2004).



**Figura 2- Exemplos de grupos superficiais dos carvões ativados. Fonte: VELO-GALA *et al.* (2014).**

Vários pesquisadores têm investigado técnicas para modificar a estrutura química da superfície dos carvões ativados a fim de melhorar seu desempenho e/ou expandir suas aplicações. O uso de agentes oxidantes é a metodologia mais comum; métodos alternativos são a sulfuração, tratamento térmico rigoroso na presença de hélio ou hidrogênio, amonificação, entre outros (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2011). Entretanto, normalmente estas modificações ocasionam reduções da área superficial dos carvões ativados.

Como regra, o tratamento de oxidação aumenta a concentração de grupos ácidos oxigenados na superfície, aumentando assim a polaridade e diminuindo o pH do ponto de carga zero. Assim, a adsorção de íons metálicos no carvão oxidado é reforçada por interações eletrostáticas entre a superfície de carga negativa e as espécies de metal positivamente carregadas em solução. Além disso, os grupos ácidos oxigenados podem comportar-se como centros de permuta iônica, retendo espécies metálicas e liberando prótons para solução aquosa, dando origem à formação de complexos na superfície (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2011).

O processo de sulfuração incorpora uma grande quantidade de enxofre na superfície do carvão ativado na forma de hidrosulfetos, dissulfeto de carbono, entre outros grupos; com aumentos no teor de enxofre de 34-48%. Segundo Puri e Hazra (1971), o enxofre é incorporado por reações de adição e substituição. Após a incorporação tem sido reportada uma redução do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) dos carvões ativados em relação as amostras correspondentes não sulfurizadas (ASASIAN; KAGHAZCHI, 2013; SHAMSIJAZEYI; KAGHAZCHI, 2014). Os metais pesados, como o Hg (II), o Cd (II), o Pb (II), o Cu (II), o Zn (II) e o Cr (VI), geralmente possuem alta afinidade pelo enxofre, de forma que o tratamento de sulfuração tem um efeito benéfico importante sobre a extensão da adsorção dessas espécies de metais (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2011). Geralmente, a sulfuração tem um efeito prejudicial sobre a estrutura porosa dos carvões ativados, reduzindo ligeiramente a área superficial BET. Além disso, também é ocasionalmente relatado um aumento significativo nos volumes de mesoporos e macroporos.

Os tratamentos térmicos em altas temperaturas na presença de hélio ou hidrogênio levam à remoção, parcial ou total, dos grupos de superfície oxigenados. A extensão e a temperatura do tratamento aplicado determinam a quantidade e os tipos de grupos que permanecem na superfície. A eliminação de grupos oxigenados e impurezas inorgânicas reduzem a capacidade de adsorção de compostos polares e aumentam a adsorção de compostos apolares (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016). Além disso, visto que os grupos ácidos oxigenados atuam como retiradores de elétrons dos anéis aromáticos, a remoção destes grupos aumenta a basicidade do material, pois os elétrons pi se tornam mais disponíveis.

Em geral, a capacidade de adsorver o CO<sub>2</sub>, por exemplo, pode ser aumentada pela introdução de bases de Lewis sobre as superfícies dos carvões ativados, devido ao caráter ácido do CO<sub>2</sub>. Os grupos básicos podem ser inseridos por meio de reações com reagentes contendo nitrogênio, tais como NH<sub>3</sub> e aminas (SHAFEEYAN *et al.*, 2010).

Os carvões ativados também podem ser modificados por impregnações de acordo com a aplicação desejada. Os carvões ativados utilizados para proteção contra gases tóxicos como arsênio e cianeto de hidrogênio, por exemplo, podem ser obtidos a partir da impregnação com misturas de cobre, molibdênio, sais de cromo ou ainda com impregnações orgânicas como com a trietilenodiamina (TEDA). Em alguns casos, a

prata também pode ser adicionada como um agente antibacteriano. Impregnações com sais de cobre, ácido fosfórico e acetato de zinco são utilizadas na remoção de amônia ou aminas de correntes gasosas, enquanto impregnações com iodeto de potássio ou aminas (incluindo algumas piridinas) são usadas pela indústria nuclear para retenção de compostos de iodo radioativo (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016).

Vários métodos de caracterização têm sido utilizados para detectar e verificar a existência de grupos funcionais de superfície nos carvões ativados, sendo os mais comuns: titulação química, dessorção a temperatura programada (TPD), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia na região do infravermelho por Transformadas de Fourier (FT-IR) (SHAFEEYAN *et al.*, 2010).

Alguns dos grupos de superfície oxigenados, como os grupos carboxílicos (-COOH), fenólicos (-OH) e lactônicos (-COOR), podem ser determinados por meio de uma titulação seletiva descrita por Boehm (1994). A força ácida desses grupos funcionais obedece à ordem seguinte: carboxílicos > lactônicos > fenólicos > carbonílicos. A técnica proposta por Boehm considera que os grupos neutralizados por bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) são carboxílicos, os grupos neutralizados pelo carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) mas não pelo bicarbonato são lactônicos, enquanto os grupos neutralizados pelo hidróxido de sódio (NaOH) mas não pelo carbonato são fenólicos (BOEHM, 1994). Embora a validade da técnica de neutralização seletiva tenha sido questionada, sua simplicidade justifica seu uso extensivo tanto pela indústria como pelos pesquisadores (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016).

### **3.4 Formas físicas dos carvões ativados**

O carvão ativado pode ser classificado quanto à sua forma em: (i) Pulverizado (PAC), com tamanho de partícula <0,2 mm (<80 mesh); (ii) Granular (GAC), com forma irregular e tamanho de partícula de 0,2-5 mm (>80 mesh); (iii) Extrudado, uma combinação de carvão ativado em pó com ligante termoplástico, sendo que a mistura com o ligante fundido é forçada a passar através de um orifício para se obter a forma cilíndrica e diâmetro entre 0,8 e 5,0 mm; ou Peletizado (monolítico), que também utiliza uma combinação de carvão ativado em pó com ligante termoplástico, sendo que a

mistura prensada em uma forma para obter um formato de pastilha (ADILLA RASHIDI; YUSUP, 2016; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

O PAC é muito utilizado em aplicações em fase líquida. O pequeno tamanho da partícula do carvão pulverizado permite uma difusão mais rápida do adsorvato, o que aumenta a cinética de adsorção, requerendo menores tempos de contato. O uso do PAC permite uma grande flexibilidade na operação, tendo em vista que pode ter sua dose ajustada às necessidades reais. No entanto, esse tipo de carvão ativado não é recomendado em sistemas de filtração, uma vez que as partículas pequenas frequentemente levam ao entupimento e a quedas de pressão (ÇEÇEN, 2014).

O GAC é usado principalmente em fluxo contínuo, em leitos de filtro fixos (embalados), ou alternativamente em leitos expandidos e fluidizados. Os adsorventes GAC podem ser projetados para operar em fluxo descendente (downflow) ou ascendente (upflow). O carvão ativado granular é normalmente designado pelo tamanho da malha, tais como 8/20, 20/40 ou 8/30 para aplicações em fase líquida e 4/6, 4/8 ou 4/10 para aplicações em fase gasosa. Embora o GAC seja mais caro em comparação com o PAC, ele pode ser mais facilmente regenerado (ÇEÇEN, 2014).

O carvão ativado extrudado ou peletizado é usado principalmente em aplicações em fase gasosa, devido à baixa queda de pressão, baixo teor de poeira e alta resistência mecânica (ADILLA RASHIDI; YUSUP, 2016). As principais aplicações são a recuperação de solventes, purificação de gás, recuperação de ouro e controle de emissões automotivas (ÇEÇEN, 2014). Embora o tipo de ligante utilizado pelos produtores seja um dos principais segredos da fabricação, sabe-se que o alcatrão vegetal, alcatrão mineral e o ácido lignosulfônico são aglomerantes adequados (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016).

Apesar das três formas apresentadas (pulverizado, granular e extrudado) serem as principais formas de carvão ativado, nos últimos anos tem surgido um interesse especial no desenvolvimento de novos tipos, como as fibras de carbono ativado (ACF). As ACF são normalmente produzidas a partir de fibras de celulose regenerada (raiom), resinas fenólicas, poliácridonitrila (PAN) e piche de petróleo. Elas têm a característica única de apresentar a microporosidade conectada diretamente à superfície da fibra, assegurando a rápida cinética de adsorção, quando comparadas ao carvão granular e extrudado, cujos microporos são normalmente alcançados através dos meso e

macroporos. As fibras de carbono ativado podem ser produzidas na forma de tecidos (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016).

### 3.5 Morfologia de poros

A distribuição do tamanho de poro é o principal fator que determina as características de adsorção dos carvões ativados. De acordo com a classificação adotada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1971), os poros do carvão ativado são categorizados em três grupos: Microporos ( $< 2$  nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm) e macroporos ( $> 50$  nm). Os microporos podem ainda ser divididos em ultramicroporos ( $< 0,7$  nm) e supermicroporos (entre 0,7 e 2 nm). A classificação IUPAC baseia-se principalmente nos diferentes mecanismos de adsorção que ocorrem nesses poros durante a adsorção isotérmica de  $N_2$  a 77 K até 1 atm de pressão; a adsorção multicamada, a condensação capilar e o preenchimento são os processos preponderantes nos macro, meso e microporos, respectivamente (ZDRAVKOV *et al.*, 2007).

Outra abordagem clássica foi proposta por Dubinin (1979), especialmente para carvões ativados, na qual os poros são classificados em microporos ( $< 0,6-0,7$  nm), supermicroporos (entre 0,6-0,7 nm e 1,5-1,6 nm), mesoporos (entre 1,5-1,6 nm e 100-200 nm) e macroporos ( $> 100-200$  nm). A faixa mesoporosa corresponde aos limites superior e inferior da aplicação da equação de condensação capilar Thomson-Kelvin (DUBININ, 1979).

Zdravkov *et al.* (2007) propuseram uma classificação unificada considerando as abordagens de Cheremskoj (1985), Kaneko (1994), Brown (1979), IUPAC (1971) e Dubinin (1979), na qual os poros são classificados em subultramicroporo ( $< 0,35$  nm), ultramicroporo (entre 0,35 e 0,7 nm), submicroporo (entre 0,7 e 1,2 nm), microporo (entre 1,2 e 1,4 nm), supermicroporos (entre 1,4 e 3,2 nm) mesoporos (entre 3,2 e 50 nm), macroporos ( $> 50$  nm) (ZDRAVKOV *et al.*, 2007).

O tamanho dos poros tem um efeito significativo sobre a porosidade, a área de superfície total disponível para a adsorção e, o mais importante, o tamanho das moléculas que podem difundir para o interior do sólido. Assim, o desenvolvimento de uma estrutura de poros adequada é necessário se o carvão ativado produzido for utilizado para uma aplicação específica (GUO *et al.*, 2009).

Em relação à adsorção propriamente dita, excetuando os casos de moléculas muito grandes, os macroporos apresentam, geralmente, pouco valor, uma vez que sua área de superfície é muito pequena. No caso dos mesoporos, sua importância pode variar dependendo do tamanho da molécula que se deseja adsorver. Para a adsorção de moléculas pequenas, os macro e mesoporos funcionam principalmente como canais para condução do adsorvato até os microporos, onde ocorre a maior parte da adsorção (ÇEÇEN, 2014).

### **3.6 Aplicações do carvão ativado**

O carvão ativado é utilizado atualmente em diversas aplicações, entre elas, no tratamento de água, no controle da poluição atmosférica, na indústria de alimentos e bebidas, na remoção de metais pesados, entre outras áreas. Segundo González-García (2018), os campos de aplicações mais estudados dizem respeito à adsorção de íons de metais pesados: mercúrio Hg (II), cromo Cr (III) e Cr (IV), cádmio Cd (II), arsênio As (V) e chumbo Pb (II); seguido pela adsorção de compostos orgânicos (benzeno, fenol, tolueno, formaldeído e éter metil tert-butílico), corantes (principalmente verde malaquita e azul de metileno), captura de CO<sub>2</sub>, catalisador, adsorção de amônia e armazenamento de metano (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

#### **3.6.1 Tratamento de água**

No tratamento da água, o carvão ativado é utilizado principalmente para remoção de compostos orgânicos poluentes. Esses compostos são provenientes de três diferentes fontes e consistem em: (i) resíduos do metabolismo de seres vivos; (ii) compostos orgânicos sintéticos como óleo, benzeno, fenóis, detergentes, corantes e inseticidas e (iii) subprodutos do tratamento químico da água como os trihalometanos que são fortemente adsorvidos pelo carvão ativado, justificando o aumento de sua utilização em plantas de tratamento de água (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Os corantes são compostos orgânicos considerados particularmente perigosos para o meio ambiente, uma vez que são projetados para serem resistentes à luz, água e agentes oxidantes; e, portanto, são difíceis de degradar uma vez liberados para os sistemas aquáticos (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

A norma da ABNT NBR 11834 fixa as condições exigíveis para o fornecimento de carvão ativado pulverizado, utilizado na adsorção de impurezas no tratamento de água para abastecimento público. O produto deve atender as características apresentadas na **Tabela 2**.

**Tabela 2- Características exigíveis pela NBR 11834 para o fornecimento de carvão ativado pulverizado no tratamento de água para abastecimento público**

Características	Limites
Número de iodo ( $\text{mg g}^{-1}$ )	600 mín
Índice de fenol ( $\text{g L}^{-1}$ )	2,5 máx
Umidade (% em massa)	8,0 máx
Massa específica aparente ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0,2 a 0,75
Granulometria (% em massa passante)	
Peneira ABNT n° 100	99,0 mín
Peneira ABNT n° 200	95,0 mín
Peneira ABNT n° 325	90,0 mín

### **3.6.2 Controle da poluição atmosférica**

A maior parte dos poluentes gasosos tem um tamanho molecular na região dos microporos, isto é,  $< 2$  nm. Devido ao tamanho de poro adequado para adsorção de gases e grande área superficial para rápida reação, o carvão ativado apresenta um grande potencial no controle da poluição atmosférica (MOHAMAD NOR *et al.*, 2013).

Os compostos orgânicos voláteis são reconhecidos como fonte de poluentes atmosféricos, incluindo a maioria dos solventes, desengordurantes, produtos de limpeza, lubrificantes e combustíveis líquidos. A remoção destes compostos por carvão ativado principalmente lignocelulósico tem sido estudada por vários pesquisadores. Algumas modificações e impregnações utilizando compostos químicos selecionados são necessárias para aumentar a capacidade de adsorção e melhorar a seletividade do composto orgânico (MOHAMAD NOR *et al.*, 2013).

O carvão ativado também pode ser utilizado na redução das emissões de  $\text{CO}_2$  de fontes pontuais (estações de energia; processamento, distribuição e recuperação de

combustíveis; queima de biomassa; usos residenciais e comerciais e outros processos industriais) (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). A adsorção é considerada uma opção em potencial para tal aplicação devido à pequena demanda energética, baixo custo e facilidade de uso em uma gama relativamente ampla de temperaturas e pressões. No entanto, o sucesso desta abordagem é dependente do desenvolvimento de adsorventes regeneráveis e duráveis, com uma elevada capacidade de adsorção e seletividade pelo CO<sub>2</sub>.

### 3.6.3 Armazenamento de gases

O uso do gás natural como combustível veicular tem se tornado uma alternativa atraente à gasolina e ao combustível diesel devido à sua queima limpa e baixo custo. A forma mais usual de emprego do gás natural é na forma comprimida (GNC); entretanto, devido à alta pressão requerida (da ordem de 20 MPa), pesados recipientes de armazenamento cilíndricos de aço inoxidável são requeridos. Uma opção que tem se mostrado promissora é a utilização do gás natural na forma adsorvida (GNA), em que o cilindro de armazenamento é preenchido com um adsorvente, o que torna possível (a depender das características do adsorvente, é claro) reduzir em mais de 5 vezes a pressão necessária para que quantidades idênticas do gás sejam armazenadas. Os carvões ativados têm apresentados bons resultados como adsorvente para esse fim (CASCO; MARTÍNEZ-ESCANDELL; GADEA-RAMOS; *et al.*, 2015; PRAUCHNER; SAPAG; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2016). Além de reduzir os riscos e permitir um processo de carga menos complicado, a baixa pressão permite o uso de recipientes mais leves e com formato viável, de modo que espaços residuais de um automóvel podem ser utilizados (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2008). Para otimizar a capacidade de armazenamento, o adsorvente deve ter uma distribuição estreita de poro, entre 0,8 e 1,1 nm, largura em que ocorre a máxima densidade de empacotamento de moléculas de metano, além de uma densidade aparente apropriada para obter o máximo valor armazenado por volume de adsorvente (CASCO; MARTÍNEZ-ESCANDELL; KANEKO; *et al.*, 2015).

O hidrogênio também é um combustível promissor para o futuro. Entretanto, além dos desafios de desenvolvimento de células combustíveis efetivas ou métodos econômicos de produção de H<sub>2</sub>, o armazenamento também desempenha um papel

importante, sendo necessário o desenvolvimento de recipientes seguros, baratos e compactos. Muitos metais, ligas e compostos intermetálicos podem adsorver de maneira reversível grandes quantidades de H<sub>2</sub>; no entanto, nenhum deles é efetivo para dispositivos de armazenamento móvel. Alguns anos atrás, foi proposta uma relação linear entre a área de superfície BET e a capacidade de adsorção de hidrogênio a 77 K e 0,1 MPa (VASILIEV *et al.*, 2007). Infelizmente, até hoje não há um método confiável para prever a capacidade de adsorção de H<sub>2</sub> em carvões ativados (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

### **3.6.4 Demais aplicações**

Nas indústrias de alimentos e bebidas, o carvão ativado é muito utilizado no controle ou remoção de substâncias que conferem cor, odor e sabor (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Na indústria farmacêutica, é utilizado na remoção de impurezas, atuando no controle de qualidade (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006), enquanto na mineração tem sido empregado na recuperação de ouro a partir de licores lixiviados (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

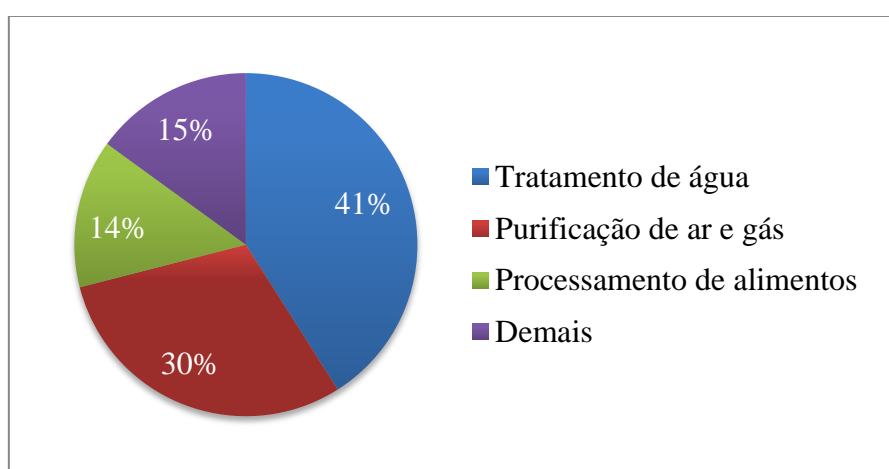
O carvão ativado é um adsorvente eficaz para a remoção de radionuclídeos da fase gasosa. Há vários anos, os filtros GAC têm sido empregados na remoção de isótopos radioativos como o criptônio e o xenônio dos efluentes gasosos das centrais nucleares (ÇEÇEN, 2014). A adsorção de metais pesados por carvão ativado também tem sido amplamente estudada com o intuito de reduzir o impacto negativo desses metais comumente presentes em efluentes da mineração, beneficiamento de minérios, indústrias petroquímicas, entre outros (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

### **3.7 Mercado**

Há uma forte tendência de expansão do mercado de carvão ativado nos próximos anos, fruto de sua versatilidade de usos nos tratamentos de água e ar e da preocupação crescente com o meio ambiente por parte dos governos e empresas. O mercado de carvão ativado no mundo foi avaliado, em 2015, com cifras superiores a 3 bilhões de dólares e uma demanda de 1,68 milhão de toneladas, segundo a Grand View Researc (2016). A previsão é que o mercado atinja 10,15 bilhões de dólares até final de 2024,

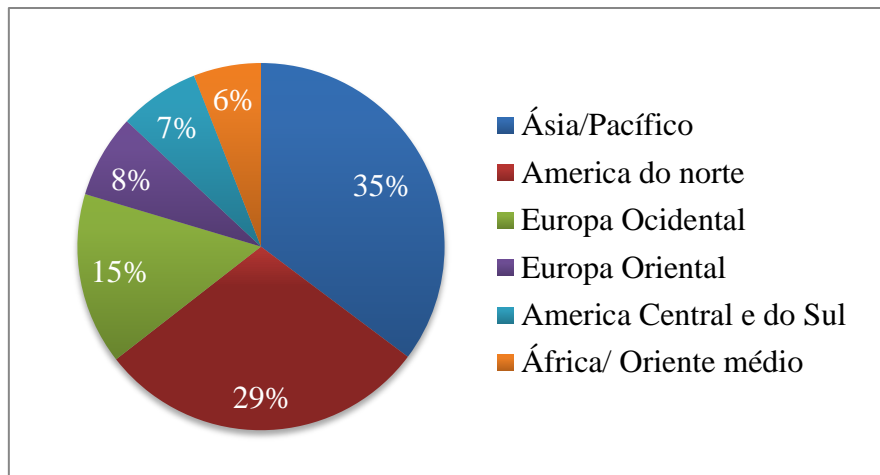
crecendo a uma taxa composta anual de 13,3%, com uma demanda de 5,09 milhões de toneladas (GRAND VIEW RESEARCH, 2016).

Mundialmente, o tratamento de água responde por 41% do consumo total e continua sendo a maior aplicação do carvão ativado (**Figura 3**). A purificação de ar e gás foi responsável por 30% do total, seguida por aplicações de processamento de alimentos em 14% (IHS MARKIT, 2017). O segmento de carvão ativado pulverizado teve participação majoritária em relação às demais formas do produto e foi responsável por mais de 46% da demanda total em 2016, seguido pelo carvão granular com 35% (VARIANT MARKET RESEARCH, 2016).



**Figura 3- Principais aplicações de carvão ativado no mundo. Fonte: Adaptado de IHS MARKIT (2017).**

A Ásia-Pacífico foi o mercado regional líder em consumo de carvão ativado no mundo (**Figura 4**), com uma demanda superior a 35%, em 2015, sendo Japão, China e Índia os países que mais contribuíram para esse cenário. A rápida industrialização, a urbanização e os subsídios governamentais para proteger o meio ambiente são alguns dos principais fatores esperados para auxiliar o crescimento regional (GRAND VIEW RESEARCH, 2016).



**Figura 4- Principais países consumidores de carvão ativado. Fonte: Adaptado de IHS MARKIT (2017).**

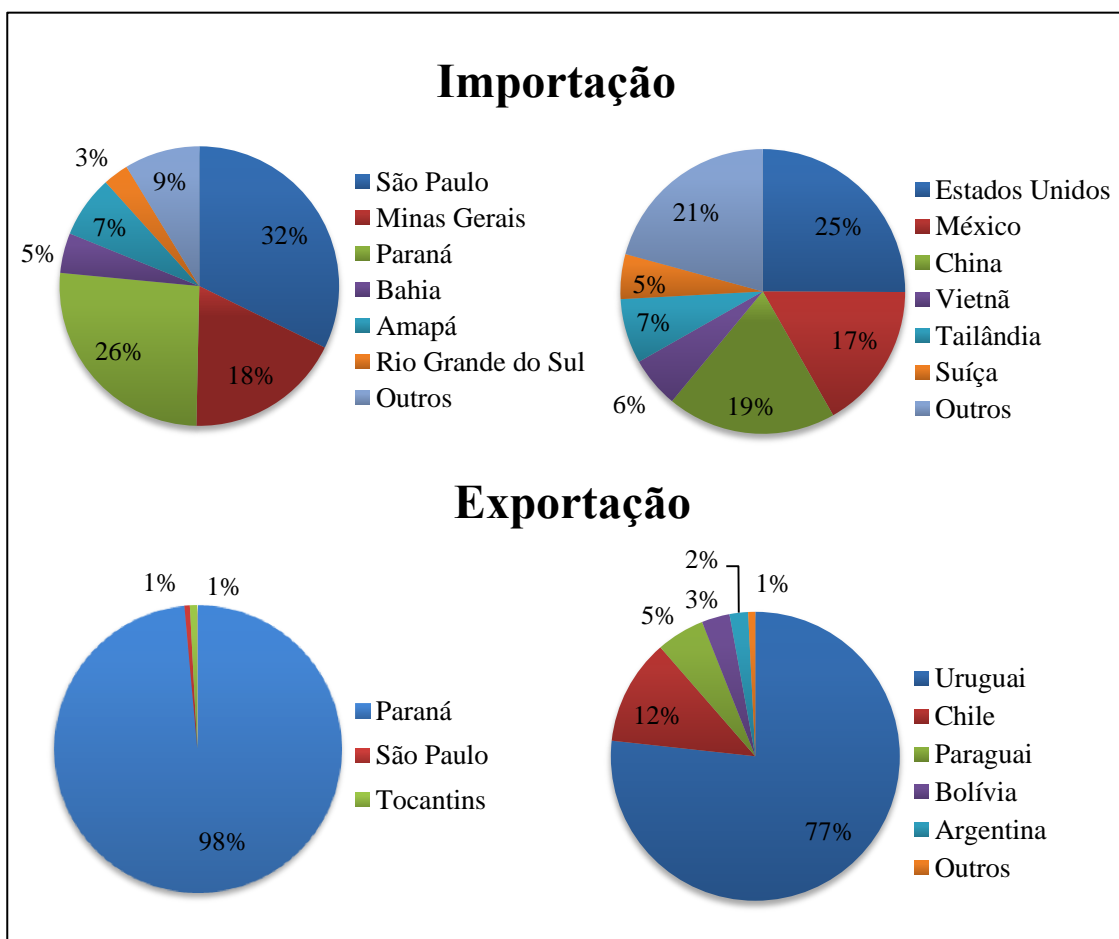
Como a maior produtora de carvão ativado do mundo, a China apresentou em 2015 capacidade produtiva e produção de 900 e 628 mil toneladas, respectivamente. O setor de tratamento de água e a indústria de alimentos e bebidas foram os dois principais campos de aplicação do carvão ativado na China, compondo em conjunto 60,2% da demanda total em 2015. Além de satisfazer a demanda doméstica, cerca de 1/3 da produção de carvão ativado na China é exportado. O país exportou 251 mil toneladas de carvão ativado, incluindo 58 mil toneladas de carvão ativado a base de madeira, principalmente para o Japão, Peru e Indonésia e 193 mil toneladas de carvões ativados de outros precursores, principalmente para o Japão, Coreia do Sul e Bélgica (RESEARCH IN CHINA, 2016).

Os principais fabricantes globais de carvão ativado incluem os americanos Calgon, Cabot e Meadwestvaco, os japoneses Kuraray e Osaka Gas, a francesa CECA e os chineses Fujian Yuanli Active Carbon, Datong Coal Mining Jinding Activated Carbon e Shanxi Xinhua Chemical. A Calgon é a maior produtora de carvão ativado do mundo, com 21,2% de participação no mercado global. A Fujian Yuanli Active Carbon é o maior fabricante de carvão ativado a base de madeira da China, apreendendo cerca de 21,7% do mercado chinês, enquanto a Datong Coal Mining Jinding Activated Carbon é a maior produtora de carvão ativado a base de carvão mineral do país, ocupando 16,7% do segmento na China (RESEARCH IN CHINA, 2016).

Na América Latina, o Brasil é considerado um mercado emergente na produção de carvão ativado. Entretanto, ainda apresenta uma produção pequena e limitada, e na

maioria das vezes com baixa qualidade, quando se leva em conta sua necessidade, o que é percebido pelo expressivo número de importações do produto no país.

A balança comercial referente ao carvão ativado apresentou saldo negativo de US\$ 15.044.476,00 em 2015. O Brasil importou 5.697,5 toneladas de carvão ativado em 2015, principalmente dos Estados Unidos (25%), China (19%) e México (17%) (**Figura 5**). Os principais estados importadores foram São Paulo (32%), Paraná (26%) e Minas Gerais (18%) (MDIC, 2016). Em relação às exportações, o Brasil exportou apenas 1.751,3 toneladas, sendo que o estado do Paraná sozinho foi responsável por 98 % desse valor. Os principais países que importaram carvão ativado do Brasil foram o Uruguai (77%), Chile (12%), Paraguai (5%), Bolívia (3%) e Argentina (2%) (MDIC, 2016).



**Figura 5- Principais estados e países que participaram das importações e exportações brasileiras de carvão ativado em 2015. Fonte: Adaptado de MDIC (2016).**

### **3.8 Empresas produtoras de carvão ativado no Brasil**

A TOBASA, localizada no estado do Tocantins, é uma companhia associada a um fundo ecológico internacional de investimento e fabrica o carvão ativado a partir do endocarpo do coco de babaçu.

A Bonechar ocupa uma posição de destaque em nível nacional e mundial na produção de carvão ativado de origem animal. Localizada na cidade de Maringá no Paraná, utiliza como matéria-prima ossos exclusivamente de origem bovina na produção do carvão de osso, também conhecido como Negro Animal.

As Indústrias Químicas Carbomafra iniciaram sua produção de carvão ativado em 1945, na cidade de Mafra, Santa Catarina, e inauguraram, em 1973, a unidade industrial de Curitiba, no Paraná. Com matéria prima de origem vegetal e ativação física a empresa atende todo o território nacional, América Latina e outros continentes.

Outras empresas produtoras de carvão ativado no Brasil são Bahiacarbon Agro Industrial e CarbonMar na Bahia, Carbonado em São Paulo, Brascarbo, Guaramex, Madearbo e FBC Fábrica Brasileira de Catalisadores no Paraná. As multinacionais Calgon e Cabot possuem presença significativa no mercado de carvão ativado brasileiro.

As empresas utilizam diferentes tipos de fornos para produção do carvão ativado, sendo os mais comumente utilizados os fornos rotativos, fornos “multiple-hearth” e, em menor escala, fornos de leito fluidizado (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Uma breve descrição destes três principais tipos é apresentada no **Anexo 1**.

### **3.9 Processo de adsorção**

Quando o adsorvente (carvão ativado) e o adsorvato (substância a ser adsorvida) são colocados em um mesmo meio, o adsorvato é transportado para a superfície de carbono pelos mecanismos de transporte de solução em massa, difusão externa e difusão interna. Após o transporte do adsorvato para um sítio disponível, ocorre a adsorção. Após um período de contato suficientemente longo, as taxas de adsorção e dessorção de um adsorvato se igualam. Em outras palavras, um equilíbrio é estabelecido entre o adsorvente e o adsorvato e a adsorção máxima é atingida. Se a capacidade de adsorção é

representada graficamente contra a concentração de equilíbrio (para líquidos) ou pressão de equilíbrio (para gases) do adsorvato a uma temperatura constante, a curva obtida é conhecida como uma isoterma. Assim, uma isoterma representa simplesmente a distribuição de um material entre a fase sólida (carvão ativado neste caso) e a fase líquida ou gasosa numa dada condição de equilíbrio (ÇEÇEN, 2014).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). A adsorção física é reversível, inespecífica e decorre da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Neste tipo de adsorção não ocorre formação ou quebra de ligações; logo, a natureza química do adsorvato não é alterada e existe a possibilidade de formação de multicamadas. Diferentemente, a quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando essencialmente em uma nova ligação química e, portanto, mais forte que a fisissorção. A adsorção química é altamente específica e localizada, de forma que a adsorção ocorre apenas nos sítios ativos, formando uma monocamada. Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção é, em geral, inferior a  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$ , ou seja, da ordem do processo de condensação/vaporização. Na adsorção química, a energia envolvida tem magnitude comparável a uma ligação química, normalmente acima de  $20 \text{ kcal mol}^{-1}$  (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

As velocidades de adsorção não são bons critérios para distinguir os tipos de adsorção (químicas e físicas). A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada. A adsorção física é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Uma vez que a adsorção é o acúmulo de moléculas na superfície de um adsorvente, a massa adsorvida é fortemente associada à área de superfície. Esta suposição é verdadeira, mas incompleta, uma vez que a área de superfície é apenas um dos critérios que determina a adsorção. É aconselhável usar o conceito "área de superfície" com cautela, ou referir-se à área de superfície aparente ou equivalente, tendo em vista que as quantidades adsorvidas podem não estar proporcionalmente relacionadas à superfície. Os valores obtidos para área de superfície na aplicação de

qualquer um das equações convencionais correspondem não apenas às paredes dos poros, como também ao volume de líquido contido entre as paredes de poros estreitos (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016). Além disso, a área superficial disponível não é uma entidade fixa, mas que se altera de acordo com o adsorvato (ÇEÇEN, 2014).

### **3.10 Caracterização das propriedades adsorptivas e físicas**

A aplicação do carvão ativado em muitos processos industriais requer um conhecimento preciso das propriedades físicas e adsorptivas. A maioria dos métodos de teste foram desenvolvidos e aprovados pelas organizações: *American Society for Testing Materials* (ASTM), *American Water Works Association* (AWWA), *International Organization for Standardization* (ISO) ou *Deutsches Institut für Normung e. V.* (DIN). Em muitas indústrias, os ensaios são ligeiramente modificados, mas apenas em partes não essenciais (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Os testes relevantes estão resumidos na **Tabela 3** e as principais propriedades de alguns carvões ativados comerciais estão dispostas na **Tabela 4**.

**Tabela 3- Principais testes realizados para caracterização das propriedades físicas e adsorptivas de carvões ativados (ÇEÇEN, 2014; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006)**

Propriedades	Método	Comentários
Densidade aparente	ASTM D2854-09	Densidade aparente é definida como a massa de uma unidade de volume de amostra, incluindo o sistema de poros, enquanto a densidade bulk incluiu tanto o sistema de poros quanto os espaços vazios entre as partículas. É útil na estimativa do volume de empacotamento. Em pó: 0,25-0,75 g.cm-3. Granulares: 0,40-0,50 g.cm-3.
Tamanho de partícula	ASTM D5158-98 ASTM D2862-10	A taxa de adsorção de carvão ativado inversamente proporcional ao tamanho da partícula.
Teor de umidade	ASTM D2867-09	É determinada de maneira convencional por pesagem antes e depois de aquecimento a 100 ° C.
Teor de cinzas	ASTM 2866-11	Consiste no resíduo após ignição sob condições específicas. O teor varia com o tipo de precursor: carbonos de casca de coco contêm 1-3% em massa de cinzas, enquanto que os carbonos à base de carvão mineral têm 6-20% em massa. As cinzas são compostas principalmente por sílica, alumina, ferro, metais alcalinos e alcalino-terrosos e podem afetar significativamente a adsorção.
Material volátil	ASTM D5832-98	Material não-carbônico removido na forma de produtos gasosos voláteis por aquecimento em condições específicas.
Temperatura de ignição	ASTM D3466-06	Deve ser suficientemente elevada para evitar a oxidação excessiva do carbono durante a adsorção em fase gasosa, em processos que envolvem altas temperaturas.
Valor de pH	ASTM D3838-05 ASTM D6851-02	Leva em consideração que carvões ativados transportam grupos inorgânicos e de superfície que podem alterar o pH dos líquidos aos quais são adicionados.
Teor solúvel em água	ASTM D5029-98	Dá uma estimativa da pureza em relação a substâncias extraíveis com água.
Atividade do tetracloreto de carbono	ASTM D3467-04	Usada como uma indicação do nível de ativação do carvão ativado. A atividade é definida como a razão (em percentagem) da massa de tetracloreto de carbono adsorvido por uma amostra de carvão ativado e a massa da amostra quando o carvão é saturado com CCl <sub>4</sub> .
Adsorção de benzeno	-	É um teste usado principalmente para carvões ativados granulares. Fornece informações relevantes sobre a capacidade de adsorção em fase gasosa.
Adsorção de iodo	ASTM D4607-94 AWWA B600-78	É um ensaio simples e rápido, que dá uma indicação da área de superfície interna do carbono. Em muitos carvões ativados, o número de iodo (expresso em miligramas de iodo por grama de carbono) está próximo da área de superfície Brunauer-Emmett-Teller (BET).
Adsorção de azul de metileno	-	Fornece uma indicação da capacidade de adsorção para moléculas maiores, com dimensões semelhantes ao azul de metileno. É definido como o número de mililitros de solução de azul de metileno padrão descolorada por 0,1 g de carvão ativado (base seca).
Adsorção de fenol	ASTM D1738B e AWWA B600-66	Mede a adsorção de fenol em percentagem em massa. Utilizado quando é necessário reduzir a concentração original de 10 mg.L <sup>-1</sup> para 1 mg.L <sup>-1</sup> de fenol.
Descoloração do Melão	-	É um teste especificamente dirigido para o uso de carvão ativado em indústrias de açúcar e glicose, e que abrange predominantemente a faixa de tamanho de poro médio
Adsorção de butano	ASTM D5742-95	Fornece indicações sobre a aplicabilidade na recuperação de solvente e outras aplicações em fase gasosa. A capacidade de adsorção e dessorção é medida em um número específico de ciclos.
Adsorção de Fenazona	-	Teste utilizado para estimar a capacidade de adsorção do carvão ativado para fins farmacêuticos.

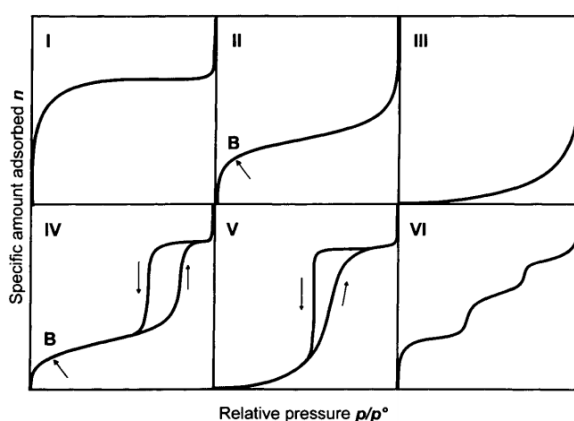
**Tabela 4-Propriedade de carvões ativados comerciais aplicados em fase líquida (ÇEÇEN, 2014)**

Propriedades	MD3545W B (Pó)	RES- KARB JCL-1240	NORIT PK1-3	AQUASOR B	NORIT RO 0,8	NORIT HYDROD ARCO 3000	CALGON FILTRASO RB 400
Tipo	Madeira (PAC)	Carvão Mineral (GAC)	Ativado com vapor	Carvão Mineral (GAC)	Extrudado ativado com vapor	Lignito (GAC)	Carvão betuminoso, hulha (GAC)
Aplicação	Tratamento de água residual	Descoloração (Indústria farmacêutica ou alimentícia)	Purificação de bebidas alcoólicas	Tratamento água potável	Purificação de alimentos e química fina	Remoção de poluentes pequenos e grandes da água	Remoção de moléculas orgânicas dissolvidas na água
Densidade aparente (g cm <sup>-3</sup> )	-	0,47	0,29	0,5	-	0,38	0,54
Densidade bulk (g cm <sup>-3</sup> )	0,29-0,39	0,41	-	-	0,38	-	-
Tamanho efetivo (mm)	-	-	1,2	0,4-1,8	0,8 (diâmetro)	0,7-0,9	0,55-0,75
Diâmetro médio (µm)	19,71	-	-	-	-	-	-
Coefficiente de uniformidade (máx)	-	-	1,8	1,2-1,7	-	2,1	1,9 (máx)
Umidade (% em massa)	5 (máx)	8	2	2	2	8	2 (máx)
Índice de abrasão	-	-	-	-	-	70	75 (min)
Cinzas (% em massa)	6 (máx)	0,01	8	-	6	-	-
pH do extrato aquoso	-	6	alcalino	8	alcalino	4,5	-
BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	882	1070	875	950	900	-	-
Índice de iodo (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	900	1000+	700	900	1050	500	1000
Adsorção de azul de metileno (g 100g <sup>-1</sup> )	-	-	11	20	21	-	-
Atividade do tetracloreto de carbono (%)	-	65	-	-	-	-	-
Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	-	1,04	-	0,88	1	-	-
Volume de microporo (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,34	1,04	-	0,88	1	-	-

### 3.11 Adsorção gasosa

A adsorção gasosa é uma das principais técnicas para avaliar as propriedades texturais de sólidos, como volume de poros, área de superfície específica e distribuição de tamanho de poros. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado em temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás  $n$  adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão de equilíbrio do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume  $V_a$  em condição padrão de temperatura e pressão (25 °C e 760 torr), enquanto a pressão é expressa pela pressão relativa  $p/p_0$ , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de saturação do gás na temperatura utilizada. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje; porém, todas são variações de seis tipos principais. A **Figura 6** mostra os seis tipos de isotermas.



**Figura 6-** Os seis tipos de isotermas de adsorção. Fonte: ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos, onde se observa um ramo quase vertical na primeira região da curva. Isto se deve à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å, devido ao efeito da sobreposição dos potenciais de adsorção das paredes vizinhas dos poros (RODRÍGUEZ-REINOSO; LINARES-SOLANO, 1989). Após o preenchimento dos microporos, que acontece em ordem crescente de tamanho, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa. A curva, portanto, mostra uma região com adsorção quase constante, que volta a crescer quando o fenômeno de condensação começa a ocorrer (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

A isoterma do tipo II, originada a partir da adsorção em um sólido não poroso, mostra um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida para valores baixos de pressão relativa, que se torna mais lento para valores intermediários de  $p/p_0$ . Este comportamento se deve à forte interação das primeiras moléculas de gás com os sítios mais ativos do sólido. Após o preenchimento desses sítios, o gás passa a interagir com os de mais baixa energia, indicado pela menor inclinação da região central da isoterma. Na região final da curva ocorre um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida em função da pressão relativa, que se deve ao início da formação de multicamadas e posterior condensação (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A isoterma do tipo VI é associada a materiais com superfícies uniformes e não porosas. Os tipos III, V e VI são relativamente raras (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Para os tipos IV e V, as isotermas de dessorção não sobrepõem completamente as de adsorção. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. A ausência de histerese não significa a ausência de mesoporos, uma vez que alguns formatos de mesoporos podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Com o objetivo de se obter informações sobre as características porosas a partir da isoterma de adsorção, principalmente sobre a área de um sólido, vários métodos foram desenvolvidos com base em modelos empíricos e teóricos, sendo alguns deles descritos no **Anexo 2**.

### **3.12 Influência do pH na adsorção**

O pH afeta a adsorção na medida em que determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. Um índice importante que informa a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), que corresponde ao valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula. Para valores de pH superiores ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida, enquanto, para valores de pH inferiores ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions passa a ser favorecida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

### **3.13 Regeneração**

Após a saturação do carvão ativado, em alguns casos, é possível a sua regeneração, liberando a espécie adsorvida e tornando a matriz de carbono novamente disponível. A regeneração não é apenas importante do ponto de vista do restabelecimento da capacidade de adsorção do carbono, mas também porque, em muitos casos, a recuperação da espécie adsorvida é desejada. A adsorção física é um processo reversível, sendo possível a dessorção. Em contrapartida se a adsorção for do tipo química, a formação de uma ligação entre o carbono e o adsorvato torna o processo menos reversível, e mesmo se a dessorção for possível, as espécies dessorvidas serão diferentes das originalmente adsorvidas. Além disso, a adsorção (especialmente na fase líquida) é frequentemente acompanhada por precipitação de espécies que não podem ser removidas por simples dessorção. A regeneração baseia-se no princípio de que o carbono é um material estável que pode suportar alterações de temperatura e é resistente a meios ácidos e básicos (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A regeneração do carvão ativado é normalmente realizada nos tipos granulares. O processo não é economicamente viável para o carvão ativado em pó, devido às altas

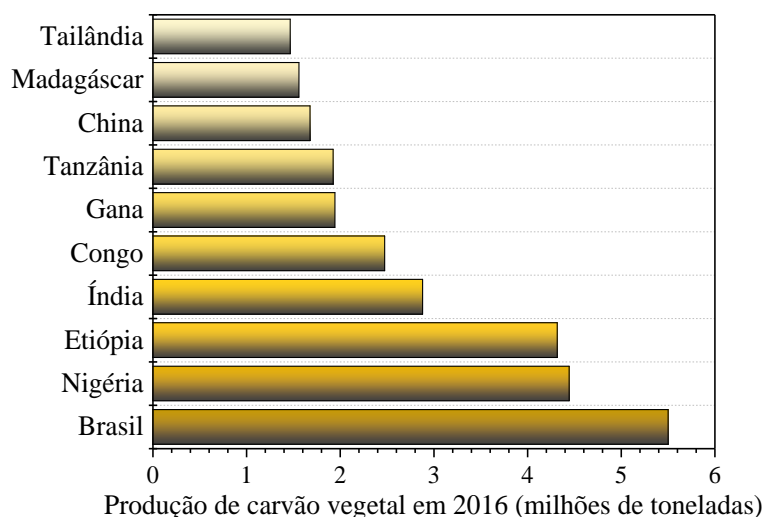
taxas de perdas. Dessa forma, os carvões pulverizados são normalmente descartados após o uso (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016).

O processo de regeneração mais comum é por meio da passagem de um fluxo de vapor superaquecido através do leito de carbono a uma temperatura inferior à utilizada durante a ativação. Quando são utilizadas as mesmas condições de ativação para dessorção e decomposição do material adsorvido, o processo é mais apropriadamente denominado reativação (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016).

Procedimentos de regeneração adicionais incluem: dessorção por gases inertes quentes, dessorção sob vácuo e a utilização de solventes líquidos convencionais. O problema principal para este último é a dessorção lenta e difícil regeneração do solvente (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

### 3.14 Produção de carvão vegetal em forno container

O Brasil é o maior produtor de carvão vegetal do mundo (**Figura 7**), sendo que 82,1% da produção brasileira está localizada no estado de Minas Gerais (AMS, 2014). A produção de carvão vegetal é destinada principalmente à indústria de ferro-gusa e aço, responsável pelo consumo de 82,2% de todo carvão produzido no Brasil (EPE/MME, 2015). Isso ocorre porque o carvão vegetal é capaz de substituir o coque mineral usado como termo redutor pelas siderúrgicas.

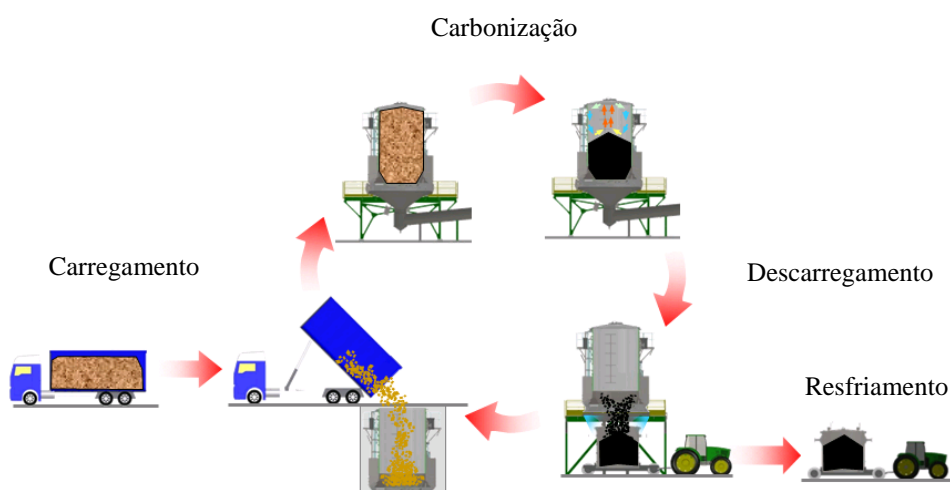


**Figura 7- Dez maiores produtores de carvão vegetal do mundo, em 2016. Fonte: Adaptado de FAOSTAT (2017).**

Apesar de seu intenso uso pelas siderúrgicas, as técnicas de produção utilizadas pela maioria das carvoarias brasileiras são ainda rudimentares e o controle do processo é empírico. A carbonização ocorre, geralmente, em fornos de alvenaria, que são de baixo custo e de fácil construção. Porém, suas paredes são más condutoras de calor, fazendo com que sejam gastos dias para o resfriamento do forno, diminuindo a produtividade. Além disso, o processo é bastante heterogêneo, de forma que, a cada fornada, os carvões apresentam qualidade variável e diferentes rendimentos gravimétricos. O ciclo total de carbonização nos fornos de alvenaria dura entre sete e doze dias, e os rendimentos de conversão de madeira em carvão são de 24-29% (CGEE/MDCI, 2015).

Embora, a maior parte da produção de carvão vegetal atual ainda seja realizada em fornos de alvenaria, a partir do ano 2000 diversas empresas associadas ou não à universidades se dedicaram ao desenvolvimento de tecnologias que pudessem viabilizar um processo automatizado, mecanizado e mais eficiente de carbonização. Seguindo esse raciocínio, a empresa Rima Industrial SA desenvolveu uma tecnologia para produção de carvão vegetal denominada Forno Container Rima (FCR), que consiste em fornos cilíndricos metálicos móveis de 40 m<sup>3</sup> sobre uma plataforma com exaustão forçada do gás da carbonização (VILELA, 2014)

O FCR, com tecnologia patenteada, está em operação na planta industrial da empresa em Buritizeiro, no Norte de Minas. A produção de carvão vegetal no FCR consiste em um processo semicontínuo, conforme representado na **Figura 8**.



**Figura 8- Representação esquemática do processo de produção de carvão vegetal no Forno Container Rima. Fonte: VILELA (2014).**

Cada ciclo se divide em 4 fases: carregamento, carbonização, descarregamento e resfriamento, sendo que o resfriamento ocorre fora do forno, em cilindros. Após o carregamento com toretes de madeira com 15-20% de umidade, o forno é deslocado para a plataforma de carbonização. A carbonização ocorre em um período de 4-5 horas. A entrada de oxigênio no interior do forno é regulada para controle das reações de pirólise. Todos os gases gerados são conduzidos pelo exaustor, através de uma tubulação até o incinerador. A carbonização é finalizada quando é atingido o rendimento gravimétrico de 35% em carvão. O carvão ainda quente é transferido para cilindros de resfriamento, permanecendo por 12 horas. O forno, então, é novamente carregado e se inicia um novo ciclo (VILELA, 2014).

## 4 METODOLOGIA

Nesta etapa serão apresentadas as técnicas de caracterização usadas nesta dissertação, bem como os processos de ativação, de forma a permitir ao leitor uma boa compreensão da parte experimental deste trabalho.

### 4.1 Caracterização da madeira utilizada na carbonização

Para a produção do carvão vegetal foi utilizada madeira de *Eucalyptus urograndis* provenientes de reflorestamento da empresa Rima Industrial SA. A madeira utilizada foi caracterizada quanto à densidade, teor de umidade, teor de extrativos, teor de lignina, teor de holocelulose e cinzas.

#### 4.1.1 Densidade da madeira

A determinação da densidade (massa seca por unidade de volume) da madeira foi realizada conforme a norma da ABNT NBR 11941. A amostra foi cortada na forma de discos originados da seção transversal dos troncos. Os discos foram secos a  $(105 \pm 2)$  °C em estufa até massa constante (diferença entre as pesagens inferior a 0,5 g). Em seguida, os discos foram submersos em água até atingir o ponto de saturação das fibras. Após a impregnação, o disco foi mergulhado em um recipiente com água previamente pesado sobre uma balança, evitando o toque na parede e no fundo do recipiente, de forma que a parte superior do disco facesse o nível de água. A massa do recipiente com água e com o disco foi anotada para o cálculo da densidade, segundo a **Equação 4**:

$$\text{Densidade (g cm}^{-1}\text{)} = \frac{m_3}{(m_2 - m_1)/\rho} \quad (4)$$

Onde:

$m_3$  é a massa da amostra seca em estufa a  $(105 \pm 2)$  °C, em gramas;

$m_2$  é a massa do recipiente com água e disco imersos, em gramas;

$m_1$  é a massa do recipiente com água, em gramas;

$\rho$  é a densidade da água ( $\text{g cm}^{-1}$ ).

A norma assume que o volume do disco equivale ao volume de água deslocada que, por sua vez, é igual à diferença de massa ( $m_2 - m_1$ ), considerando-se a densidade da

água como um grama por centímetro cúbico ( $1 \text{ g cm}^{-3}$ ). Tal suposição é utilizada pela norma desconsiderando a temperatura do experimento.

#### 4.1.2 Preparo da amostra de madeira para análise química

O preparo foi realizado conforme ABNT NBR 14660. A amostra foi moída em moinho de facas tipo Wiley e foi selecionada a fração retida entre as peneiras de 40 e 60 mesh (0,42 – 0,25 mm). A amostra foi mantida em ambiente com temperatura e umidade controlados por um período de 7 dias para estabilização e armazenada em frasco sem entrada de oxigênio e umidade do ar. Este preparo é recomendado pela norma para minimizar as mudanças do teor de umidade do material durante o manuseio subsequente e as operações de pesagem.

#### 4.1.3 Teor de umidade

O teor de umidade foi realizado segundo norma da ABNT NBR 14660. Em cadinhos previamente preparados, foram adicionados 2,0 g da amostra e mantidos em estufa a  $(105 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas ou até massa constante. O cálculo do teor de umidade foi realizado conforme **Equação 5**:

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{(M_i - C_v) - (M_s - C_v)}{(M_i - C_v)} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

$C_v$  é a massa do cadinho vazio e seco, em (g).

$M_i$  é a massa do cadinho com a amostra inicial, em (g).

$M_s$  é a massa final do cadinho com a amostra seca após a estufa, em (g).

#### 4.1.4 Teor de extrativos

Os extrativos da madeira consistem em materiais solúveis em solventes neutros, que devem ser removidos antes da determinação do teor de lignina. O teor de extrativos foi determinado segundo a norma da ABNT NBR 14660. Para tanto, a amostra foi submetida à extração em soxhlet com solução de etanol- tolueno (1:2) durante 6 horas e álcool por 4 horas. Em seguida, a amostra foi mantida em água destilada fervente por 1

hora, filtrada à vácuo, lavada novamente com água destilada fervente e secada a  $(105 \pm 3)$  °C em estufa. A mistura etanol-tolueno extrai ceras, elementos graxos, algumas resinas e gomas da madeira, enquanto a água fervente é utilizada para extração de taninos, gomas, açúcares, amidos e materiais corantes. O teor de extrativos totais em porcentagem é determinado pela **Equação 6**:

$$\text{Extrativos (\%)} = \frac{(M_s - C_v) - (M_f - C_v)}{(M_s - C_v)} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

$C_v$  é a massa do cadinho vazio e seco, em (g).

$M_s$  é a massa do cadinho mais a massa da amostra inicial seca, em (g).

$M_f$  é a massa final do cadinho mais a massa da amostra após extração, seca em estufa a 105°C, em (g).

#### 4.1.5 Teor de lignina

A madeira normalmente contém cerca de 20-30% de lignina e sua principal função é conferir rigidez à estrutura vegetal. A determinação do teor de lignina foi realizada segundo norma da ABNT NBR 7989, empregando o método de hidrólise e solubilização da celulose e poliose em ácido sulfúrico. Para tanto, 15 mL de solução de ácido sulfúrico 72% são adicionados em pequenas porções a uma amostra de 5 g de madeira livre de extrativos, homogeneizando e macerando com bastão de vidro para dispersão do material. O sistema é mantido em banho a temperatura de  $(20 \pm 1)$  °C por 2 horas, sendo agitado frequentemente. Em seguida, o ácido sulfúrico é diluído até a concentração de 3%, adicionando-se 1000 mL de água e o conteúdo é fervido por 4 horas, mantendo o volume constante com adição de água quente. A lignina insolúvel é decantada e a solução sobrenadante é separada para determinação da lignina solúvel. Posteriormente, o material insolúvel é separado, lavado com água até a neutralização, seco e pesado.

Nas condições específicas do método a lignina sofre reações de condensação e é determinada gravimetricamente a partir do resíduo insolúvel. Como uma pequena parte da lignina pode se solubilizar no ácido sulfúrico, após a filtragem da porção insolúvel da lignina, a porção solúvel é determinada na solução, por método espectrofotométrico

baseado na absorção de radiação ultravioleta. O teor de lignina total foi determinado por meio da soma dos percentuais solúvel e insolúvel.

#### **4.1.6 Teor de cinzas**

O teor de cinzas fornece uma estimativa da matéria inorgânica total presente na amostra. A determinação do teor de cinzas foi realizada segundo a norma da ABNT NBR 13999. A amostra foi adicionada a um cadinho previamente limpo, seco e pesado e submetida a aquecimento a 525 °C na mufla, por no mínimo 3 horas, até massa constante.

#### **4.1.7 Teor de holocelulose**

Holocelulose é o termo aplicado para designar a celulose, conjuntamente com os demais polissacarídeos da madeira, sendo os polissacarídeos não celulósicos chamados de hemicelulose. A holocelulose foi calculada pela subtração do teor de lignina, cinzas e extrativos da massa total da madeira seca.

### **4.2 Carbonização**

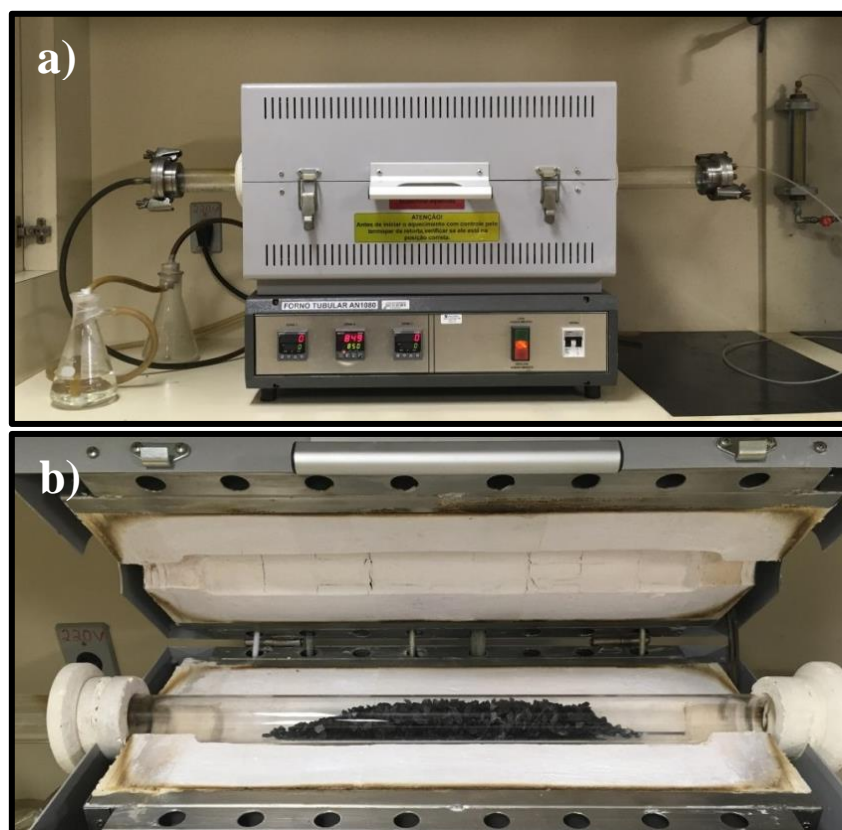
Toletes de eucalipto de reflorestamento de 40-50 cm foram carbonizados no Forno Container Rima, tecnologia patenteada pela empresa Rima Industrial SA, que permite a carbonização acelerada por exaustão de 10 a 15 toneladas de madeira com 20% de umidade em períodos de 4 a 5 horas, com temperaturas entre 300 e 450°C e rendimento gravimétrico em torno de 35%. Após carbonização e resfriamento, o carvão foi quebrado e peneirado, sendo selecionada para ativação a fração retida entre as peneiras de ¼ e 4 mesh. Essa fração foi escolhida por 3 motivos: i) a granulometria de 4 mesh é a maior granulometria encontrada no mercado de carvões ativados granulares; ii) os carvões granulares são mais fáceis de manusear durante processos produtivos industriais em relação aos carvões pulverizados, apresentando menor perda por dispersão durante o manuseio; iii) considerando que quanto maior a área superficial do carvão para ativação, maior será a interação entre o agente ativante e a matriz carbonosa, optou-se por trabalhar com o carvão granular, com menor área superficial em relação ao carvão pulverizado, visto que as condições de ativação identificadas para

maior granulometria também atenderiam a menor granulometria, sendo que o inverso não é verdadeiro.

### 4.3 Ativação

#### 4.3.1 Ativação física com CO<sub>2</sub>

Foram realizadas ativações do carvão de eucalipto, utilizando como gás ativador o CO<sub>2</sub>, em um forno elétrico tubular horizontal da marca Analógica, modelo AN1080 com retorta de quartzo (**Figura 9**), pertencente ao Laboratório de Produtos de Biomassa (Labiomass) do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. O forno possui carcaça metálica, isolamento térmico em fibra cerâmica, dois anéis refratários para acabamento das extremidades da câmara de aquecimento para proteção e apoio do tubo de quartzo e controle de temperatura tipo PID em três zonas independentes, o que garante baixo gradiente térmico longitudinal.



**Figura 9-** Forno Tubular Horizontal, Analógica, modelo AN1080 fechado (a) e aberto (b).

Amostras de 50 gramas (base úmida) foram ativadas em três temperaturas (750, 850 e 950 °C) por diferentes períodos de tempo (1, 3, 5 e 7 horas) com uma vazão de CO<sub>2</sub> igual a 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento igual a 10 °C min<sup>-1</sup>. As amostras ativadas com apenas 1 hora não apresentaram bons resultados iniciais e por isso foram descartadas. Também foram avaliadas as taxas de aquecimento iguais a 5, 10 e 50 °C min<sup>-1</sup> e a vazão de CO<sub>2</sub> de 200 e 1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. As condições de ativação avaliadas estão apresentadas na **Tabela 5**. As amostras foram identificadas pela temperatura, tempo e taxa de aquecimento, separadas por pontos, como, por exemplo, a amostra ativada a 850°C, por 3 horas nesta temperatura, com taxa de aquecimento igual a 10°C min<sup>-1</sup> e vazão de CO<sub>2</sub> igual a 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> foi identificada pelo código 850.3.10. Apenas quando a vazão é diferente de 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, a mesma também foi acrescentada no código, como no caso da amostra 850.3.10.1000, ativada com uma vazão de 1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

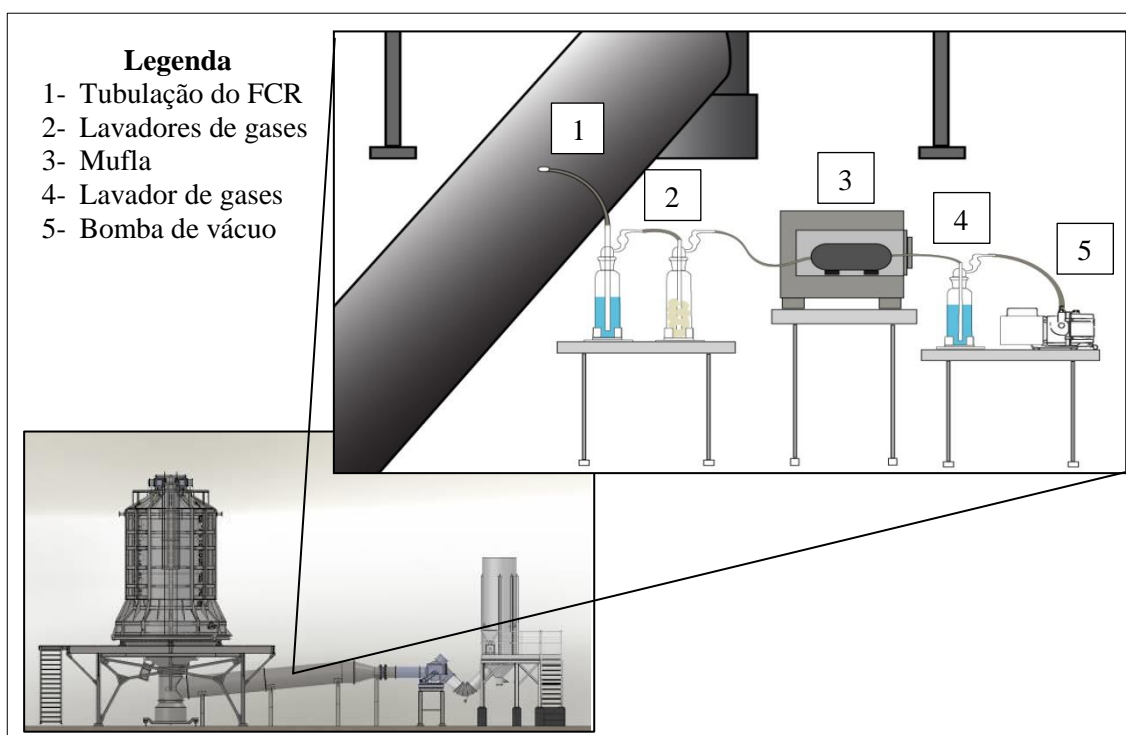
**Tabela 5- Condições de ativação com CO<sub>2</sub> puro utilizadas e respectivos códigos das amostras geradas**

Código da amostra	Temperatura (°C)	Tempo de ativação (h)	Taxa de aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )	Vazão de CO <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )
750.3.10	750	3	10	200
750.5.10	750	5	10	200
750.7.10	750	7	10	200
850.3.10	850	3	10	200
850.5.10	850	5	10	200
850.7.10	850	7	10	200
950.3.10	950	3	10	200
950.5.10	950	5	10	200
950.7.10	950	7	10	200
850.3.5	850	3	5	200
850.3.50	850	3	50	200
850.3.10.1000	850	3	10	1000

#### 4.3.2 Ativação utilizando o gás da carbonização

Foram realizadas ativações utilizando como agente ativador os gases provenientes da carbonização industrial da madeira no Forno Container Rima (FCR). Os gases produzidos durante a carbonização consistem em uma mistura gasosa com a seguinte composição média: CO<sub>2</sub> (10%), CO (13%), O<sub>2</sub> (3%), N<sub>2</sub> (73,4%), CH<sub>4</sub> (0,5%) e

H<sub>2</sub> (0,10%) (dados internos da Rima Industrial S/A). Amostras de aproximadamente 200 g (base úmida) de carvão vegetal foram ativadas em uma retorta de aço com 12 cm de diâmetro e 18 cm de comprimento, disposta no interior de uma mufla. Para captação do gás da carbonização, foi instalada uma sonda na tubulação do FCR. Antes de serem encaminhados para a retorta, os gases passavam por um lavador de gases com água e um filtro de algodão para limpeza. Na **Figura 6** é representado um esquema do processo de ativação a partir da tubulação do FCR até a bomba de vácuo que realizou a sucção dos gases.



**Figura 10- Esquema do processo de ativação utilizado (Elaborado pelo autor, 2018).**

As ativações com o gás da carbonização foram realizadas a 750, 800 e 850 °C, por períodos de tempo variando entre 1,5 e 3 h, com taxa de aquecimento igual a 10 °C min<sup>-1</sup>. Tendo em vista que a proporção média de CO<sub>2</sub> na composição do gás da carbonização é aproximadamente 10%, utilizou-se uma vazão de aproximadamente 2.000 mL cm<sup>-1</sup>, de forma que a vazão efetiva de CO<sub>2</sub> se aproxima dos 200 mL cm<sup>-1</sup> utilizados nos experimentos com CO<sub>2</sub> puro. Entretanto, há de se destacar que a vazão e a composição do gás da carbonização variam durante o processo.

#### 4.4 Caracterização do carvão ativado

As análises realizadas para caracterização físico-química das amostras de carvão ativado estão listadas na **Tabela 6**, juntamente com os parâmetros que foram avaliados. Também foi caracterizada uma amostra carvão ativado comercial (CAP-505-A da Pelegrini Carbon Comercio e Serviços Ltda) que atende as especificações da norma NBR 11834 para comparação. Para realização de todas as análises, com exceção da distribuição do tamanho de partícula e densidade de empacotamento, as amostras foram previamente moídas até granulometria abaixo de 0,044 mm (325 mesh), para atender a especificação da norma NBR 11834.

**Tabela 6- Análises realizadas para caracterização físico-química das amostras**

Análises	Norma	Parâmetro avaliado e/ou limites desejados
Rendimento	-	Perda de massa do processo.
Distribuição do tamanho de partícula e diâmetro médio efetivo	ASTM D2862	Redução do diâmetro e formação de finos durante o processo de ativação.
Densidade de empacotamento	NBR 12076	Massa por unidade de volume, incluindo tanto o sistema de poros quanto os espaços vazios entre as partículas.
Teor de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo	NBR 12077, ASTM D2866, ASTM D5832	Umidade: máx 8% (NBR 11834)
Número de iodo	NBR 12073	Mínimo: 600 mg g <sup>-1</sup>
Índice de fenol	NBR 12074	Máximo: 2,5 g L <sup>-1</sup>
Adsorção de azul de metileno	-	Quantidade do corante em mg adsorvida por grama de adsorvente
Adsorção gasosa	-	Área superficial BET e distribuição de tamanho de poros. Carvões comerciais: Área BET 500-2000 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Análise térmica	-	Estabilidade térmica
Espectroscopia na região do infravermelho	-	Presença de grupos funcionais
Ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> )	-	Condição quando a densidade de carga elétrica na superfície de um sólido é zero. Caráter ácido ou básico
Análise Elementar	-	%C, %H, %N
Fluorescência de Raios-X	-	Contaminantes inorgânicos

#### 4.4.1 Perda de massa

A perda de massa foi definida como a diferença de massa entre o carvão vegetal precursor,  $P_o$ , e o carvão ativado,  $P$ , dividido pela massa do carvão vegetal precursor, sendo ambos em base seca, conforme **Equação 7**:

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{P_o - P}{P_o} \times 100 \quad (7)$$

#### 4.4.2 Distribuição do tamanho de partícula e diâmetro médio efetivo

Para determinação do tamanho da partícula de carvão ativado e diâmetro médio efetivo após a ativação foi utilizada a norma ASTM D2862. A massa de carvão resultante do processo de ativação foi pesada, disposta no topo de um conjunto de peneiras e peneirada. O conteúdo retido em cada peneira foi transferido com o auxílio de um pincel e pesado (ASTM, 2010).

O diâmetro médio efetivo da partícula foi calculado usando o percentual retido em cada peneira de acordo com a **Equação 8**:

$$\text{Diâmetro médio efetivo (mm)} = \frac{\sum R \times N}{100} \quad (8)$$

Onde,

R é percentual retido na peneira;

N é abertura média referente a cada fração de peneiras (ASTM D2862), conforme apresentado na **Tabela 7**.

**Tabela 7- Fatores para cálculo do diâmetro efetivo da partícula (ASTM D2862)**

Fração (mesh)	Abertura média N (mm)
4	5,74
4x6	4,06
6x8	2,87
8x12	2,03
12x16	1,44

#### 4.4.3 Teor de umidade

O teor de umidade foi realizado em duplicata segundo a norma NBR 12077 (ABNT, 1991d). Uma amostra representativa (5,0 g) de carvão ativado é colocada em

uma placa de Petri com tampa, previamente seca em estufa por 30 min a  $(130 \pm 5)$  °C, e o conjunto tampado é pesado. A amostra é secada até massa constante (normalmente por 3 horas), em seguida, retirada da mufla, tampada e resfriada a temperatura ambiente em um dessecador. Por fim, a placa de Petri com a amostra é novamente pesada. A perda de massa é expressa como porcentagem da massa original.

#### **4.4.4 Teor de cinzas**

O teor de cinzas do carvão ativado, determinado segundo a ASTM D2866, é uma propriedade importante, pois em determinadas aplicações pode influenciar na capacidade de adsorção do mesmo. Para realização do método, um cadinho de porcelana é inicialmente colocado na mufla a 650 °C por 1 hora, resfriado no dessecador e pesado (ASTM, 2011). Uma amostra de carvão ativado sem umidade (seca a 130 °C por 3 horas) é pesada no cadinho previamente preparado e submetida a tratamento térmico por um período entre 3 a 16 horas na mufla, dependendo do tipo e tamanho, até que seja atingida massa constante. Após esse período o cadinho é resfriado a temperatura ambiente em um dessecador e é novamente pesado. O teor de cinzas é expresso como porcentagem da massa da amostra sem umidade. A análise foi realizada em duplicata.

#### **4.4.5 Conteúdo de material volátil**

O teste foi realizado em duplicata segundo a norma ASTM D5832 e determinou a porcentagem de produtos gasosos presente em carvões ativados novos e usados, excluindo a água (ASTM, 2003). O teor de material volátil é estabelecido a partir da perda de massa resultante do aquecimento sobre condições controladas. O método pode ser usado como uma medida relativa da extensão da carbonização e da extensão de carregamento de materiais voláteis no carvão ativado usado em aplicações de adsorção. Assim, combinado com outras informações o conteúdo de material volátil do carvão ativado pode ser útil na avaliação de seu desempenho. Para determinação do conteúdo de material volátil é necessário que o teor de água do material tenha sido estabelecido para que seu valor seja subtraído ao final. Para realização do método, um cadinho de porcelana é inicialmente colocado na mufla a 950 °C por 30 minutos, resfriado no dessecador e pesado. Uma amostra de 1 g de carvão ativado é disposta no cadinho previamente preparado, tampada e imediatamente pesada. O cadinho tampado é

colocado na mufla à  $(950 \pm 25)$  °C por  $(7 \pm 0,2)$  minutos. O cadinho então é removido da mufla, resfriado a temperatura ambiente em um dessecador e pesado. O conteúdo de material volátil é calculado segundo a **Equação 9**:

$$\text{Material volátil (\%)} = \frac{C-D}{(C-B)} \times 100 \quad (9)$$

Onde:

B é a massa do cadinho seco com tampa, g;

C é a massa do cadinho seco com tampa e amostra sem umidade g;

D é a massa do cadinho, tampa e amostra desvolatilizada, g;

#### **4.4.6 Carbono fixo**

A determinação do carbono fixo é realizada subtraindo da massa inicial (base úmida) as massas correspondentes a umidade, matéria volátil e cinzas.

#### **4.4.7 Fluorescência de Raios-X**

As amostras foram caracterizadas por espectrometria de Fluorescência de Raios-X em equipamento da Shimadzu, modelo Ray Ny EDX-800, operando na forma semiquantitativa com relação à composição de elementos inorgânicos. A análise foi realizada no Laboratório de Ensaio de Combustíveis da Universidade Federal de Minas Gerais (LEC/UFMG).

#### **4.4.8 Análise Elementar**

A análise elementar determina as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras. As análises foram realizadas em duplicata em um analisador elementar da marca Perkin-Elmer, modelo Series II – CHNS/O Analyzer 2400, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. O teor de oxigênio foi calculado por diferença, descontando os valores dos demais elementos e cinzas.

#### **4.4.9 Ponto de carga zero (pH PCZ)**

Segundo González *et al.*, há alguns anos era comum reportar o pH do carvão ativado seguindo o procedimento ASTM D3838-80; no entanto, o pH refere-se a uma

solução aquosa em vez do sólido. Por esta razão, o uso do Ponto de Carga Zero (PZC), para descrever a condição quando a densidade de carga elétrica na superfície de um sólido é zero, é mais adequado para o carvão ativado (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

A metodologia para determinação do ponto de carga zero baseou-se no descrito por Moreno-Castilla *et al.* (2000). Uma massa correspondente a 1,00 g de carvão ativado pulverizado e um volume de água isenta de CO<sub>2</sub>, igual a 20 mL, foram armazenados em um tubo de polipropileno e agitados em uma mesa agitadora da marca TECNAL (modelo TE-140), à temperatura ambiente, por dois dias. Posteriormente, o pH foi medido. Nesta metodologia, o carvão fica livre para inferir seu comportamento ácido ou básico, conferindo acidez ou basicidade para a água (MORENO-CASTILLA *et al.*, 2000).

#### **4.4.10 Espectroscopia na região do infravermelho**

A espectroscopia na região do infravermelho avalia a interação da radiação eletromagnética com a matéria para identificação dos principais grupos funcionais e se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula, chamados nesse caso de níveis vibracionais. A região denominada infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de ondas entre 14290 e 200 cm<sup>-1</sup>, sendo que a região de número de onda entre 4000-400 cm<sup>-1</sup> é a mais comumente utilizada pelos químicos orgânicos, denominada infravermelho médio (BARBOSA, 2007).

As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro ABB Bomem MB series, operando em modo de transmitância, sendo os espectros obtidos na faixa de 500 a 4000 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 64 varreduras. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas de KBr, as quais foram preparadas misturando-se pequena quantidade do material pulverizado ao KBr previamente seco, sendo a mistura novamente triturada. Depois de homogeneizada, a mistura foi prensada por 5 minutos em pastilhador. Antes da medida dos espectros das amostras, foi medido o espectro de infravermelho do KBr puro (ausência de amostra) e tomado como medida do branco.

#### 4.4.11 Densidade de empacotamento

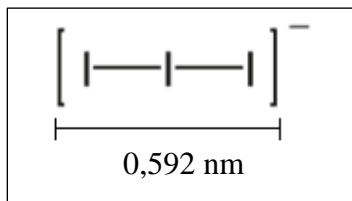
A norma NBR 12076 foi utilizada para determinação da densidade de empacotamento (*bulk density*) do carvão ativado que é calculada medindo a massa e o volume de empacotamento do carvão em uma proveta graduada de 100 mL (ABNT, 1991c). Para realização do ensaio, a amostra é previamente seca a  $(130 \pm 5)$  °C e adicionada à proveta. A amostra é compactada com contínuas e suaves batidas no fundo da proveta, até que não ocorra mais variação de volume. A análise foi realizada em duplicata. Existem outros métodos para determinação da densidade aparente que envolvem, por exemplo, a queda livre de uma fonte alimentadora vibratória (ASTM D2854), sendo que os valores obtidos pelos diferentes métodos podem variar.

#### 4.4.12 Adsorção gasosa

Determinou-se a isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> na temperatura de 77 K, em um analisador automático Quantachrome Autosorb-1. Antes das análises, as amostras foram degaseificadas a 300 °C por 12 horas. Posteriormente, foram calculados a área superficial pelo método BET e o volume de microporos pelo método DR usando o software Quantachrome ASi Qwin 2.0. O volume de mesoporos foi determinado pela subtração do volume de microporos DR do volume adsorvido na pressão relativa ( $p/p_0$ ) de 0,95 ( $V_{0,95}$ ). A distribuição de tamanho de poros (Pore Size Distribution - PSD) foi determinada a partir de isotermas de N<sub>2</sub> pelo método NLDFT para poros do tipo fenda (slit-shaped pores), comumente aplicado para caracterização do carvão ativado (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; PRAUCHNER; SAPAG; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2016).

#### 4.4.13 Número de iodo

O iodo em meio aquoso se encontra na forma de íon triiodeto (**Figura 11**). Como os íons triiodeto ( $I_3^-$ ) apresentam dimensões relativamente pequenas, o número de iodo se torna uma medida da microporosidade do carvão ativado e, muitas vezes, apresenta valores próximos da área BET, como reportado por Arriagada *et al.* (1994).



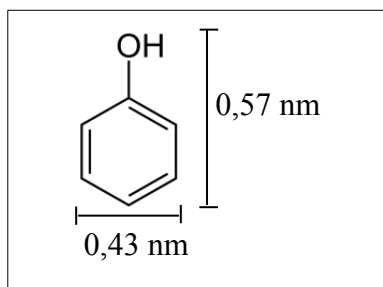
**Figura 11- Estrutura do íon triiodeto.**

De acordo com a norma NBR 12073, a quantidade de iodo adsorvida (em mg) por 1 g de carvão sob condições específicas é denominada número de iodo. A norma NBR 11834, que fixa as condições exigíveis para o fornecimento de carvão ativado pulverizado para o tratamento de água no abastecimento público, exige um número de iodo mínimo de  $600 \text{ mg g}^{-1}$ . Embora o número de iodo seja utilizado como um indicador relativo de porosidade, não necessariamente fornece uma medida da capacidade de adsorção de outras espécies (ABNT, 1991b).

Uma amostra seca de 1 g de carvão ativado foi transferida para um frasco de Erlenmeyer juntamente com 10 mL de ácido clorídrico 1:5. Após agitação, o frasco foi aquecido em chapa quente até permanecer por 30 segundos em ebulição e resfriado em temperatura ambiente. Posteriormente adicionou-se 100 mL da solução padrão de iodo ( $0,100 \pm 0,001$ ) mol L<sup>-1</sup>, o frasco foi fechado e agitado vigorosamente por 30 segundos. As soluções tratadas foram filtradas imediatamente após a agitação para separar o carvão ativado. O iodo remanescente no filtrado foi determinado por titulação com tiosulfato de sódio. A análise foi realizada em triplicata.

#### **4.4.14 Índice de fenol**

O fenol é uma molécula planar com um grupo hidroxila ligado ao anel benzênico (**Figura 12**) e representa um espectro de contaminantes aromáticos que são tóxicos mesmo em baixas concentrações. A adsorção de fenol a partir de soluções aquosas em carvões ativados ocorre predominantemente em poros que variam de 0,28 a 1,6 nm (KOWALCZYK et al., 2018). Para aplicação no tratamento de água, a NBR 11834 especifica um índice de fenol de no máximo  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ , o qual significa que para ter uma redução de 90% da concentração de 1 L de uma solução padrão de fenol 200 ppm devem ser necessários no máximo 2,5 g de carvão.



**Figura 12- Estrutura e dimensões da molécula de fenol.**

Para aplicação da norma NBR 12074, alíquotas de 200 mL da solução padrão de fenol de 200 ppm foram tratadas com diferentes massas do carvão ativado seco, em frascos fechados à temperatura ambiente, por 30 minutos sobre agitação constante. As soluções foram posteriormente filtradas e 150 mL de cada filtrado foi transferido para frascos de iodo de 500 mL. Em seguida, para determinação do fenol residual, foram adicionados 10 mL de ácido clorídrico aos filtrados e estes foram titulados com solução de brometo-bromato de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até o aparecimento de coloração levemente amarelada (ABNT, 1991a). A reação entre o bromato e brometo, em meio ácido, forma bromo segundo a **Equação 10**:



O bromo formado reage com o fenol até que todo fenol tenha sido consumido, segundo a **Equação 11**:



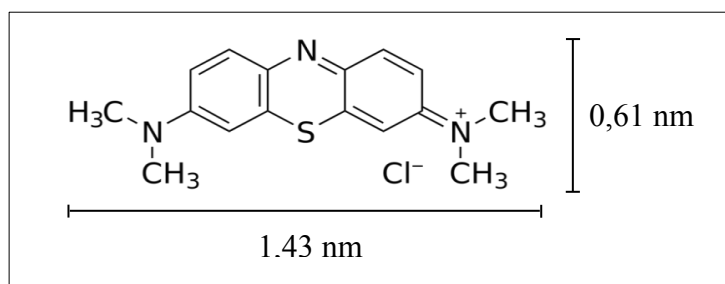
O excesso de bromo foi determinado iodometricamente por adição de um excesso de iodeto de potássio e titulação do iodo liberado com solução padrão de tiosulfato de sódio (**Equações 12, 13 e 14**).



As quantidades de fenol adsorvidas pelas diferentes massas do adsorvente foram usadas para construção de uma reta, a partir da qual a quantidade de carvão necessária para reduzir 90% da concentração da solução padrão de fenol foi calculada.

#### 4.4.15 Adsorção de azul de metileno

O azul de metileno é um composto aromático heterocíclico (**Figura 13**) de caráter catiônico. O índice de azul de metileno fornece uma indicação da capacidade de adsorção dos mesoporos e supermicroporos do carvão ativado, tendo em vista as dimensões moleculares do corante. Estima-se que o menor diâmetro de poro que a molécula de azul de metileno possa penetrar seja de 0,75 nm (7,5 Å), próximo da dimensão da profundidade molecular do azul metileno (6,1 Å) (PELEKANI; SNOEYINK, 2000).



**Figura 13- Estrutura e dimensões do corante azul de metileno.**

O índice de azul de metileno tem como definição a quantidade em miligramas do corante adsorvida por 1g de carvão ativado. Infelizmente, não existe um procedimento de teste padronizado na Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou no órgão estadunidense de normalização *American Society for Testing and Materials* (ASTM) que seja específico para carvão ativado. Alguns trabalhos utilizam a norma japonesa (*Japanese Industrial Standard*) JIS K 1474 (1991) (ZAGO, 2010), o método da *Chemviron Carbon Company* ou o *Test Methods for Activated Carbon* da *European Council of Chemical Manufacturers' Federations* (CEFIC, 1986).

No método proposto pela CEFIC, uma solução padrão de azul de metileno (1,2 g.L<sup>-1</sup>) é adicionada em pequenas quantidades a uma amostra de 0,1 g de carvão ativado até que não ocorra mais a descoloração da solução em um período de 5 minutos. De forma semelhante, a norma ASTM C 837 – 99 propõe um método para determinação do índice de azul de metileno para argilas, no qual a amostra, após sua acidificação, é titulada com uma solução padrão 0,01 mol L<sup>-1</sup> de azul de metileno até que não seja mais observada a descoloração da solução (ASTM, 1999). O método da CEFIC não especifica uma forma de determinar o momento da viragem. A coloração azul clara da solução é difícil de ser visualizada devido à presença do carvão ativado, o que torna a

solução turva e escura. Na norma ASTM C 837 – 99, o ponto final da titulação é indicado retirando uma gota e colocando-a na borda de um papel de filtro. A formação de um halo azul claro em torno da gota indica o ponto final. Segundo González-García (2018), esta norma também pode ser aplicada para carvões ativados (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

Nos trabalhos que dizem seguir a norma japonesa JIS K 1474, determinada massa de carvão ativado é colocada em contato com uma solução de azul de metileno de concentração conhecida sob agitação. Após certo período de tempo, o material é filtrado ou centrifugado e a absorvância é medida em um espectrofotômetro a 665 nm (JIS, 2014). A partir da comparação da absorvância obtida com uma curva analítica, é determinada a quantidade de corante adsorvida pelo material. Embora esses trabalhos citem a norma JIS K 1474, em vários deles as concentrações das soluções iniciais, as massas de carvão ativado, a razão adsorvente/adsorvato, formas de separação do carvão e períodos de tempo empregados para determinação do índice azul de metileno são diferentes. Tal fato impossibilita a comparação dos resultados, tendo em vista que esses parâmetros influenciam diretamente no índice obtido. Por exemplo, a concentração da solução de azul de metileno ou a massa de carvão ativado que resultam em diferentes forças motrizes, assim como o tempo de contato e a forma de separação do carvão (filtração ou centrifugação) irão influenciar significativamente no índice de azul de metileno a ser obtido.

De acordo com Baçaoui *et al.* (2001), a adsorção mínima de azul de metileno para carvões ativado usados no tratamento de água potável no Marrocos é de  $180 \text{ mg g}^{-1}$  (BAÇAOUUI *et al.*, 2001). Entretanto, o autor não informou a norma utilizada para determinação do índice de azul de metileno nesse país.

Tendo as dificuldades acima citadas em mente, no presente trabalho foram avaliados diferentes tempos de contato, diferentes concentrações iniciais da solução de azul de metileno e diferentes tipos de separação do carvão da solução, de forma a avaliar a influência de cada um destes parâmetros.

Para avaliar a influência da concentração da solução inicial de azul de metileno foi escolhida a amostra 850.7.10, devido a sua maior porosidade, tendo em vista que a concentração necessária para saturação de todos os sítios ativos das demais amostras com porosidades inferiores será menor do que para a amostra estudada. Para realização

do ensaio massas iguais a 0,1 g da amostra 850.7.10 foram colocadas em contato com soluções de azul de metileno de mesmo volume (100 mL) e de diferentes concentrações ( $C_o$ ) (250 a 500 mg L<sup>-1</sup>) por 24 horas, sob agitação (200 rpm). Posteriormente foi realizada a filtração para determinação da concentração residual ( $C_e$ ) por espectrofotometria e calculada a capacidade de adsorção  $q_e$  ou índice de azul de metileno, por meio da **Equação 15**.

$$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \quad (15)$$

Para avaliar a influência do tempo de contato com a solução de azul de metileno, nove amostras de carvão ativadas em diferentes condições foram colocadas em contato com 100 mL de uma solução de 300 mg L<sup>-1</sup> de azul de metileno sob agitação (200 rpm) por períodos iguais a 30 minutos, 1, 2, 3 e 7 dias. A massa de cada amostra foi escolhida após testes preliminares e correspondia à massa necessária para reduzir em aproximadamente 25% a concentração da solução inicial em um período de contato de 30 minutos, de forma que todas as amostras estivessem sujeitas à mesma forma motriz.

Também foi avaliada a influência do processo empregado para separação do carvão da solução. As amostras mantidas sob agitação (200 rpm) com a solução de azul de metileno por 7 dias foram separadas tanto por filtração com papel de filtro qualitativo quanto por centrifugação (10 minutos a 7000 rpm).

Para avaliar os processos de ativação das amostras a partir da adsorção do azul de metileno foi utilizado o tempo de contato de 30 minutos e a separação por centrifugação. O tempo de 30 minutos foi escolhido baseado na norma japonesa JIS K 1474. Os ensaios foram realizados em duplicata.

A quantidade residual de azul de metileno em todos os testes foi determinada por meio da leitura da absorbância a 665 nm em um espectrofotômetro da Beckman modelo DU640. Não foi realizado uso de tampão ou acidificante para controle de pH em nenhum teste.

#### **4.4.16 Análise térmica**

As análises TG-MS foram realizadas em uma termobalança NETZSCH modelo STA 449 F3. Para cada análise foram usados entre 10 e 20 mg de amostra, em

atmosfera dinâmica de argônio, com fluxo de  $20 \text{ mL min}^{-1}$ , faixa de temperatura de 25-900 °C e razão de aquecimento de  $5 \text{ °C min}^{-1}$ .

#### **4.4.17 Termodesorção Programada (TPD)**

A análise de TPD (de Temperature-Programmed Desorption) foi realizada em um Sistema automatizado para caracterização de materiais (Altamira Instruments, EUA) modelo AMI-90R, acoplado a um Espectrômetro de massas Dycor Dymaxion com faixa de 1-100 AMU. Anteriormente a análise, as amostras foram submetidas à remoção de umidade e outros compostos adsorvidos em procedimento semelhante ao descrito na Subseção 4.4.3, em estufa a  $(130 \pm 5) \text{ °C}$ . A análise foi conduzida sob um fluxo de  $10 \text{ ml min}^{-1}$  de gás argônio a uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ °C min}^{-1}$  de 200 a 950 °C.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Caracterização da madeira utilizada na carbonização

As principais características da madeira de eucalipto utilizada como precursor do carvão ativado estão apresentadas na **Tabela 8**. Os dados mostram que a madeira apresentou teor de lignina igual a 29,6%, pouco superior ao reportado por Danish (2018) para as madeiras de eucalipto, acácias, pinhão-manso e amendoeira (DANISH; AHMAD, 2018). A lignina foi identificada como o principal componente responsável pela microporosidade dos carvões ativados (SUHAS; CARROTT; RIBEIRO CARROTT, 2007). Isso acontece, porque a lignina é o componente da biomassa lignocelulósica mais resistente à degradação térmica devido ao seu tamanho, arranjo estrutural e alto grau de aromaticidade e teor de carbono (em torno de 63%) (HAYKIRI-ACMA *et al.*, 2010). Essas propriedades proporcionam uma menor perda de massa durante a pirólise (PEREIRA *et al.*, 2013, PROTÁSIO *et al.*, 2012) em relação à celulose e à hemicelulose. Segundo Raad *et al.* (2006), em um estudo em que foi realizada a carbonização da madeira de eucalipto a 450 °C, observou-se que as hemiceluloses contribuem em média com 10% do rendimento do carvão, enquanto a celulose e a lignina contribuem, respectivamente, com 20 e 70%. Sendo assim, o maior teor de lignina na madeira proporciona um maior rendimento em carbono (CASTRO *et al.*, 2015; PEREIRA *et al.*, 2012).

**Tabela 8- Principais características da madeira de eucalipto usada na carbonização**

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
Densidade (g cm <sup>-1</sup> )	0,430
Umidade (%)	10,7
Extrativos (%)	5,1
Lignina (%)	29,6
Cinzas (%)	0,3
Holocelulose (%)	65,0

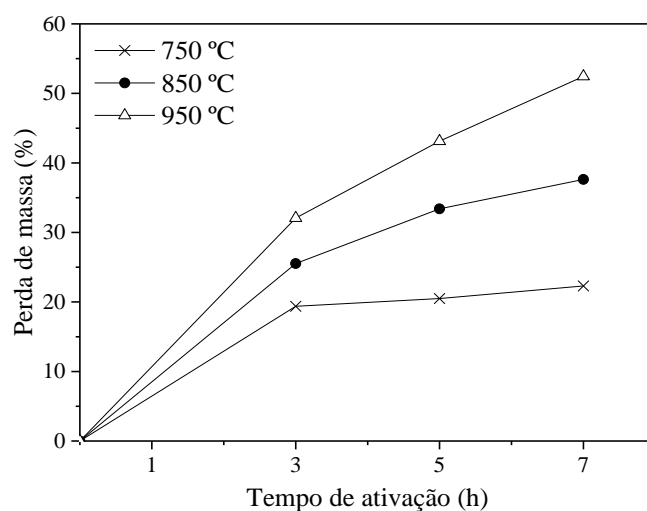
O teor de cinzas da madeira foi baixo, resultando em carvões ativados com baixos teores de cinzas, o que é uma característica desejável. Este resultado era esperado, uma vez que os materiais lignocelulósicos, como as madeiras moles e duras,

produzem carvões ativados com teores de cinzas mais baixos do que os precursores à base de carvão mineral (ÇEÇEN, 2014).

## 5.2 Caracterização dos carvões ativados com CO<sub>2</sub>

### 5.2.1 Perda de massa

Na **Figura 14** é apresentada a perda de massa em função do tempo de ativação para as temperaturas de 750, 850 e 950 °C, mantendo-se constantes a vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento (10 °C min<sup>-1</sup>). Observa-se que, quanto maior o tempo de ativação, maior a perda de massa, o que pode ser atribuído, principalmente, à gradual gaseificação da matriz carbonácea, com formação de monóxido de carbono.

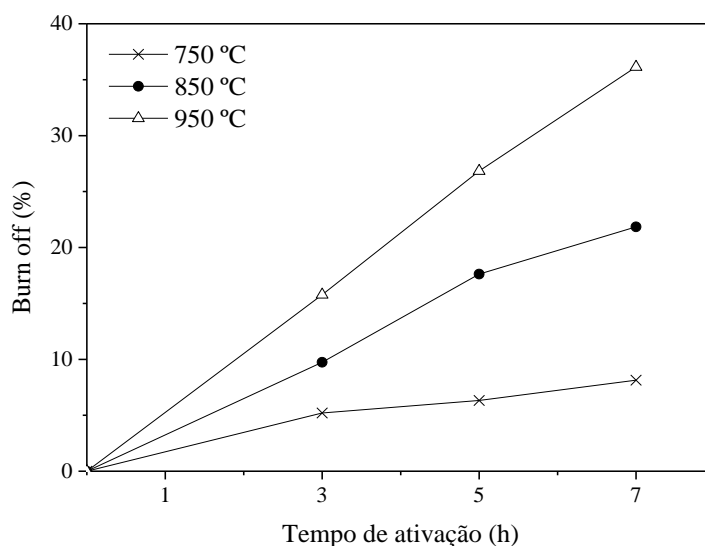


**Figura 14-** Perda de massa dos carvões ativados em função dos tempos de ativação para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento (10 °C min<sup>-1</sup>).

Além disso, as perdas de massa também foram maiores para as temperaturas mais elevadas. Por exemplo, houve um aumento de 162,5% quando a temperatura passou de 750°C para 950°C para as ativações de 7 horas. Este resultado pode ser explicado com base no fato de que, como a reação entre a matriz de carbono e o CO<sub>2</sub> é endotérmica, conforme apresentado na Equação 1, sua cinética é especialmente favorecida pelo aumento da temperatura, devido a sua maior energia de ativação.

Contudo, é válido destacar que as perdas de massa observadas não são resultado apenas da reação entre o gás ativador e a matriz de carbono. Como a carbonização da madeira de eucalipto no Forno Container Rima para produção do carvão vegetal usado como precursor nas ativações ocorreu até aproximadamente 400 °C, um tratamento térmico em temperaturas superiores, como no caso da ativação, ocasiona perdas de massa adicionais devido à gradual liberação de heteroátomos, carbonos alifáticos e hidrogênio à medida que a matriz carbonácea se consolida.

Sendo assim, durante o processo de ativação ocorreram dois efeitos que acarretaram em perda de massa: a perda de material devido ao efeito térmico entre aproximadamente 400 °C e a temperatura final de ativação; e a reação entre a matriz de carbono e o CO<sub>2</sub>. Isso foi comprovado realizando um procedimento semelhante ao processo de ativação utilizando, porém, um gás inerte (N<sub>2</sub>) no lugar do CO<sub>2</sub>. A perda de massa devido ao aquecimento nas temperaturas de 750, 850 e 950 °C por 3 horas com N<sub>2</sub> foi igual a 14,2, 15,8 e 16,5%, respectivamente. Essas porcentagens foram subtraídas das perdas de massa do processo de ativação e foram calculados os chamados *burn-offs* (perdas de massa referente apenas às reações de gaseificação). Os novos valores foram plotados em função dos tempos de ativação na **Figura 15**.

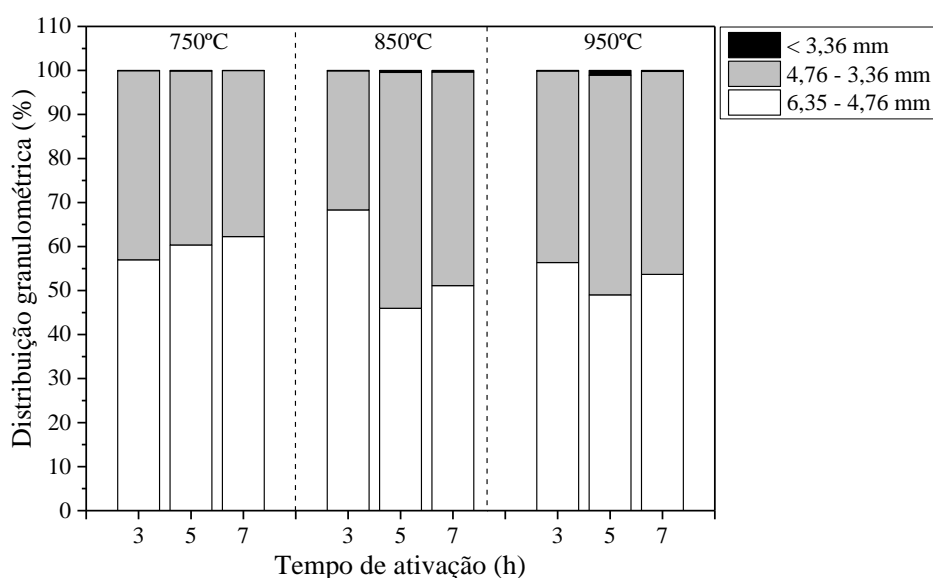


**Figura 15- *Burn-offs* dos carvões ativados em função dos tempos de ativação para diferentes temperaturas de processo, com valores fixos de vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento (10 °C min<sup>-1</sup>).**

Embora tenha sido calculado o *burn-off* referente apenas às reações de gaseificação, a perda de massa total em relação ao precursor, incluindo a perda de massa por aquecimento até a temperatura de ativação, será utilizada para discussão e comparação dos demais resultados.

## 5.2.2 Distribuição do tamanho de partícula e diâmetro médio efetivo

A fração de carvão vegetal selecionada para ativação foi à fração retida nas peneiras ¼ e 4 mesh (6,35 - 4,76 mm), com diâmetro efetivo médio de 5,56 mm. Após a ativação, foi realizado um novo peneiramento e calculado o diâmetro médio efetivo dos carvões ativados para avaliar a influência do processo de ativação sobre o diâmetro da partícula. A **Figura 16** mostra a distribuição granulométrica em função do tempo de ativação para as amostras obtidas nas temperaturas de 750, 850 e 950 °C.



**Figura 16 - Distribuição granulométrica em função do tempo de ativação das amostras obtidas nas diferentes temperaturas (750, 850 e 960 °C) com valores fixos de vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento (10 °C min<sup>-1</sup>).**

Todas as amostras avaliadas, independente do tempo e temperatura de ativação, ficaram retidas principalmente nas peneiras de 4 e 6 mesh e apresentaram diâmetro médio efetivo entre 4,74 e 5,08 mm. Entre 35-55% das partículas passaram na peneira de 4 mesh (4,76 mm) após o processo de ativação e ficaram retidas na peneira de 6 mesh (3,36 mm). Essa pequena redução do diâmetro das partículas é normal em função

das temperaturas mais elevadas empregadas no processo de ativação em comparação com as temperaturas atingidas durante o processo de carbonização para produção do carvão vegetal precursor.

A porcentagem em massa retida nas demais peneiras (8, 12, 16 mesh e fundo) para todas as amostras foi inferior a 1%. Dessa forma, observa-se que o processo de ativação empregado não resultou em quebras significativas e não gerou finos. Alguns autores reportaram quebras e gerações de finos em carvões ativados com agentes químicos, como por exemplo, os hidróxidos de potássio (MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004; PERRIN *et al.*, 2004), o que ocorre uma vez que o potássio intercala com a estrutura laminar do carbono levando a quebra das partículas (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016). A não redução do diâmetro do carvão pelo processo de ativação é desejável e importante na produção de carvões granulares.

### **5.2.3 Análise imediata, análise elementar e composição das cinzas por Fluorescência de Raios-X**

Os resultados dos teores de umidade, cinzas e voláteis dos carvões ativados estão apresentados na **Tabela 9**. O teor de umidade verificado foi baixo, uma vez que durante a ativação toda umidade das amostras foi retirada e, após esse processo, as amostras foram armazenadas em frascos fechados de forma a evitar a adsorção de água. Os maiores teores de umidade foram encontrados nas amostras ativadas a 850 °C, as quais também correspondem às amostras com maior área superficial específica (resultado que será apresentado e discutido posteriormente). Durante o manuseio, as amostras adsorvem umidade do ambiente e, nas amostras com maior área superficial específica, essa adsorção tende a ser maior. De acordo com a norma NBR 11834 (**Tabela 2**), o teor de água do carvão ativado pulverizado para aplicação no tratamento de água deve ser de, no máximo, 8%; sendo assim todas as amostras atenderam à especificação.

**Tabela 9- Teores de umidade, cinzas e voláteis para carvões ativados produzidos em diferentes temperaturas (750, 850 e 950 °C), tempos de ativação (3, 5 e 7 h), taxas de aquecimento (5, 10 e 50 °C min<sup>-1</sup>) e vazão de CO<sub>2</sub> (200 e 1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>), assim como para o carvão vegetal precursor e carvão ativado comercial**

<b>Amostras</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Voláteis (%)</b>	<b>Carbono fixo (%)</b>
750.3.10	1,2	2,1	7,1	90,8
750.5.10	1,3	2,2	6,6	91,2
750.7.10	0,9	2,0	5,8	92,3
850.3.10	1,4	1,7	6,4	91,9
850.5.10	2,8	1,6	6,3	92,2
850.7.10	3,8	2,1	6,0	91,9
950.3.10	1,0	1,7	6,4	91,9
950.5.10	2,2	1,7	6,8	91,6
950.7.10	0,8	1,6	7,3	91,1
850.3.5	1,4	1,6	6,7	91,6
850.3.50	1,2	1,6	6,0	92,5
850.3.10.1000	0,8	1,9	5,8	92,3
Precursor	6,2	1,4	13,6	85,0
Comercial	3,6	17,1	5,0	77,9

Os teores de cinzas dos carvões ativados, normalmente, variam na faixa de 1% a 12%, de acordo, principalmente, com o tipo de precursor utilizado. As amostras ativadas apresentaram teores de cinzas entre 1,3 e 2,5%, teores de voláteis entre 4,5 e 8,3%, e teores de carbono fixo entre 89,8 e 93,2%. Resultados semelhantes foram reportados por Tancredi *et al.* (1996) para carvões ativados de serragem de eucalipto.

Os materiais lignocelulósicos como, por exemplo, as madeiras moles e duras, produzem carvões ativados com teores de cinzas menores do que os precursores à base de carvão mineral (ÇEÇEN, 2014). As cinzas são compostas basicamente de ferro, metais alcalinos, alcalino-terrosos, sílica e alumina. O teor de cinzas é um fator importante que aumenta a hidrofiliabilidade do carvão ativado. Altos teores de cinzas também podem resultar em baixa capacidade de adsorção e afetar a resistência mecânica do carvão ativado sintetizado (ADILLA RASHIDI; YUSUP, 2016). Essa diferença de adsorção está relacionada ao aumento da hidrofiliabilidade, que resulta em uma maior competição dos sítios ativos pela água. Além disso, os metais podem catalisar reações químicas não desejáveis.

Os elementos inorgânicos que compõem as cinzas das amostras de carvão foram identificados por Fluorescência de Raios-X e os resultados estão reportados na **Tabela 10**. Embora numéricos, há de se destacar que estes resultados são semi-quantitativos, uma vez que não foram construídas curvas de calibração para os mesmos.

**Tabela 10- Porcentagens dos elementos inorgânicos para carvões ativados produzidos em diferentes temperaturas (750, 850 e 950 °C), tempos de ativação (3, 5 e 7 h), taxas de aquecimento (5, 10 e 50 °C min<sup>-1</sup>) e vazão de CO<sub>2</sub> (200 e 1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e para carvão vegetal precursor**

<b>Amostra</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>K (%)</b>	<b>Ca (%)</b>	<b>Cr (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Mn (%)</b>
750.3	0,98	0,46	0,27	0,18	0,18	0,03
750.5	1,11	0,54	0,35	0,20	-	0,04
750.7	0,85	0,51	0,27	0,15	0,15	0,03
850.3	0,75	0,39	0,22	0,13	0,14	0,03
850.5	0,64	0,50	0,28	0,12	-	0,03
850.7	0,52	0,85	0,46	0,11	0,08	0,05
950.3	0,85	0,33	0,18	0,16	0,17	0,03
950.5	0,86	0,30	0,15	0,15	0,17	0,03
950.7	0,72	0,42	0,19	0,15	0,12	0,02
850.3.5	0,75	0,33	0,17	0,13	0,14	0,02
850.3.50	0,79	0,34	0,17	0,14	0,14	0,02
850.3.10.1000	0,58	0,53	0,61	0,12	-	0,03
Precursor	0,54	0,42	0,28	0,10	0,09	0,03

K e Ca são nutrientes essenciais para o crescimento das plantas, o que justifica uma maior concentração desses elementos inorgânicos no carvão (FROMM, 2010). Segundo Vassilev *et al.*, (2010) a composição elementar da biomassa consiste basicamente (em ordem decrescente de abundância) em C, O, H, N, Ca e K, seguidos, em menores concentrações, pelos elementos Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na e vestígios de Mn e Ti. A presença de Fe em maiores concentrações em relação aos demais constituintes inorgânicos como Ca e K provavelmente se deve a resíduos do forno usado na produção do carvão vegetal. Segundo Wigmans (1989), o teor de Fe, Ca e Mg podem catalisar a reação de queima e aumentar o *burn-off*. Não foram observadas diferenças apreciáveis nas quantidades de elementos inorgânicos em função das condições de ativação.

Os resultados da análise elementar, bem como a porcentagem de oxigênio e as razões atômicas calculadas, estão apresentados na **Tabela 11**. A presença de grandes quantidades de C, O, H e N está relacionada à natureza dos três principais polímeros estruturais presentes nos precursores lignocelulósicos: celulose, hemicelulose e lignina, bem como por alguns componentes menores não estruturais, como proteínas, clorofilas, ceras, taninos (no caso da madeira) e pectina (na maioria das fibras) (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

**Tabela 11- Teores de C, H, N, oxigênio orgânico, razões atômicas e densidade da amostra de carvão vegetal precursor e das amostras de carvão ativado produzidas em diferentes temperaturas (750, 850 e 950 °C) e tempos (3, 5 e 7 h) com as respectivas perdas de massa do processo de ativação**

Amostras	Perda de massa (%)	%C	%H	%N	%O	H/C*	O/C*	Densidade de empacotamento (g mL <sup>-1</sup> )
750.3.10	19,4	87,0	0,8	0,7	9,5	0,12	0,08	0,212
750.5.10	20,5	87,7	1,5	0,5	8,0	0,21	0,07	0,205
750.7.10	22,3	87,8	0,6	0,5	9,2	0,08	0,08	0,199
850.3.10	25,5	88,4	0,3	0,5	9,1	0,04	0,08	0,196
850.5.10	33,4	88,3	0,3	0,4	9,5	0,04	0,08	0,188
850.7.10	37,6	88,8	0,9	0,4	7,9	0,12	0,07	0,179
950.3.10	32,1	90,1	0,7	0,3	7,3	0,09	0,06	0,198
950.5.10	43,1	89,9	0,7	0,6	7,2	0,09	0,06	0,192
950.7.10	52,4	91,3	0,6	0,3	6,2	0,08	0,05	0,189
Precursor	-	75,0	2,5	0,3	20,9	0,40	0,21	0,202

\*razões atômicas.

Observa-se que, com a ativação, tem-se uma drástica redução dos teores de H e O, com pronunciado aumento do teor de C. Este aumento se deve à remoção de grupos funcionais oxigenados, de carbonos alifáticos e da condensação dos anéis aromáticos que ocorrem quando o material é submetido a tratamento térmico a temperaturas da ordem de 750 °C ou superiores (PRAUCHNER *et al.*, 2005), com aumento da aromaticidade e redução do grau de oxigenação. O aumento da temperatura de ativação promove uma maior remoção dos grupos funcionais e maior condensação dos anéis, o que justifica um maior teor de carbono para as amostras ativadas a 850 e 950°C. Ao comparar amostras ativadas por diferentes tempos, mantendo fixa a temperatura,

observa-se teores de carbono semelhantes. Os teores de C obtidos a partir da análise elementar foram relativamente próximos aos valores de carbono fixo apresentados na **Tabela 9**, com exceção da amostra de carvão vegetal precursor, que apresentou %C elementar igual a 75% e carbono fixo igual a 85%.

A avaliação do teor oxigênio orgânico por diferença, embora muito empregada, carrega consigo os erros das demais determinações, inclusive do teor de cinzas, o que dificulta a comparação das amostras. Entretanto, de modo geral, o aumento da temperatura de ativação, pelos mesmos motivos que leva a um aumento do teor de carbono, tende a reduzir o teor de oxigênio, como observado para as amostras ativadas a 950 °C.

#### **5.2.4 Ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ )**

Conforme descrito na Subseção 3.3, os materiais de carbono obtidos a partir de derivados lignocelulósicos apresentam grupos ácidos e básicos. No caso do carvão vegetal precursor, foi verificado um  $pH_{PCZ}$  aproximadamente neutro, igual a 7,15, o que evidencia um balanço bastante equilibrado entre grupos ácidos e básicos. Entretanto, todas as amostras de carvão ativadas com  $CO_2$  e avaliadas no presente trabalho apresentaram caráter básico, com  $pH_{PZC}$  entre 10,24 e 10,73, conforme apresentado na **Tabela 12**. Isto mostra que parte dos grupos ácidos oxigenados (principalmente carboxílicos, lactônicos e fenólicos) foi removida durante os tratamentos térmicos nas temperaturas relativamente elevadas envolvidas no processo de ativação física. Para estas amostras, predominam então os grupos básicos, mais estáveis termicamente, como os grupos croeno, pirona, quinona e cetona (SHAFEEYAN *et al.*, 2010; SZYMAŃSKI *et al.*, 2002). Contribuem também para a basicidade das amostras ativadas fisicamente os elétrons  $\pi$  deslocalizados, sendo válido destacar que os grupos ácidos oxigenados ligados aos anéis aromáticos atuam como retiradores de elétrons e, portanto, a remoção destes grupos aumenta a disponibilidade dos elétrons  $\pi$  (LI; QUINLIVAN; KNAPPE, 2002).

Há de se destacar que os aumentos de  $pH_{PZC}$  ocasionados pela ativação do carvão vegetal estão em consonância com as reduções dos teores de H e O reportadas na Subseção anterior (5.2.3). Além disso, os valores semelhantes de  $pH_{PZC}$  verificados para

as amostras ativadas sob diferentes condições também estão em acordo com seus teores similares de H e O.

**Tabela 12- Ponto de carga zero das amostras de carvão ativado**

<b>Amostras</b>	<b>pH<sub>PCZ</sub></b>
750.3.10	10,24
750.5.10	10,48
750.7.10	10,56
850.3.10	10,55
850.5.10	10,68
850.7.10	10,73
950.3.10	10,49
950.5.10	10,59
950.7.10	10,70
850.3.50	10,62
850.3.5	10,43
Precursor	7,15
Comercial	10,66

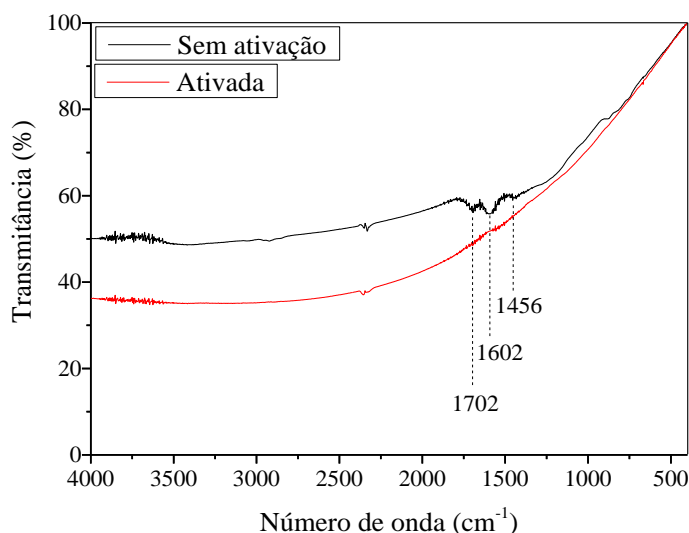
A remoção de oxigênio não só torna a superfície do carvão ativado mais básica, como também menos polar, uma característica desejável quando a adsorção de contaminantes orgânicos da solução aquosa é o principal objetivo. Elevados teores de oxigênio e/ou de grupos funcionais ácidos nos carvões ativados prejudicam a adsorção de compostos orgânicos em solução aquosa devido à adsorção preferencial de água nos sítios. Entretanto, os adsorventes precisam ser suficientemente hidrofílicos para permitir que sejam molhados pela água e, dessa forma, serem úteis em aplicações de tratamento de água (KANEKO; ABE; OGINO, 1989; LI; QUINLIVAN; KNAPPE, 2002).

### **5.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho**

Os espectros de infravermelho do carvão vegetal e das amostras obtidas a partir de sua ativação são apresentados na **Figura 17**. Para o carvão vegetal precursor, são verificados 3 picos: 1706, 1602 e 1456  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos entre 1450 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  são característicos da ligação C=C aromática, enquanto, o pico a 1706  $\text{cm}^{-1}$  é provavelmente referente à ligação dupla C=O de grupos carbonila, os quais resultam em forte absorção na região entre 1630 e 1810  $\text{cm}^{-1}$ .

Por sua vez, não foram identificadas bandas características nos espectros das amostras de carvão ativado. Isso ocorre porque, conforme reportado nas Subseções

anteriores, durante o tratamento térmico em temperaturas da ordem de 750 °C ou superiores, a maior parte dos carbonos alifáticos e heteroátomos é removida. Assim, visto que a condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico de uma molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional, a absorção é muito fraca ou nula nos carvões ativados produzidos. O mesmo perfil também foi reportado por Yeung *et al.* (2014) para o carvão ativado comercial (YEUNG *et al.*, 2014).

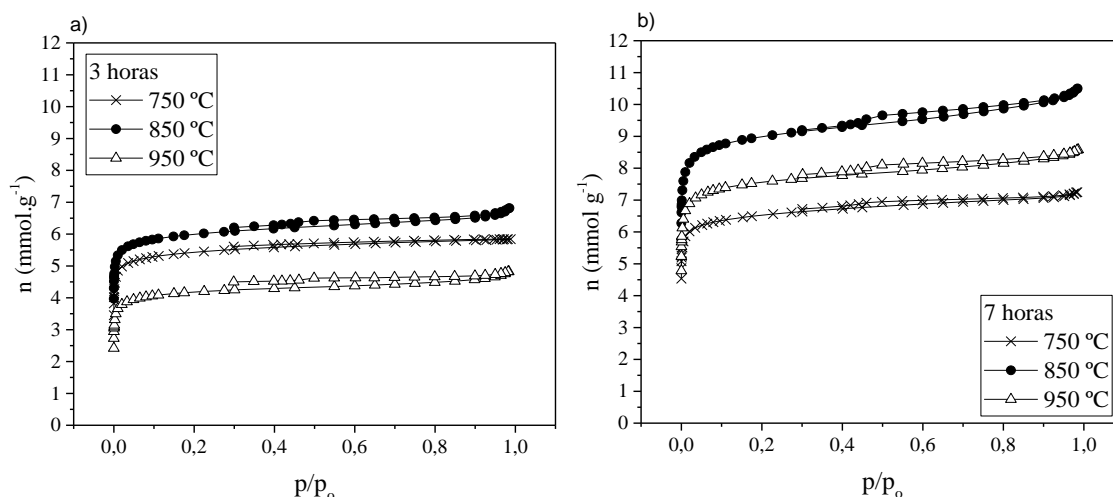


**Figura 17-** Espectro de infravermelho típico das amostras de carvão ativado com CO<sub>2</sub> e amostra de carvão vegetal precursor.

### 5.2.6 Caracterização da morfologia de poros

Na **Figura 18**, são apresentadas as isotermas de adsorção das amostras obtidas a partir da ativação física do carvão nas diferentes temperaturas (750, 850 e 950°C) com tempos de 3 e 7 horas e dados de morfologia de poros estão organizados na **Tabela 13**. Para todas as amostras, observa-se uma elevada adsorção em regiões de pressões muito baixas, conforme as isotermas do tipo I na classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), típica de materiais microporosos. Constata-se, também, que a quantidade adsorvida segue aumentando até próximo da pressão de saturação ( $p/p_0 = 1$ ), o que evidencia a presença de mesoporos (que são gradualmente preenchidos à medida que a pressão aumenta). Este efeito é mais pronunciado para as isotermas das amostras com maior capacidade de adsorção, sendo a presença de mesoporosidade confirmada pela ocorrência de uma histerese que consiste na não sobreposição das curvas de adsorção e

dessorção. A histerese verificada apresenta aspectos intermediários entre as do tipo H3 e do tipo H4 na classificação da IUPAC, as quais são características de carvões ativados micro e mesoporosos, respectivamente, com poros do tipo “fenda”. As observações acima são corroboradas pelos dados da **Figura 19**, que mostram que as amostras possuem volumes consideráveis de microporos e menores teores de mesoporos.



**Figura 18-** Isothermas de adsorção de nitrogênio das amostras ativadas nas diferentes temperaturas (750, 850 e 950°C) por 3 (a) e 7 horas (b).

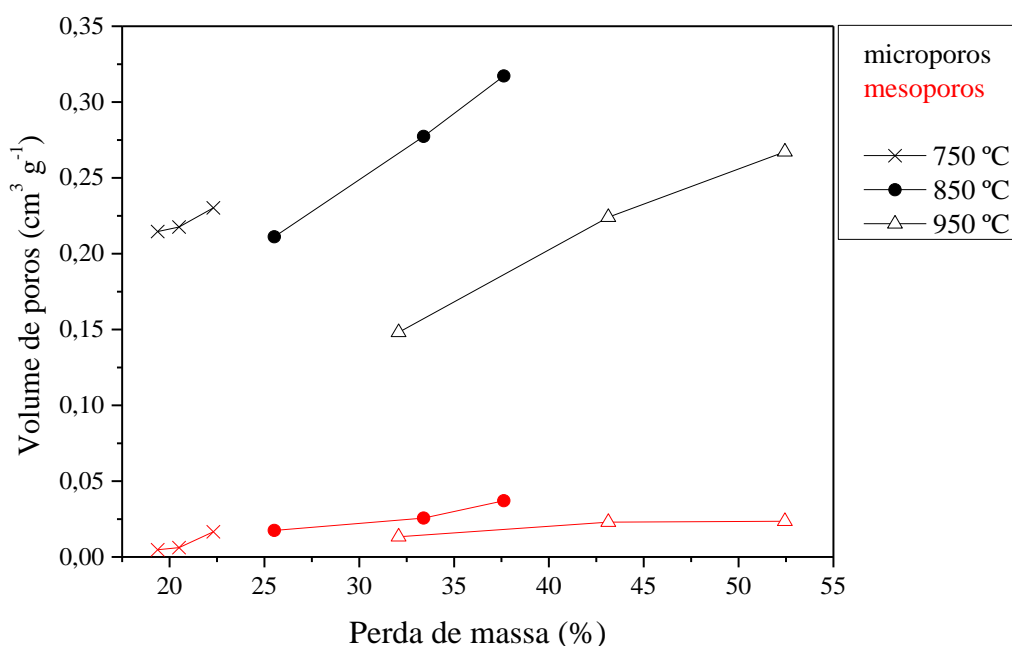
**Tabela 13-** Resultados da morfologia de poros das amostras ativadas com CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas (750, 850 e 950 °C) e tempos de ativação (3, 5 e 7 h).

Amostras	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{0,95}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{mic}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{mes}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )
750.3	465,2	0,219	0,215	0,005
750.5	495,5	0,224	0,218	0,006
750.7	580,9	0,247	0,230	0,017
850.3	532,5	0,229	0,211	0,017
850.5	694,5	0,303	0,277	0,026
850.7	793,6	0,354	0,317	0,037
950.3	368,6	0,161	0,148	0,013
950.5	563,5	0,247	0,224	0,023
950.7	671,0	0,291	0,267	0,024

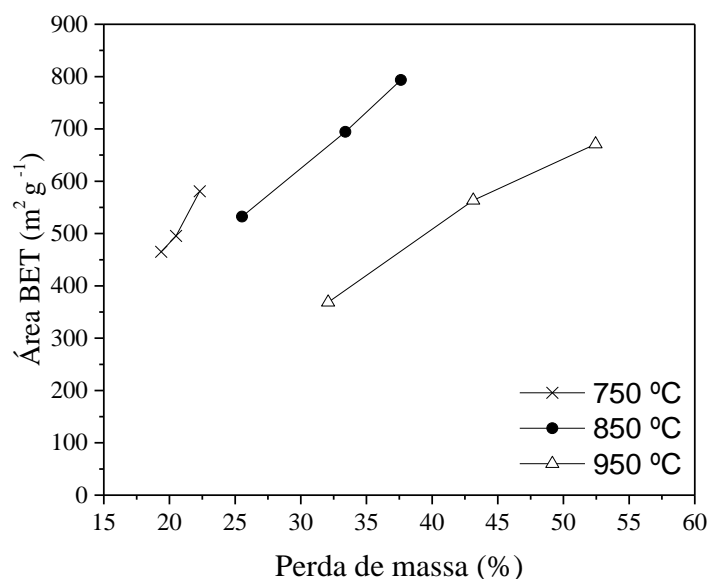
Os resultados mostram que o tratamento com CO<sub>2</sub> a 750 °C foi pouco eficiente para o desenvolvimento da porosidade, devido a lenta taxa de gaseificação (Subseção 5.2.1). Por outro lado, a temperatura de 850 °C propiciou considerável desenvolvimento da porosidade, o que está de acordo com o reportado por outros autores (NGERNYEN;

TANGSATHITKULCHAI; TANGSATHITKULCHAI, 2006), com aumentos dos volumes de micro e mesoporos e, conseqüentemente, da área superficial.

No que diz respeito às ativações com CO<sub>2</sub> a 950 °C, os resultados mostram que esta temperatura não foi tão eficiente para o desenvolvimento da porosidade. A saber, para se obter volumes de poros e, conseqüentemente, áreas superficiais semelhantes aos verificados para as amostras ativadas a 850 °C, as amostras ativadas a 950 °C demandaram perdas de massa consideravelmente mais elevadas, conforme fica claro nas **Figura 19 e Figura 20**.



**Figura 19-** Volume de micro e mesoporos dos carvões ativados em função da perda de massa para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento (10 °C min<sup>-1</sup>).

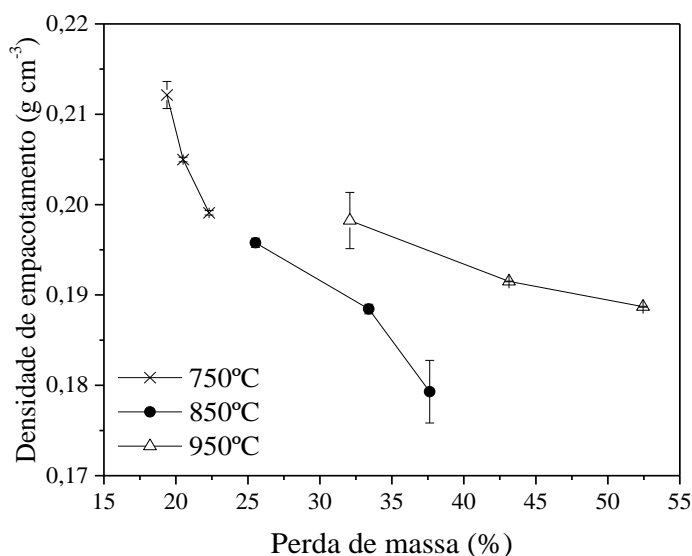


**Figura 20-** Área superficial BET dos carvões ativados em função da perda de massa para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento (10 °C min<sup>-1</sup>).

Foram levantadas três hipóteses para explicar o fato das ativações a 950 °C necessitarem de um percentual maior de gaseificação para resultarem em amostras com volumes de micro e mesoporos similares aos verificados para as amostras ativadas a 850 °C: (i) que parte da gaseificação resulte na formação de macroporos; (ii) que parte da gaseificação se dê na superfície externa dos grãos, sem o desenvolvimento de poros; (iii) que o material ativado a 950 °C apresente uma menor porosidade inicial, em função da maior organização e compactação do material ao ser aquecido até essa temperatura, de forma que uma maior gaseificação seja necessária para atingir uma mesma porosidade final.

A primeira hipótese é descartada com base nos dados da densidade de empacotamento das amostras, apresentados na **Figura 21**, e com base no formato da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> próximo a p/p<sub>0</sub>=1 (**Figura 18**). A saber, o desenvolvimento da porosidade é acompanhado por redução proporcional da densidade de empacotamento. Assim, se a menor formação de micro e mesoporos para as amostras ativadas a 950 °C fosse devida à formação de macroporos, as densidades de empacotamento destas amostras deveriam estar em acordo com as das amostras ativadas

a 850 °C, o que não acontece (as amostras ativadas a 950 °C apresentam densidades de empacotamento mais elevadas). Além disso, a presença de macroporos nessas amostras levaria a um rápido aumento da capacidade de adsorção de N<sub>2</sub> em pressões relativas elevadas que seria verificado nas isotermas próximo a  $p/p_0=1$  (THOMMES *et al.*, 2015).



**Figura 21- Densidade de empacotamento dos carvões ativados em função da perda de massa para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento (10 °C min<sup>-1</sup>).**

Em relação à segunda hipótese, a gaseificação da superfície externa das partículas levaria a uma redução do tamanho das mesmas. Entretanto, os dados de tamanho de grãos apresentados na Subseção 5.2.2 não permitem observar que as amostras ativadas a 950 °C apresentem menor tamanho de grãos do que as demais.

Para avaliar a terceira hipótese, primeiramente é preciso ter em mente que, ao se aquecer o material na faixa de temperatura de cerca de 600-700 °C, ocorre pronunciada condensação dos anéis aromáticos, com a formação de microcristalitos de carbono; simultaneamente, são gerados espaços vazios (falhas) entre estes microcristalitos, espaços estes que correspondem a uma estrutura de microporos bastante estreitos. Esta microporosidade formada pelo efeito térmico da carbonização será denominada doravante microporosidade incipiente. Posteriormente, esta microporosidade incipiente pode ser desenvolvida por meio da gaseificação de suas paredes com CO<sub>2</sub> ou vapor d'água (ativação física). Por fim, quando o material é submetido a temperaturas mais

elevadas, a organização da matriz carbonosa é gradualmente aumentada, ocasionando uma redução da microporosidade incipiente, conforme discutido no trabalho de Prauchner *et al.* (2005).

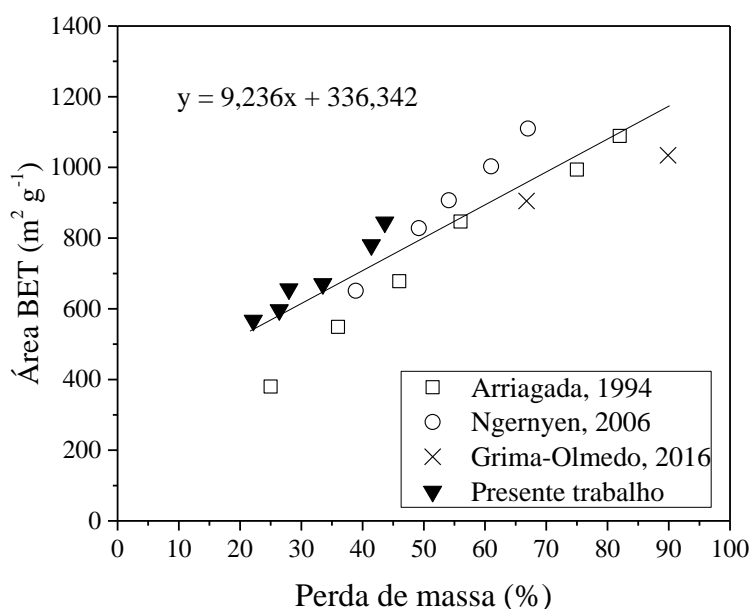
Em consonância com o que foi discutido no parágrafo acima, as densidades de empacotamento das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do carvão vegetal em atmosfera inerte (**Tabela 14**) mostram que, entre 850 e 950 °C, ocorre substancial aumento da densidade de empacotamento do material, de 0,21 para 0,25 g/cm<sup>3</sup>, o que pode ser atribuído à citada redução da microporosidade incipiente. Estes resultados sugerem fortemente que a hipótese (iii) apresentada seja verdadeira, ou seja, que a maior gaseificação necessária para atingir determinada porosidade durante as ativações a 950 °C, em comparação com as ativações a 850 °C, deva-se à redução da microporosidade incipiente que ocorre quando o material é aquecido entre 850 °C e 950 °C, devido a maior organização dos microcristalitos de carbono e redução dos interstícios.

**Tabela 14- Densidades de empacotamento das amostras obtidas a partir do tratamento térmico por 3 horas do carvão vegetal em N<sub>2</sub> nas temperaturas de 750, 850 e 950 °C**

<b>Amostras</b>	<b>Densidade de empacotamento (g cm<sup>-3</sup>)</b>
750.3.10.N2	0,218
850.3.10.N2	0,212
950.3.10.N2	0,246
Precursor	0,259

As conclusões acima são corroboradas pelo fato de que, conforme mostrado na **Figura 19**, a amostra obtida a partir da ativação por 3 h a 950 °C apresenta porosidade inferior à da amostra ativada pelo mesmo período de tempo a 750 °C, enquanto para maiores tempos de ativação a relação se inverte. A saber, a ativação a 950 °C é mais eficiente do que a ativação a 750 °C para o desenvolvimento da porosidade; entretanto, 3 h de processo não foram suficientes para que a redução da microporosidade incipiente verificada entre o aquecimento de 750 a 950 °C fosse compensada pela gaseificação com o CO<sub>2</sub>.

Na **Figura 22**, são plotados dados de área superficial em função das perdas de massa reportadas por diferentes pesquisadores para carvões de eucalipto ativados fisicamente com CO<sub>2</sub> em temperaturas iguais a 800 ou 850°C, incluindo os dados referentes ao presente trabalho. Os resultados mostram que, para esta faixa de temperaturas em que a ativação física é mais eficiente, há uma relação linear com um coeficiente de correlação relativamente elevado ( $r^2 = 0,8$ ) entre a área superficial e a perda de massa. Pequenas variações entre os resultados oriundos de diferentes trabalhos podem ser atribuídos a diferenças nas demais condições de processo, como taxa de aquecimento, tempos de ativação, etc.



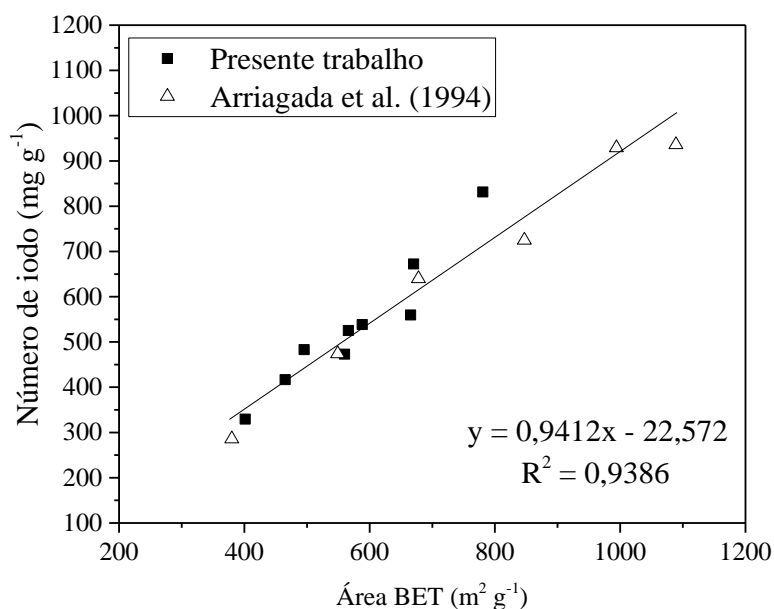
**Figura 22-** Área superficial BET de carvões ativados de eucalipto em função da perda de massa reportados por diferentes pesquisadores (ARRIAGADA; GARCÍA; REYES, 1994; GRIMA-OLMEDO *et al.*, 2016; NGERNYEN; TANGSATHITKULCHAI; TANGSATHITKULCHAI, 2006).

## 5.2.7 Adsorção em fase líquida

### 5.2.7.1 Número de iodo

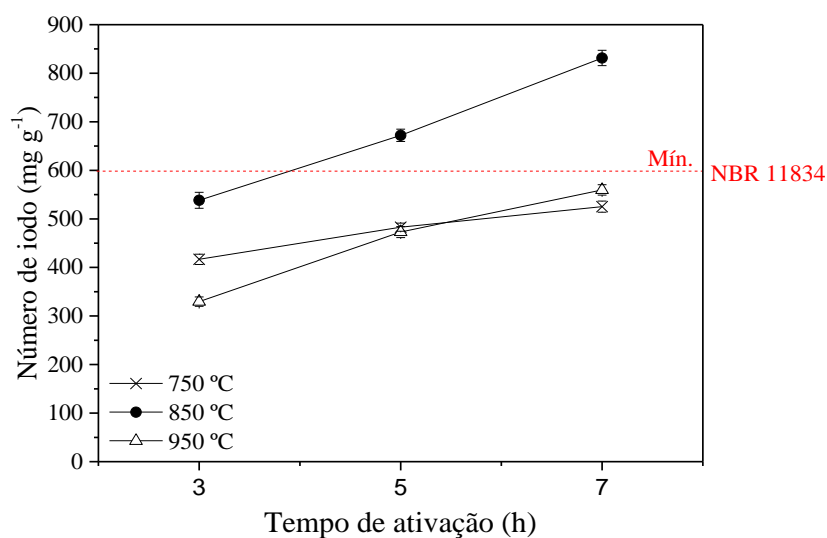
Ao plotar os resultados de área superficial BET e número de iodo das amostras obtidas do presente trabalho, independente das condições de ativação, bem como os resultados reportados por Arriagada *et al.* (1994) (**Figura 23**), observa-se uma forte

aproximação entre os valores encontrados para esses dois parâmetros que refletem a microporosidade do carvão. Os resultados obtidos no presente trabalho são similares aos obtidos por Arriagada *et al.* (1994).



**Figura 23-** Área superficial BET e número de iodo de carvões ativados no presente trabalho e reportados por Arriagada *et al* (1994) para carvões de eucalipto ativados com  $\text{CO}_2$  (ARRIAGADA; GARCÍA; REYES, 1994).

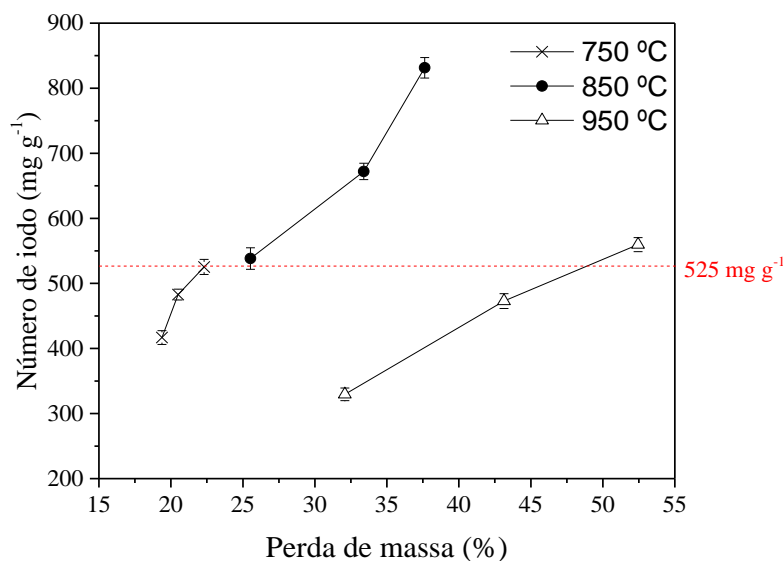
Na **Figura 24** foram plotados os números de iodo, obtidos no presente trabalho, em função dos tempos de ativação para as temperaturas de 750, 850 e 950 °C. Observa-se uma relação aproximadamente linear e diretamente proporcional entre esses dois parâmetros até o período de tempo analisado, semelhante ao reportado para área superficial BET.



**Figura 24-** Números de iodo dos carvões ativados em função dos tempos de ativação para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento (10°C min<sup>-1</sup>).

As amostras ativadas a 850 °C apresentaram número de iodo superior às obtidas nas demais temperaturas, o que resulta de suas maiores áreas superficiais específicas. Para as amostras ativadas por 5 e 7 horas a 850 °C, o número de iodo foi superior a 600 mg L<sup>-1</sup>, atendendo à exigência da norma NBR 11834 para aplicação do carvão ativado no tratamento de água. A mesma temperatura ótima foi encontrada por Shoaib *et al.* (2015) para ativação de carvões de folhas de palmeiras com vazão de CO<sub>2</sub> igual a 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e tempos de ativação de 30 minutos.

Na **Figura 25**, são apresentados os números de iodo em função da perda de massa. Observa-se que é possível obter amostras com número de iodo de aproximadamente 525 mg g<sup>-1</sup> aplicando as três temperaturas estudadas. Entretanto, os tempos de ativação e a perda de massa são diferentes.



**Figura 25- Números de iodo dos carvões ativados em função da perda de massa para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento (10 °C min<sup>-1</sup>).**

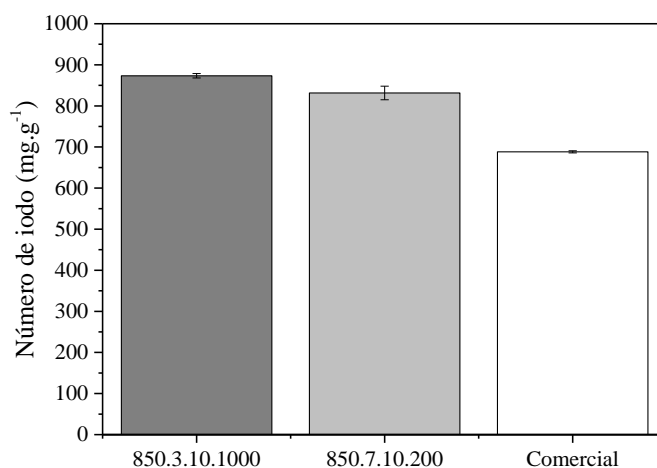
A amostra ativada a 750 °C com número de iodo próximo a 525 mg g<sup>-1</sup> apresentou menor perda de massa, seguida pela amostra ativada a 850 °C e, por último, a amostra ativada a 950 °C. Para as amostras ativadas a 750 °C e 950 °C atingirem este número de iodo, o tempo de ativação necessário foi de aproximadamente 7 horas, enquanto para amostra ativada a 850 °C o tempo de ativação foi de 3 horas.

Supondo uma relação linear constante entre o número de iodo, a perda de massa e o tempo de ativação a uma dada temperatura, é possível estimar valores aproximados para o tempo de ativação e perda de massa necessários para produzir uma amostra com número de iodo de 600 mg g<sup>-1</sup> a 750 e 950°C, com o intuito de atender a norma NBR 11834. Realizando os cálculos por meio da extrapolação das curvas, para a ativação a 750 °C com vazão de CO<sub>2</sub> igual a 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, seria necessário um tempo de ativação de 9,6 horas, com perda de massa 24,3%. Enquanto para as temperaturas de 850 °C e 950 °C os tempos necessários seriam de 3,9 e 7,5 horas e as perdas de massa de 28,72 e 55,4%.

Tanto a perda de massa quanto o tempo de ativação devem ser considerados no projeto de produção do carvão ativado em escala industrial para a escolha da melhor condição de ativação. Como as diferenças de perda de massa entre as ativações a 750 °C

por 7 horas e 850 °C por 3 horas são pequenas não se justifica, nesse caso, optar por um processo de 7 horas levando em consideração apenas a menor perda de massa, uma vez que, além de um maior tempo de residência no forno levando a uma menor produção mensal, também deve se levar em conta o maior consumo do gás ativador.

Na **Figura 26**, é apresentada uma comparação entre o número de iodo de uma amostra comercial e de duas amostras ativadas a 850 °C com tempos de ativação e vazões de CO<sub>2</sub> diferentes. A primeira amostra foi ativada por 3 horas com uma vazão de CO<sub>2</sub> igual a 1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, enquanto a segunda amostra foi ativada por 7 horas com uma vazão de CO<sub>2</sub> igual a 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Ambas as amostras apresentaram número de iodo superior à amostra comercial. O volume de CO<sub>2</sub> gasto na ativação da primeira amostra citada foi igual a 180 L. Na ativação da segunda amostra, foram gastos 84 L, ou seja, um gasto 53% inferior ao primeiro. Entretanto, o tempo de ativação da segunda amostra foi 57% superior ao tempo gasto na ativação da primeira. Sendo assim, em um projeto para produção em larga escala de carvão, é necessário considerar o custo do gás ativante para escolha do melhor processo. Caso o custo do gás ativante seja alto e o tempo de ativação não seja um gargalo, é mais indicado optar por um processo com uma vazão menor, como no caso da amostra 850.7.10.200, mesmo que isso implique em um tempo de processo mais elevado.



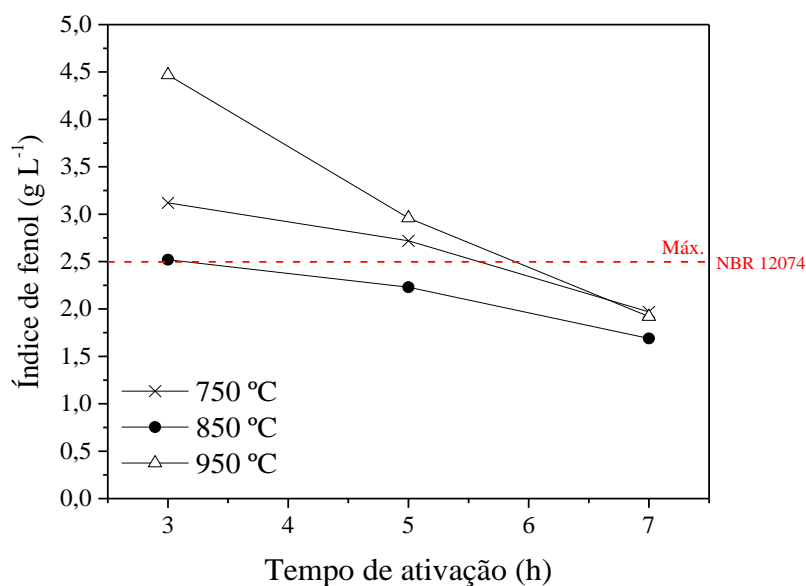
**Figura 26- Comparação entre os números de iodo de uma amostra comercial e do carvão ativado a 850 °C com taxa de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup>, tempo de ativação de 3 horas e vazão igual a 1000 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> em relação ao ativado com a mesma temperatura e taxa de aquecimento, mas alterando o tempo de ativação para 7 horas e a vazão para 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.**

### 5.2.7.2 Índice de fenol

Segundo Nabais *et al.*, (2009), três mecanismos contribuem para a adsorção de fenol nos carvões ativados, sendo eles a interação da força de dispersão  $\pi$ - $\pi$ , a formação do complexo doador-receptor de elétrons e a formação de ligações de hidrogênio. Sabe-se que os átomos de oxigênio ligados ao carbono podem diminuir a densidade de elétrons  $\pi$  e enfraquecer as forças de dispersão entre os elétrons  $\pi$  do fenol e os elétrons  $\pi$  da matriz de carbono. Sendo assim, quanto menor a quantidade de grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do carvão ativado, maiores serão as interações de força dispersiva  $\pi$ - $\pi$  entre fenol as amostras e menores as ligações de hidrogênio (NABAIS *et al.*, 2009).

Como o ponto de carga zero (pH<sub>pzc</sub>) e os espectros de infravermelho de todas as amostras ativadas com CO<sub>2</sub> no presente trabalho foram muito próximos, indicando pequenas quantidades de grupos funcionais nas superfícies dos carvões ativados, diferenças de adsorção devido aos mecanismos citados acima não são esperadas, sendo as diferenças de adsorção atribuídas às características texturais dos carvões, conforme relatado por Kowalczyk *et al.* (2018).

Na **Figura 27** foram plotados os índices de fenol, obtidos no presente trabalho, em função dos tempos de ativação para as temperaturas de 750, 850 e 950°C, mantendo-se constantes a vazão e a taxa de aquecimento. Todas as amostras ativadas por 7 horas, independente da temperatura de ativação, atenderam a norma NBR 11834, assim como à amostra ativada por 5 horas a 850°C, uma vez que apresentaram índice de fenol inferior a 2,5 g L<sup>-1</sup> conforme exigido na especificação. As amostras ativadas a 850 °C apresentaram maior capacidade de adsorver o fenol devido ao maior volume de microporos e área superficial, concordando com os resultados apresentados para o número de iodo. Estes resultados confirmam que a temperatura ótima de ativação é 850 °C, com tempos de processo que variam de 3 a 7 horas.



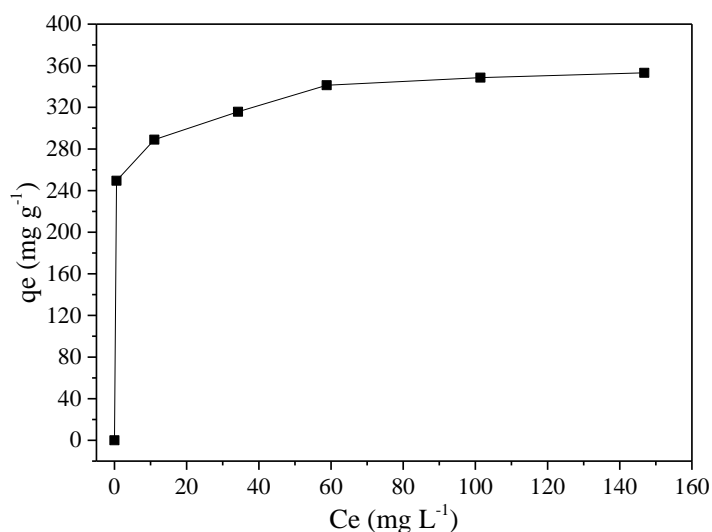
**Figura 27- Índice de fenol dos carvões ativados em função dos tempos de ativação para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento (10°C min<sup>-1</sup>).**

### 5.2.7.3 Adsorção de azul de metileno

#### 5.2.7.3.1 Influência da concentração da solução inicial

A isoterma de adsorção do azul de metileno para amostra 850.7.10 está representada na **Figura 28**. Conforme o esperado, o aumento da concentração inicial da solução de azul de metileno levou ao aumento da adsorção devido à maior força motriz gerada pelo gradiente de concentração. Isso acontece porque para que a adsorção ocorra são necessárias as etapas de migração das moléculas do seio da solução em direção à superfície do adsorvente e a difusão do corante através da camada limite, sendo essas duas etapas influenciadas pela concentração da solução (RAPOSO; DE LA RUBIA; BORJA, 2009). O efeito da concentração do adsorvato na adsorção também pode ser simplifiadamente explicado pelo princípio de Le Chatelier, ou seja, com o aumento da concentração dos reagentes, o equilíbrio de adsorção é deslocado para geração dos produtos, que nessa caso é a formação do complexo adsorvato-adsorvente. Essa influência tende a se estabilizar de forma que o aumento da concentração a partir de um certo limite não resulta em aumento do índice de azul de metileno em função da saturação da superfície do adsorvente. Para a amostra 850.7.10 observa-se uma

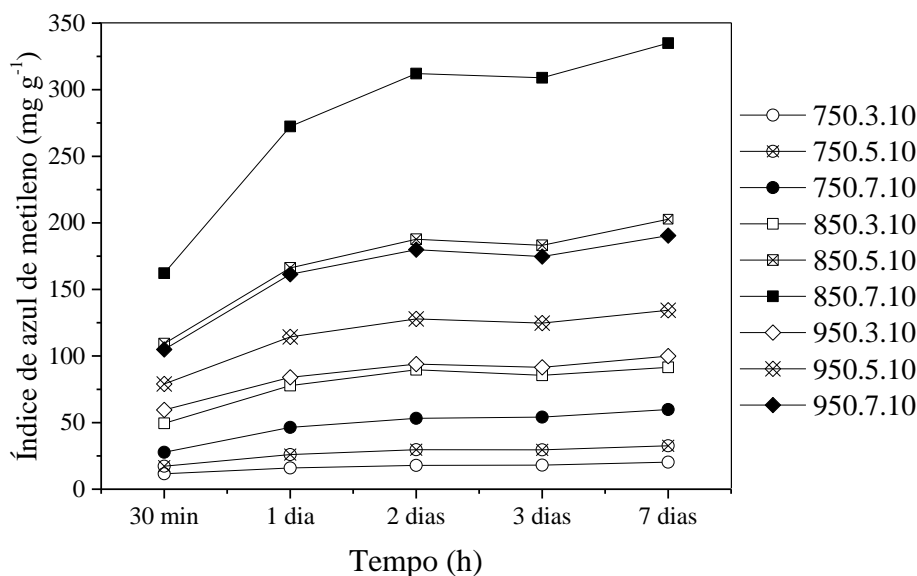
tendência à estabilização a partir de  $C_e$  igual  $59 \text{ mg g}^{-1}$ . Sendo assim, um excesso de corante superior a esse valor não tem efeito adicional sobre a adsorção.



**Figura 28-** Isoterma de adsorção do azul de metileno para amostra 850.7.10. Condições de análises: Temperatura  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Tempo de contato: 24 horas; Separação por filtração.

#### 5.2.7.3.2 *Influência do tempo de contato*

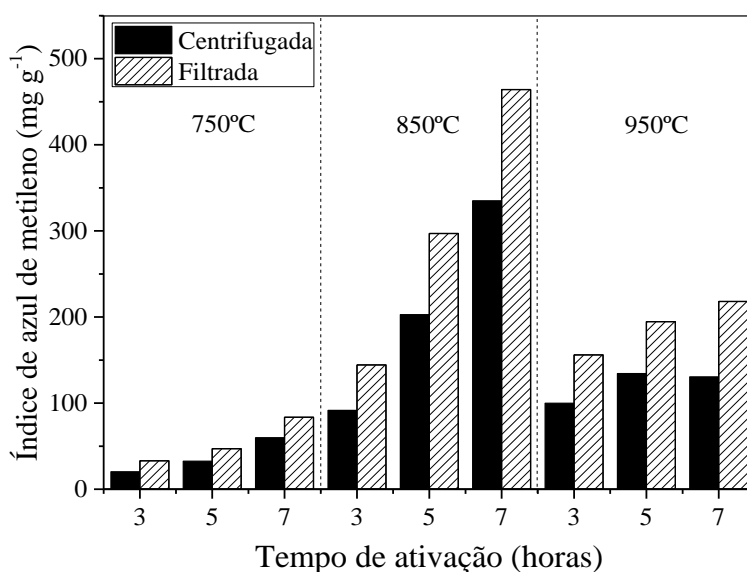
Os resultados obtidos na avaliação do tempo de contato dos carvões ativados com a solução de azul de metileno foram apresentados na **Figura 29**. Para as amostras com maior capacidade de adsorção (850.7.10, por exemplo), o acréscimo no tempo de contato aumentou consideravelmente o índice de azul de metileno. Enquanto, para as amostras com baixa capacidade de adsorção, o tempo de contato teve pouca influência no índice obtido. Uma possível justificativa seria o fato de que a presença de uma maior porosidade exige um maior tempo de contato para atingir o equilíbrio. Para as amostras menos porosas a adsorção ocorre basicamente na superfície mais externa ou na pequena fração de poros mais largos; enquanto nas mais ativadas, a adsorção é mais abrangente e o corante leva um maior tempo para atingir toda a porosidade interna. De acordo com Pelekani & Snoeyink (2000), para poros de diâmetros próximos ao tamanho da molécula de azul de metileno, a cinética de adsorção é muito lenta e tempos de contato de 3 a 4 dias podem ser curtos para que as moléculas do corante acessem poros de tamanhos similares.



**Figura 29-** Índice de azul de metileno em função dos tempos de contato para amostras ativadas em diferentes temperaturas e tempos de ativação com valores fixos de vazão de  $\text{CO}_2$  ( $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) e taxa de aquecimento ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Condições de análises: Temperatura  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ; Concentração da solução inicial de azul de metileno  $300 \text{ mg L}^{-1}$ ; Separação por centrifugação.

### 5.2.7.3.3 Influência do tipo de separação do carvão da solução

Os resultados obtidos para as amostras separadas por centrifugação e filtração estão apresentados na **Figura 30**. Por meio deles, observa-se que as amostras filtradas apresentaram um maior índice de azul de metileno em relação às amostras centrifugadas. Isso provavelmente ocorreu devido à retenção de parte do azul de metileno nos filtros qualitativos, o que mascarou a real concentração residual das soluções e superestimou a quantidade adsorvida. Sendo assim, a forma de separação mais adequada, nesse caso, seria a centrifugação.



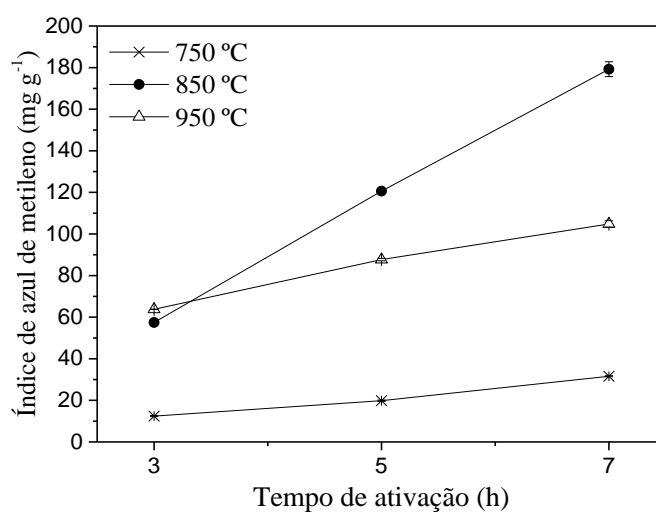
**Figura 30-** Comparação dos índices de azul de metileno dos carvões separados por filtração ou centrifugação para amostras ativadas em diferentes temperaturas e tempos de ativação com valores fixos de vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento (10°C min<sup>-1</sup>). Condições de análises: Temperatura 25±1 °C; Concentração da solução inicial de azul de metileno 300 mg L<sup>-1</sup>; Tempo de contato 7 dias.

#### 5.2.7.3.4 Índice de azul de metileno em relação aos processos de ativação

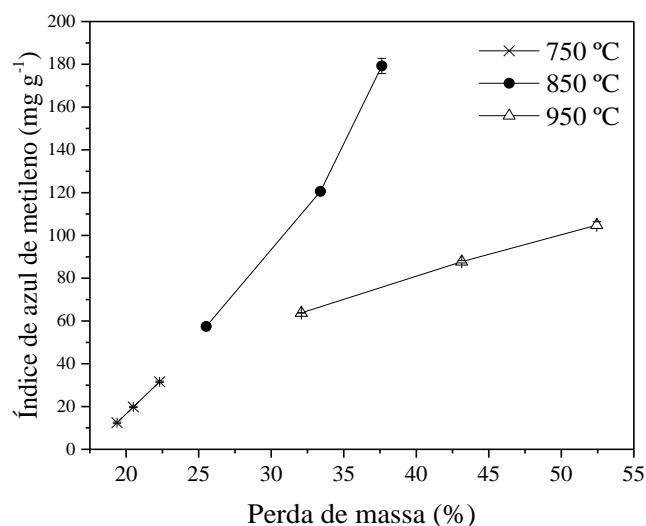
A partir dos resultados obtidos nos estudos dos parâmetros, optou-se por avaliar o processo de ativação a partir dos resultados do índice de azul de metileno obtidos com períodos de contato entre o carvão e a solução corante de 30 minutos e utilizando a centrifugação como forma de separação. O tempo de 30 minutos foi escolhido baseado nos tempos de contato de outras normas como, por exemplo, a norma japonesa JIS K 1474 para determinação do índice de azul de metileno e a NBR 12074 para determinação do índice de fenol, embora o equilíbrio não seja alcançado. É válido destacar que, em aplicações reais do carvão ativado em Estações de Tratamento de Água (ETA), o tempo de contato necessário para remoção de certa quantidade do adsorvato deve ser o menor possível.

Nas **Figura 31 e Figura 32** são apresentados os índices de azul de metileno em função dos tempos de ativação e da perda de massa, respectivamente, para as

temperaturas de 750, 850 e 950°C, mantendo-se constantes a vazão e a taxa de aquecimento. Diferentemente do verificado nos ensaios de adsorção de fenol e iodo, as amostras ativadas a 750°C apresentaram capacidades de adsorção de azul de metileno muito inferior as demais temperaturas. Isso acontece, porque as amostras ativadas a 750 °C apresentam prioritariamente microporos com baixíssimo volume de mesoporos, conforme apresentado na **Figura 19**, que desfavorece a adsorção de moléculas de maior tamanho como o azul de metileno.



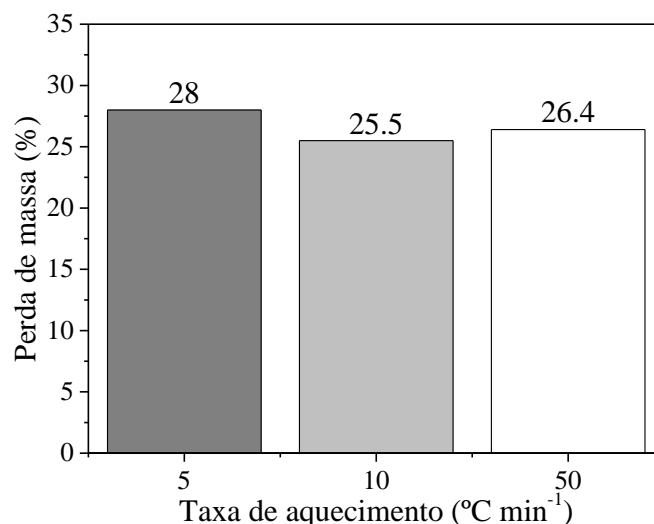
**Figura 31- Índice de azul de metileno dos carvões ativados em função dos tempos de ativação para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento (10°C min<sup>-1</sup>).**



**Figura 32-** Índice de azul de metileno dos carvões ativados em função da perda de massa para diferentes temperaturas de processo com valores fixos de vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento (10°C min<sup>-1</sup>).

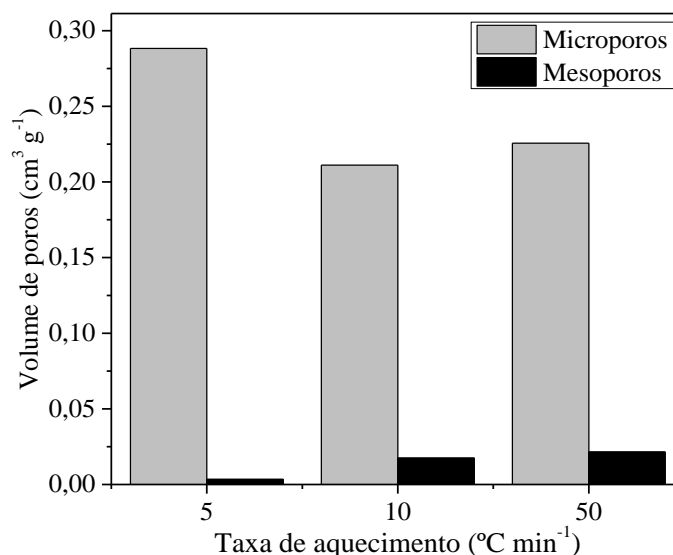
### 5.2.8 Efeito da taxa de aquecimento

Na **Figura 33**, são apresentadas as perdas de massa em função de diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 50 °C min<sup>-1</sup>) para as amostras ativadas a 850°C por 3 horas com vazão de CO<sub>2</sub> igual a 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Os resultados mostram que as perdas de massa para as diferentes taxas de aquecimento foram próximas. Para as taxas de 5 e 50 °C min<sup>-1</sup> a diferença entre os rendimentos foi de aproximadamente 2%. Ou seja, mesmo um aquecimento mais acelerado como o de 50 °C min<sup>-1</sup>, 10 vezes mais rápido do que o de 5 °C min<sup>-1</sup>, não resultou em uma perda de massa menor ou maior. Estes resultados permitem concluir que a taxa de aquecimento não foi um parâmetro relevante para afetar o rendimento global do processo.

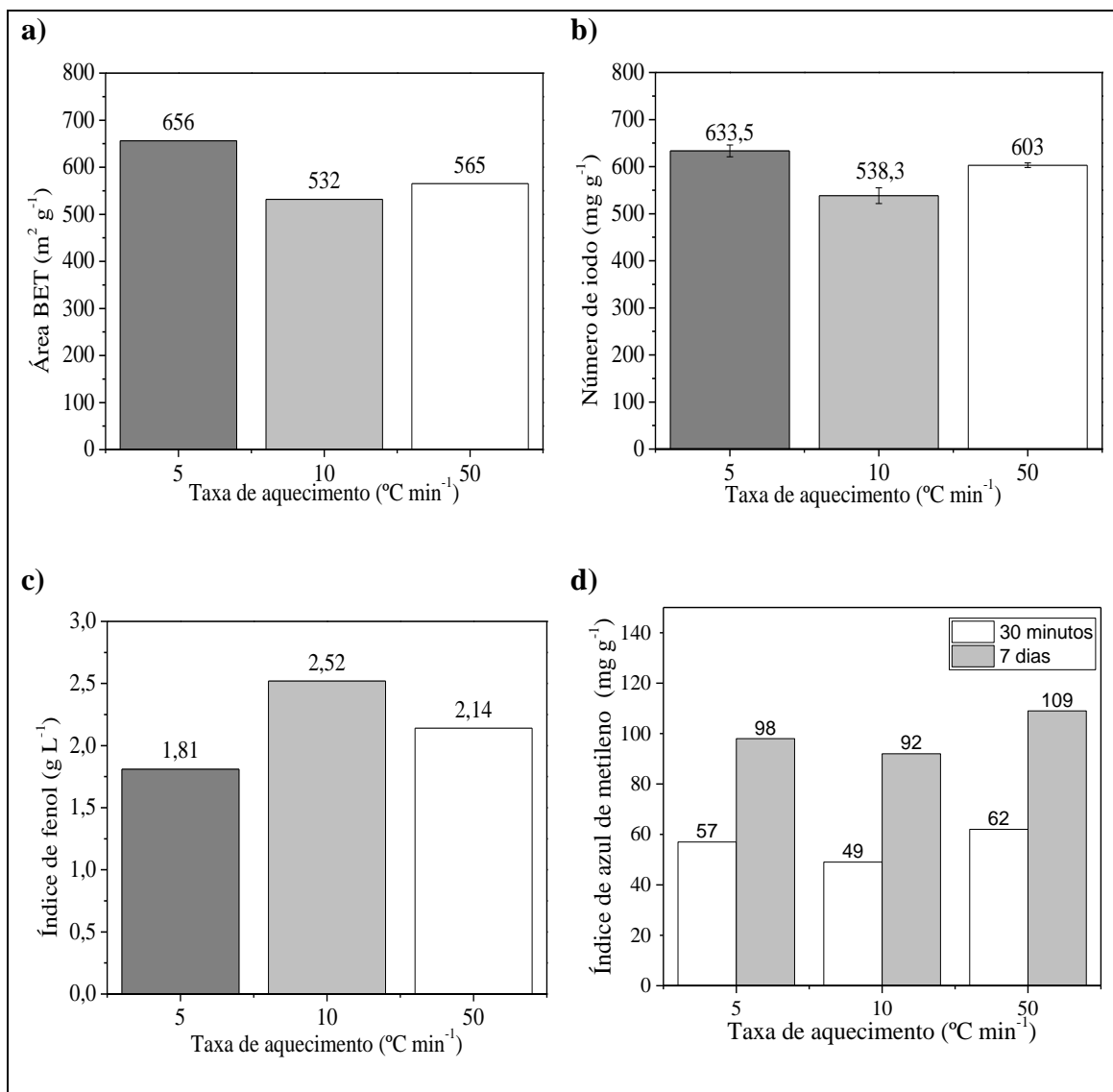


**Figura 33-** Perda de massa dos carvões ativados em função da taxa de aquecimento com valores fixos de temperatura (850°C), vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e tempo de ativação (3 horas).

Embora os rendimentos das amostras ativadas com as diferentes taxas de aquecimento sejam próximos, as porosidades desenvolvidas foram consideravelmente diferentes (**Figura 34**), o que resultou em diferentes capacidades de adsorção, como pode ser observado na **Figura 35**.



**Figura 34-** Volume de micro e mesoporos dos carvões ativados com diferentes taxas de aquecimento, fixando a temperatura (850°C), vazão de CO<sub>2</sub> (200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) e tempo de ativação (3 horas).



**Figura 35- a) Área superficial BET; b) Número de iodo; c) Índice de fenol; d) Índice de azul de metileno com 30 minutos e 7 dias de contato com o corante dos carvões ativados em função da taxa de aquecimento com valores fixos de temperatura ( $850^{\circ}\text{C}$ ), vazão de  $\text{CO}_2$  ( $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) e tempo de ativação (3 horas).**

Em relação à área superficial BET as amostras ativadas a  $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  apresentaram valor consideravelmente superior aos verificados para as demais taxas de aquecimento, de 10 e  $50 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , que foram relativamente próximas entre si. Esta maior área superficial resulta do maior volume de microporos da amostra ativada empregando-se a taxa de  $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , conforme mostra a **Figura 34**. Como consequência de sua maior área superficial, a amostra em questão também foi a que apresentou maior capacidade de absorção de iodo e fenol (neste ponto, é válido lembrar que um menor

índice de fenol corresponde a uma maior capacidade de adsorção por unidade de massa do adsorvente). Entretanto, ao observarmos o índice de azul de metileno, a amostra que apresentou maior capacidade de adsorção do corante foi a ativada a  $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , o que pode ser atribuído ao maior volume de mesoporos desta amostra em relação às demais. Este resultado evidencia a importância dos mesoporos para a adsorção de moléculas de maior tamanho.

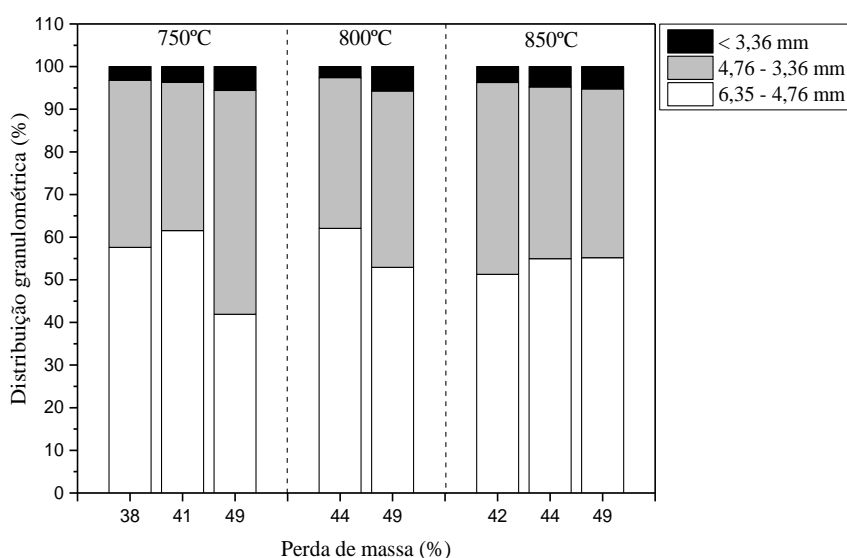
### **5.3 Caracterização do carvão ativado com gás da carbonização.**

Como no estudo de ativação do carvão de eucalipto utilizando o  $\text{CO}_2$  puro como agente ativante a temperatura de  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  não favoreceu o desenvolvimento da porosidade, optou-se por restringir o estudo de ativação com o gás da carbonização à faixa de  $750$  a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Além de  $750$  e  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a temperatura de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  também foi avaliada devido aos bons resultados obtidos para a temperatura de  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  e buscando-se uma possível redução do consumo energético no processo. Para as três temperaturas estudadas, buscou-se alcançar uma faixa de porosidade total (avaliada por meio de  $V_{0,95}$ , que leva em conta os micro e mesoporos) da mesma ordem daquelas obtidas durante as ativações com o  $\text{CO}_2$  puro, para posterior comparação das distribuições de tamanho de poros e das capacidades de adsorção dos materiais gerados.

Conforme reportado na Subseção 4.3.2, a vazão e a composição do gás de carbonização variaram durante o processo, o que impediu uma comparação mais precisa das taxas de gaseificação com aquelas verificadas durante as ativações com o  $\text{CO}_2$  puro. Entretanto, de uma maneira geral, observou-se uma perda de massa mais acelerada quando o gás da carbonização foi empregado. Por exemplo, para a temperatura de  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , uma perda de massa de 49% foi verificada em 1,5 h de ativação com o gás da carbonização, enquanto que, para a ativação com  $\text{CO}_2$  puro, 7 h de processo ocasionaram a uma perda de apenas 38%. Esta aceleração da perda de massa pode ser atribuída à presença, no gás da carbonização, de aproximadamente 3% de  $\text{O}_2$  (g). A saber, a reação do  $\text{O}_2$  com a matriz de carbono é termodinamicamente muito mais favorecida do que a reação do  $\text{CO}_2$  (g), conforme reportado na Subseção 3.2.

### 5.3.1 Distribuição do tamanho de partícula e diâmetro médio efetivo

Na **Figura 36**, está representada a distribuição granulométrica das partículas de carvão após o processo de ativação com o gás da carbonização. A distribuição foi semelhante à obtida durante a ativação com CO<sub>2</sub>; entretanto, na ativação com o gás da carbonização, observa-se uma maior fração de partículas com granulometria menor do que 3,36 mm e o diâmetro efetivo das amostras variou entre 4,39 e 4,98 mm. Essa redução no diâmetro efetivo, em relação às amostras ativadas com o CO<sub>2</sub> puro, também pode ser atribuída à presença de O<sub>2</sub> no gás ativante que promove a queima da matriz carbonácea, corroborando com os resultados apresentados na subseção anterior.



**Figura 36 - Distribuição granulométrica do carvão ativado com o gás da carbonização em função dos rendimentos para diferentes temperaturas de processo**

### 5.3.2 Análise imediata, análise elementar e ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)

Os resultados dos teores de umidade, cinzas e voláteis dos carvões ativados estão apresentados na **Tabela 15**. Todas as amostras de carvões ativados com o gás da carbonização, independente da temperatura, apresentaram valores de carbono fixo, cinzas, voláteis, pH<sub>PCZ</sub> e densidade próximos entre si e semelhantes às amostras ativadas com CO<sub>2</sub>.

**Tabela 15- Teores de umidade, cinzas e voláteis para carvões ativados com o gás da carbonização**

Temp. (°C)	Perda de massa (%)	Umidade (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)	Carbono fixo (%)	pH <sub>PCZ</sub>	Densidade (g mL <sup>-1</sup> )
750	37,6	0,3	1,9	4,4	93,6	10,26	0,228
750	40,6	0,3	2,9	4,1	93,0	10,18	0,228
750	49,0	0,5	2,1	4,5	93,4	10,13	0,225
800	43,7	0,5	3,9	4,2	91,9	10,24	0,223
800	49,4	0,5	2,4	4,6	92,9	10,28	0,220
850	42,2	0,3	3,3	4,1	92,6	10,22	0,227
850	43,8	0,1	2,4	4,0	93,5	10,28	0,220
850	49,2	0,1	2,1	3,6	94,4	10,29	0,217

As análises elementares das amostras ativadas com o gás da carbonização foram realizadas apenas para as amostras que apresentaram maiores perdas de massa (em torno de 49%) em cada temperatura, uma vez que foram as que apresentaram maior desenvolvimento da porosidade (**Tabela 16**). Os resultados obtidos foram semelhantes às análises das amostras ativadas com CO<sub>2</sub> puro (**Tabela 11**) com perdas de massas próximas.

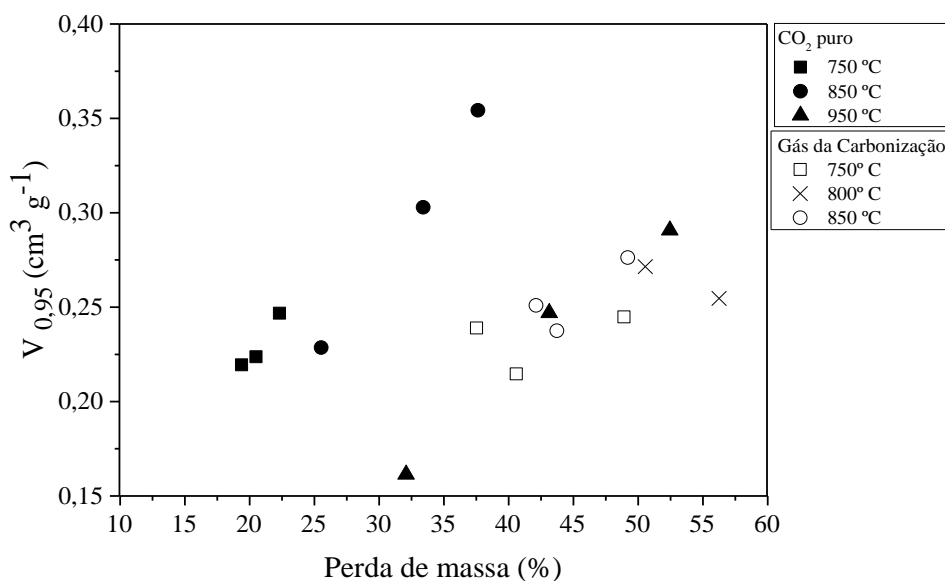
**Tabela 16- Teores de C, H, N, cinzas e oxigênio das amostras ativadas a 750, 800 e 850 °C com perdas de massa de 49% e respectivas razões atômicas**

Temp. (°C)	Perda de massa (%)	%C	%H	%N	%O	H/C*	O/C*
750	49,0	90,3	1,1	0,2	6,4	0,14	0,05
800	49,4	90,5	0,9	0,2	5,9	0,12	0,05
850	49,2	91,6	1,0	0,2	5,1	0,13	0,04

### 5.3.3 Caracterização da morfologia de poros

Os dados da **Figura 37** mostram que, para a obtenção de porosidades (expressas aqui em termos de  $V_{0,95}$ ), da mesma ordem das verificadas para os materiais obtidos a partir da ativação com o CO<sub>2</sub> puro na mesma faixa de temperatura, foram necessárias perdas de massa mais elevadas na ativação com o gás da carbonização. Estes resultados confirmam que, embora a presença de O<sub>2</sub> no gás ativante tenha acelerado a gaseificação

da matriz carbonácea, considerável parte desta gaseificação não foi efetiva para a geração de micro e mesoporos.

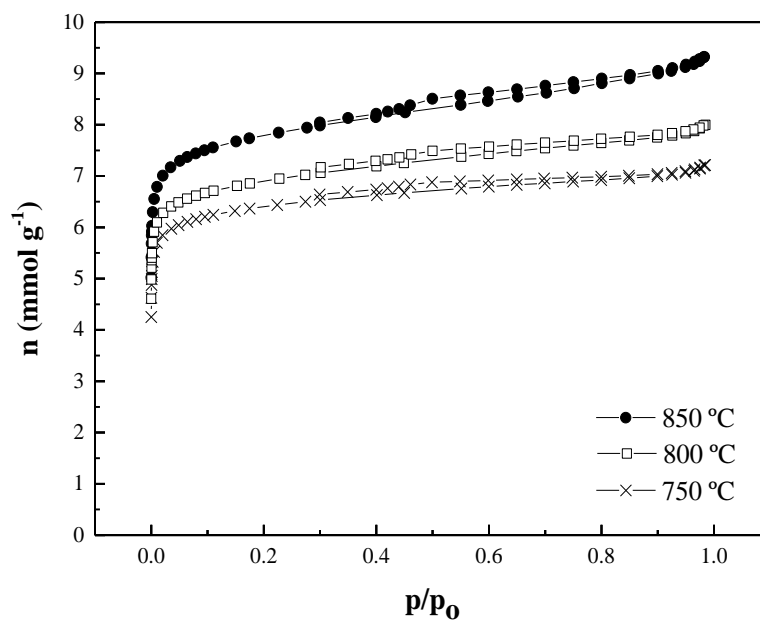


**Figura 37 -  $V_{0,95}$  em função da perda de massa para amostras de carvão ativadas com os diferentes agentes ativadores.**

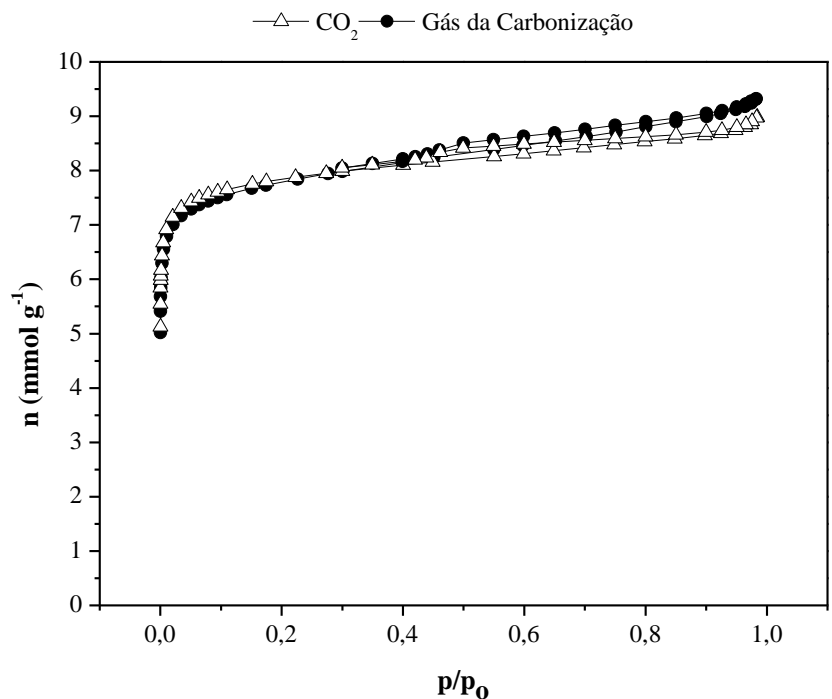
Os parâmetros referentes à morfologia de poros obtidos a partir das isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> das amostras ativadas com o gás da carbonização são compilados na **Tabela 17**. Na **Figura 38**, são apresentadas as isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras ativadas com o gás da carbonização nas diferentes temperaturas e que apresentaram perdas de massa de 49%. Em primeiro lugar, os dados e isotermas mostram que, para perdas de massa semelhantes, as ativações realizadas a 850 °C resultaram em um desenvolvimento mais acentuado da estrutura porosa. Em segundo lugar que, embora às custas de uma gaseificação muito superior, a ativação com o gás da carbonização levou ao desenvolvimento de uma porosidade muito similar àquele verificado nas amostras ativadas com o CO<sub>2</sub>, com os materiais resultantes apresentando isotermas que mesclam aspectos do Tipo I (b) e Tipo IV, com histerese Tipo H4 (poros em forma de fenda), indicando que as amostras são principalmente microporosas, com a presença de microporos mais amplos e mesoporos. Esta semelhança é ressaltada nas **Figura 39 e Figura 40**, que apresentam as isotermas e as curvas de distribuição de tamanho de poros de duas amostras com similar  $V_{0,95}$ , mas obtidas cada uma com um dos gases ativadores.

**Tabela 17- Caracterização da morfologia de poros dos carvões ativados com o gás da carbonização**

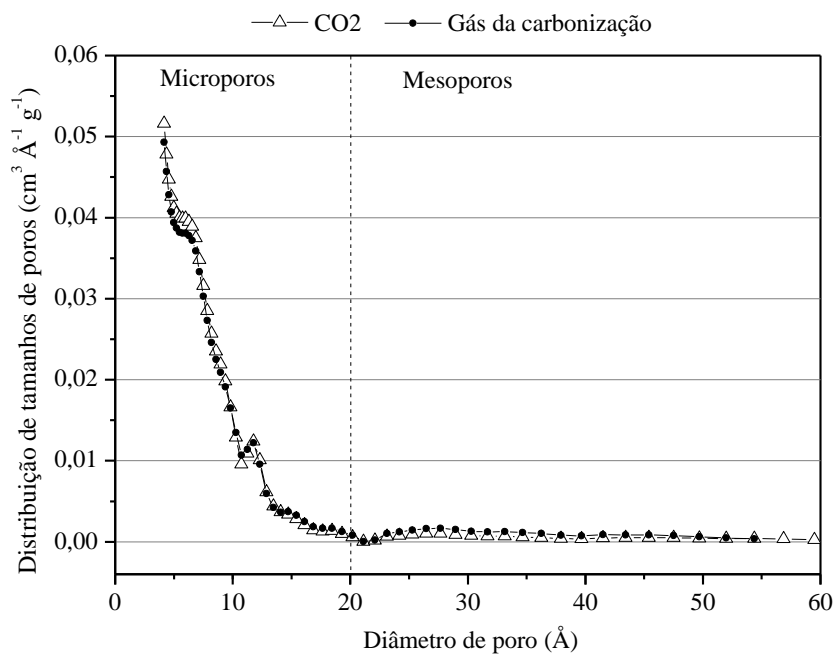
Temp.	Perda de massa (%)	$V_{0,95}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{mic}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{mes}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
750	37,6	0,239	0,215	0,024	530
750	40,6	0,215	0,196	0,019	491
750	49,0	0,245	0,227	0,018	565
800	43,7	0,255	0,238	0,017	597
800	49,4	0,271	0,244	0,027	607
850	42,2	0,306	0,251	0,056	603
850	43,8	0,266	0,238	0,028	591
850	49,2	0,316	0,276	0,040	680



**Figura 38- Isotermas de adsorção de nitrogênio dos carvões ativados com o gás da carbonização com perda de massa igual a 49% para as diferentes temperaturas de processo**



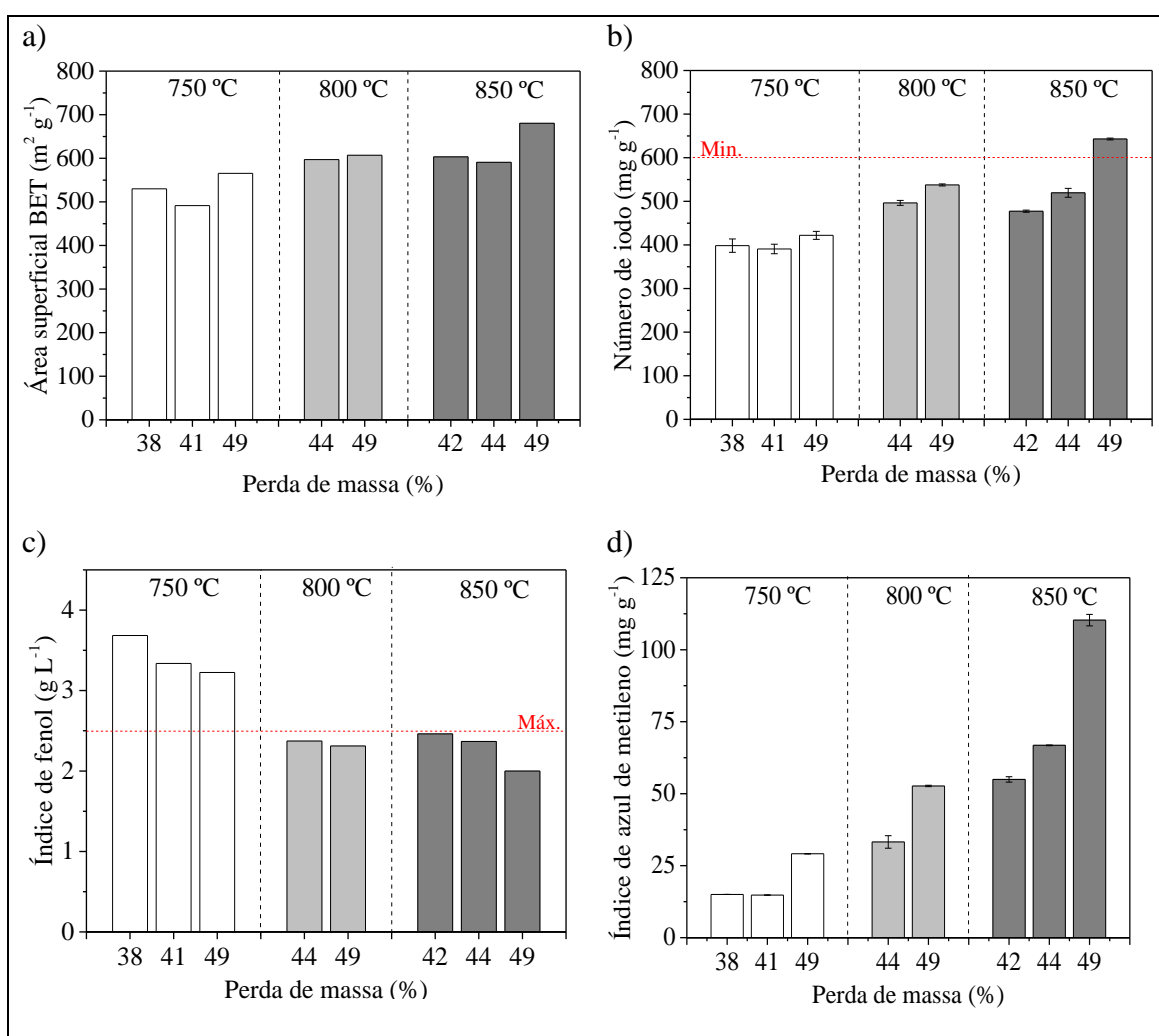
**Figura 39- Isotermas de adsorção de nitrogênio de duas amostras com similar  $V_{0,95}$  obtidas com os diferentes agentes ativadores.**



**Figura 40- Distribuição de poros de duas amostras com similar  $V_{0,95}$  obtidas com os diferentes agentes ativadores.**

### 5.3.4 Adsorção em fase líquida

Na **Figura 41** estão reportadas as capacidades de adsorção em fase líquida, representadas pelo número de iodo, índice de fenol e índice de azul de metileno das amostras de carvão ativadas com o gás da carbonização em função da perda de massa. Assim como verificado para as amostras ativadas com CO<sub>2</sub> puro na mesma faixa de temperatura (Subseção 5.2.7), as capacidades de adsorção em fase líquida apresentaram estreita relação com os parâmetros de morfologia de poros: quanto maior a porosidade e a área superficial, maiores o número de iodo e o índice de azul de metileno, e menor o índice de fenol, com pequenas exceções.



**Figura 41-** a) Área superficial BET; b) Número de iodo; c) Índice de fenol; d) Índice de azul de metileno dos carvões ativados com o gás da carbonização em função da perda de massa para diferentes temperaturas de processo.

Observa-se que: (i) para todos os parâmetros, quando comparadas amostras correspondentes com perdas de massa similares, as amostras ativadas a 850 °C mostraram desempenho superior ao das amostras obtidas nas demais temperaturas; (ii) para se obter capacidades de adsorção em fase líquida similares àquelas verificadas para as amostras ativadas com CO<sub>2</sub> puro, fizeram-se necessárias perdas de massa mais elevadas durante as ativações com o gás da carbonização; (iii) amostras com porosidades similares, apresentaram capacidades de adsorção similares em fase líquida independente do agente ativador utilizado (veja na **Tabela 18**, por exemplo, a comparação das amostras 850.5.CO<sub>2</sub> e 850.49%.GC, sendo a primeira a amostra ativada com CO<sub>2</sub> por 5 horas e perda de massa de 33% e a segunda a amostra ativada com o gás da carbonização com perda de massa de 49%).

**Tabela 18- Principais resultados das caracterizações das amostras ativadas com o gás da carbonização ou CO<sub>2</sub> puro a 850 °C**

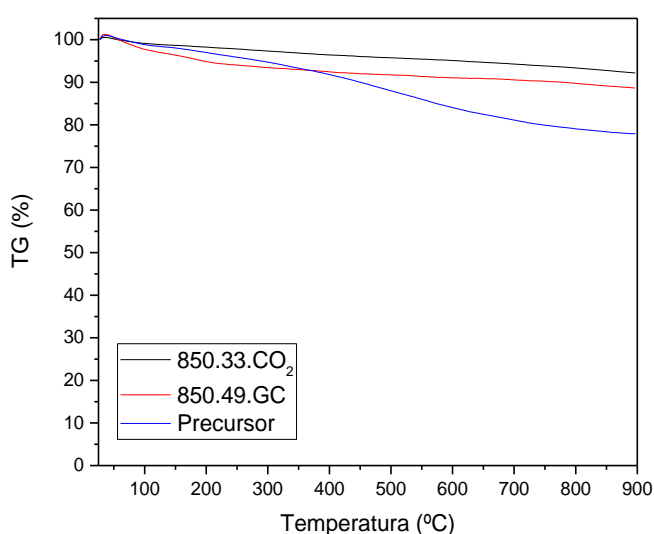
<b>Amostra</b>	<b>850.5.CO<sub>2</sub></b>	<b>850.49%.GC</b>
<b>Agente ativador</b>	CO <sub>2</sub>	Gás da Carbonização
<b>Temperatura (°C)</b>	850	850
<b>Perda de massa (%)</b>	33,4	49,3
<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	695	680
<b>V<sub>0,95</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	0,303	0,316
<b>V<sub>mic</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	0,277	0,276
<b>V<sub>mes</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	0,026	0,04
<b>Número de iodo</b>	672,1	642,9
<b>Índice de fenol (g.L<sup>-1</sup>)</b>	2,2	2,0
<b>Azul de metileno (mg g<sup>-1</sup>)</b>	121	110

Merece destaque o fato de que a amostra ativada a 850 °C com o gás da carbonização, com perda de massa igual a 49%, foi capaz de atender a especificação da norma NBR 11834 quanto ao número de iodo e índice de fenol. Além disso, todas as demais amostras ativadas a 800 e 850°C atenderam a especificação quanto ao índice de fenol, ou seja, apresentaram valores inferiores a 2,5 g L<sup>-1</sup>. Entretanto, elas não atingiram o limite mínimo para o número de iodo, que é de 600 mg L<sup>-1</sup>, muito embora os valores obtidos para área superficial BET e índice de iodo para as amostras utilizando o gás da carbonização foram próximos aos valores reportados por outros autores para carvões de

eucalipto ativados com CO<sub>2</sub> com perdas de massa próximas (ARRIAGADA; GARCÍA; REYES, 1994).

### 5.3.5 Análise térmica - Termogravimetria

As amostras de carvão ativado preparadas com os diferentes agente ativadores que apresentaram morfologia de poros semelhantes (850.5.CO<sub>2</sub> e 850.49%.GC), assim como o carvão vegetal precursor, foram submetidas à análise termogravimétrica, estando as curvas de TG obtidas representadas na **Figura 42**.



**Figura 42- Curvas termogravimétricas das amostras 850.5.CO<sub>2</sub> e 850.49%.GC e do carvão vegetal precursor.**

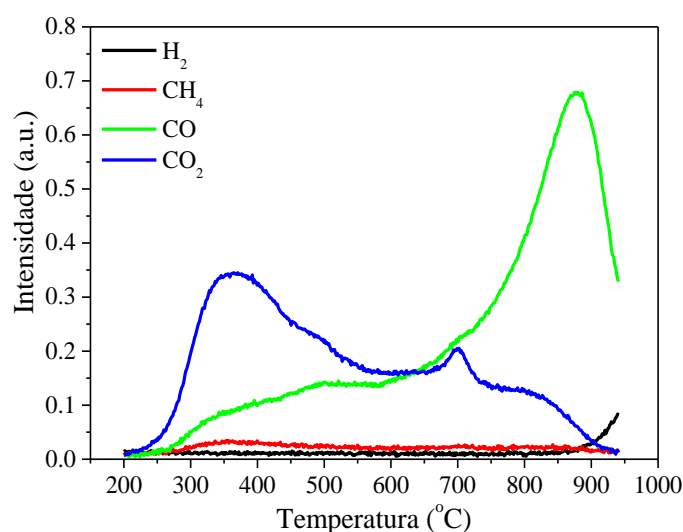
Para amostra de carvão vegetal precursor tem-se basicamente um evento de perda de massa ocorrendo entre aproximadamente 200 e 750 °C, com perda de massa de aproximadamente 17%, que pode ser atribuído à perda de carbonos alifáticos e hidrogênios e, principalmente, à decomposição de grupos oxigenados ácidos (ácidos carboxílicos, lactônicos e em especial, fenólicos) (OLIVEIRA, 2007).

Com relação às curvas TG das amostras ativadas, para todas elas verifica-se uma redução da perda de massa em relação à amostra de carvão vegetal precursor. O evento verificado para o precursor não é mais observado, pois os grupos correspondentes são degradados durante o tratamento térmico envolvido no processo de ativação física. Estas observações estão em concordância com as pronunciadas reduções dos teores de O e H

verificados nas **Tabela 11** e **Tabela 16** para as amostras ativadas. Em vez da perda intensa de massa, as curvas TG das amostras ativadas apresentam uma leve e constante redução de massa até 900 °C, supostamente devido à eliminação de grupos superficiais oxigenados ácidos remanescentes do processo de ativação. As amostras ativadas, 850.5.CO<sub>2</sub> e 850.49%.GC, apresentaram estabilidades térmicas semelhantes (TG's paralelas), diferindo apenas pela perda de massa observada até 200 °C na amostra ativada com o gás da carbonização, que provavelmente se deve a compostos adsorvidos. A porcentagem do resíduo final das amostras ativadas e do carvão precursor após o aquecimento até 900°C se aproximam dos valores para %C encontrados na análise elementar.

A amostra ativada com o gás da carbonização foi submetida à análise de TDP/MS (**Figura 43**) para avaliação da química de superfície. Os resultados mostram que a perda de massa corresponde principalmente à liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da decomposição dos grupos ácidos oxigenados e à emissão de CO associada a grupos funcionais contendo um oxigênio, de baixa acidez ou até básicos, como éteres, fenóis, hidroquinonas, cetonas e pironas que se decompõem em temperaturas elevadas.

Em relação à dessorção de CO<sub>2</sub>, o pico intenso em baixas temperaturas, com máximo em 360 °C, evidencia a presença de ácidos carboxílicos. Também é observado um pico discreto, ombro direito do pico mais intenso, com um máximo na faixa de 450-500 °C, que pode ser atribuído às lactonas. Finalmente, o pico com máximo em 700 °C pode ser associado à decomposição de anidridos que também é caracterizado pela liberação conjunta de CO (BELHACHEMI *et al.*, 2009).



**Figura 43- Curvas TPD/MS para CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> da amostra ativada com o gás da carbonização 850 °C, com perdas de massa de 49%.**

### 5.3.6 Considerações finais acerca da ativação com o gás da carbonização

A análise conjunta dos resultados até aqui apresentados ao longo da Subseção 5.3 permite fazer importantes considerações acerca do processo de ativação física do carvão vegetal com o gás da carbonização. Destacadamente, eles indicam que dois fenômenos ocorrem simultânea e independentemente durante o processo. Em primeiro lugar, o CO<sub>2</sub> presente no gás da carbonização age de maneira similar ao que acontece durante a ativação com o CO<sub>2</sub> puro. Por isso, desenvolve-se uma estrutura majoritariamente microporosa muito semelhante seja qual for o gás ativador empregado. Paralelamente, o O<sub>2</sub> presente na composição do gás da carbonização causa a queima da matriz carbonácea. O baixo teor de O<sub>2</sub>, entretanto, impede a queima completa do material, permitindo que parte dele seja gaseificado com o CO<sub>2</sub> para gerar a estrutura de poros.

Sendo assim, existem pelo menos três contribuições para a perda de massa durante os testes de ativação do carvão vegetal com o gás da carbonização: (i) o avanço do processo de pirólise, conforme já discutido na Subseção 5.2.1; (ii) a gaseificação com CO<sub>2</sub>, que desenvolve a porosidade; e (iii) a queima com O<sub>2</sub>, que não é eficaz para o desenvolvimento da porosidade. Como a última contribuição é exclusiva para a ativação com o gás da carbonização, isso explicaria por que esse procedimento, se comparado

com a ativação com CO<sub>2</sub> puro, requer uma maior perda de peso para alcançar uma dada porosidade.

Diferentemente, Tancredi *et al.*, (1996) ao estudarem a ativação de carvão vegetal de eucalipto com CO<sub>2</sub> puro e CO<sub>2</sub> contendo pequenas proporções de O<sub>2</sub>, obtiveram amostras com porosidades próximas e com perdas de massas semelhantes, independente da presença de O<sub>2</sub> no gás de ativação. A provável razão para os diferentes resultados é que, enquanto Tancredi *et al.*, (1996) utilizaram pequenas razões O<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub> (0,034 e 0,052), esta razão foi muito maior no agente ativador empregado no presente trabalho, em torno de 0,3, uma vez que o gás da carbonização apresenta em sua composição média 3% de O<sub>2</sub> e 10% de CO<sub>2</sub>.

Uma alternativa para aumentar o rendimento do processo seria a realização do resfriamento em atmosfera inerte, isso porque em temperaturas abaixo de 700 °C a reação entre o CO<sub>2</sub> e a matriz de carbono é tão lenta que não contribui para o desenvolvimento da porosidade, não trazendo vantagens para o produto, entretanto O<sub>2</sub> permanece queimando e reduzindo o rendimento.

O processo proposto no presente trabalho permite intergrar às etapas de carbonização e ativação em uma planta industrial com baixos investimentos, podendo ser empregado em outras unidades de pirolise rápida para o desenvolvimento da porosidade do biocarvão (Mohan et al., 2014) agregando valor ao produto.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos ao longo do presente trabalho mostraram a possibilidade de se obter, a partir de carvões de eucaliptos, carvões ativados que atendam a especificação para aplicação no tratamento de água por meio de um processo inovador de aproveitamento do gás gerado durante a etapa de carbonização do próprio precursor. O CO<sub>2</sub> presente no gás da carbonização age de maneira similar ao que acontece durante a ativação com o CO<sub>2</sub> puro, de maneira que os carvões ativados obtidos foram muito semelhantes, com estruturas majoritariamente microporosas. Paralelamente, a pequena proporção de O<sub>2</sub> presente na composição do gás da carbonização causa a queima parcial da matriz carbonácea, demandando uma maior perda de massa, em relação às ativações com CO<sub>2</sub> puro, para obtenção de carbonos com porosidades similares. A amostra ativada com o gás da carbonização a 850 °C, com perda de massa igual a 49%, apresentou área superficial BET de 680 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, V<sub>0,95</sub> de 0,316 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, V<sub>mic</sub> de 0,276 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, número de iodo de 643 mg g<sup>-1</sup> e índice de fenol de 2,0 g L<sup>-1</sup>, enquanto a amostra ativada com CO<sub>2</sub> puro com perda de massa de 33% apresentou área superficial BET de 695 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, V<sub>0,95</sub> de 0,303 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, V<sub>mic</sub> de 0,277 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, número de iodo de 672 mg g<sup>-1</sup> e índice de fenol de 2,2 g L<sup>-1</sup>. A temperatura de 850 °C foi identificada como a temperatura ótima de ativação para ambos os agentes ativadores testados.

Embora os carvões produzidos apresentem áreas superficiais relativamente baixas em relação a outros trabalhos publicados na literatura, que possuem áreas superficiais que muitas vezes superam 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, o objetivo do trabalho de produzir carvões que atendessem a especificação da norma NBR 11834 para aplicação no tratamento de água foi alcançado. Tendo em vista que a purificação da água é a principal aplicação do carvão ativado, correspondendo a 41% do consumo total mundial, a metodologia proposta mostra-se bastante promissora. O desenvolvimento da microporosidade dos carvões para obter um desempenho superior à especificação da norma levaria a uma perda de massa desnecessária, reduzindo o rendimento final do processo e aumentando os custos e o consumo de tempo, o que não é desejado em um processo industrial.

O trabalho realizado tem potencial para promover o desenvolvimento econômico de Minas Gerais, visto que o estado é o maior produtor de carvão vegetal do país e apresenta uma demanda por carvões ativados, principalmente para o tratamento de água,

sendo que não se tem conhecimento de produtores desse insumo no estado. Além de estimular a utilização de materiais precursores renováveis de florestas plantadas, substituindo o carvão mineral que é um dos principais precursores de carvão ativado, o trabalho permite o aproveitamento dos subprodutos gasosos da carbonização, enquadrando-se no conceito de economia circular.

## 7 REFERÊNCIAS

ABIOYE, Adekunle Moshood; ANI, Farid Nasir. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 52, p. 1282–1293, 2015.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 12074: Carvão ativado pulverizado - Determinação do índice de fenol - Método de ensaio. 1991a.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR12073: Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo - Método de ensaio. 1991b.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR12076: Carvão ativado pulverizado - Determinação da massa específica aparente - Método de ensai. 1991c.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR12077: Carvão ativado pulverizado - Determinação da umidade - Método de ensaio. 1991d.

ADILLA RASHIDI, Nor; YUSUP, Suzana. A Review on Recent Technological Advancement in the Activated Carbon Production from Oil Palm Wastes. *Chemical Engineering Journal*, v. 314, p. 277–290, 2016.

AMS, ASSOCIAÇÃO MINEIRA DE SILVICULTURA. Anuário Estatístico. 2014.

ARRIAGADA, Renán; GARCÍA, Rafael; REYES, Patricio. Steam and carbon dioxide activation of Eucalyptus globulus charcoal. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 60, n. 4, p. 427–433, 1994.

ASASIAN, Neda; KAGHAZCHI, Tahereh. Optimization of Activated Carbon Sulfurization to Reach Adsorbent with the Highest Capacity for Mercury Adsorption. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, v. 48, n. 13, p. 2059–2072, 2013.

ASTM. American Society for Testing Materials - ASTM C837: Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay. 1999.

ASTM. American Society for Testing Materials - ASTM D2866: Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. *ASTM Standards*, n. 1, p. 2, 2011.

ASTM. American Society for Testing Materials ASTM-D2862-10: Standard test method for particle size distribution of granular activated carbon. *ASTM Standards*, v. i, p. 1–6, 2010.

ASTM. American Society for Testing Materials D 5832 – 98: Standard Test Method for

Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples. *ASTM Standards*, p. 2, 2003.

BAÇAOUI, A. *et al.* Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon*, v. 39, n. 3, p. 425–432, 2001.

BELHACHEMI, Meriem *et al.* Preparation of activated carbon from date pits: Effect of the activation agent and liquid phase oxidation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, n. 1, p. 168–172, 2009.

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

CASCO, Mirian Elizabeth; MARTÍNEZ-ESCANDELL, Manuel; GADEA-RAMOS, Enrique; *et al.* High-pressure methane storage in porous materials: Are carbon materials in the pole position? *Chemistry of Materials*, v. 27, n. 3, p. 959–964, 2015.

CASCO, Mirian Elizabeth; MARTÍNEZ-ESCANDELL, Manuel; KANEKO, Katsumi; *et al.* Very high methane uptake on activated carbons prepared from mesophase pitch: A compromise between microporosity and bulk density. *Carbon*, v. 93, p. 11–21, 2015.

ÇEÇEN, Ferhan. Activated carbon. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. [S.l: s.n.], 2014. .

CEFIC. *European Council of Chemical Manufacturers' Federations. Test-method-for-Activated-Carbon\_86.pdf*. Disponível em: <[http://www.cefic.org/Documents/Other/Test-method-for-Activated-Carbon\\_86.pdf](http://www.cefic.org/Documents/Other/Test-method-for-Activated-Carbon_86.pdf)>. Acesso em: 20 abr. 2017.

CEYHAN, Ayhan Abdullah *et al.* A novel thermal process for activated carbon production from the vetch biomass with air at low temperature by two-stage procedure. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 104, p. 170–175, 2013.

CGEE/MDCI. *Modernização da produção de carvão vegetal: subsídios para revisão do Plano Siderurgia*. [S.l: s.n.], 2015.

CHO, Joon Hyung *et al.* Improvement of thermal regeneration of spent granular activated carbon using air agent: Application of sintering and deoxygenation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 9, p. 1641–1650, 2014.

DANISH, Mohammed; AHMAD, Tanweer. *A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [S.l: s.n.], 2018

DE LANGE, Martijn F. *et al.* Adsorptive characterization of porous solids: Error analysis guides the way. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 200, p. 199–215,

2014.

DONALD, Jaclyn; OHTSUKA, Yasuo; XU, Chunbao Charles. Effects of activation agents and intrinsic minerals on pore development in activated carbons derived from a Canadian peat. *Materials Letters*, v. 65, n. 4, p. 744–747, 2011.

DUBININ, M. M. Micropore structures of charcoal adsorbents. 1. A general characterization of micro- and supermicropores in the fissure model. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, v. 28, n. 8, p. 1560–1564, 1979.

EPE/MME, Empresa de Pesquisa Energética - Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional 2015: Ano base 2014. 2015.

FAOSTAT. *Forestry Production and Trade*. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>>.

FROMM, Jörg. *Wood formation of trees in relation to potassium and calcium nutrition. Tree Physiology*. [S.l: s.n.], 2010

GÓMEZ-SERRANO, Vicente *et al.* Preparation of activated carbons from walnut wood: A study of microporosity and fractal dimension. *Smart Materials and Structures*, v. 14, n. 2, p. 363–368, 2005.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. *Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [S.l: s.n.], 2018

GRAND VIEW RESEARCH. *Activated Carbon Market Size To Reach \$10.15 Billion By 2024*. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-activated-carbon-market>>. Acesso em: 3 abr. 2017.

GREWAL, Arshdeep; ABBEY, Lord; GUNUPURU, Lokanadha Rao. Production, Prospects and Potential Application of Pyroligneous Acid in Agriculture. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018.

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

GUO, Shenghui *et al.* Effects of CO<sub>2</sub> activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons. *Applied Surface Science*, v. 255, n. 20, p. 8443–8449, 2009.

IHS MARKIT. *Activated Carbon - Chemical Economics Handbook*. Disponível em: <<https://ihsmarkit.com/products/activated-carbon-chemical-economics-handbook.html>>.

INKWOOD RESEARCH. *GLOBAL ACTIVATED CARBON MARKET FORECAST 2018-2026*. [S.l: s.n.], 2017.

IUPAC. *MANUAL OF SYMBOLS AND TERMINOLOGY FÜR PHYSICOCHEMICAL QUANTITIES AND UNITS*. Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. 1971.

JIS. Japanese Industrial Standard JIS K 1474. *Japanese Standards Association*, 2014.

KANEKO, Yukihiro; ABE, Masahiko; OGINO, Keizo. Adsorption characteristics of organic compounds dissolved in water on surface-improved activated carbon fibres. *Colloids and Surfaces*, v. 37, n. C, p. 211–222, 1989.

KOWALCZYK, Piotr *et al.* Super-sieving effect in phenol adsorption from aqueous solutions on nanoporous carbon beads. *Carbon*, v. 135, p. 12–20, 2018.

LI, Lei; QUINLIVAN, Patricia A.; KNAPPE, Detlef R.U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, v. 40, n. 12, p. 2085–2100, 2002.

LIM, Wah Ching; SRINIVASAKANNAN, C.; AL SHOAIBI, Ahmed. Cleaner production of porous carbon from palm shells through recovery and reuse of phosphoric acid. *Journal of Cleaner Production*, v. 102, p. 501–511, 2015.

LÓPEZ CH, Liliana T.; CHEJNE, Farid; BHATIA, Suresh K. Effect of Activating Agents: Flue Gas and CO<sub>2</sub> on the Preparation of Activated Carbon for Methane Storage. *Energy and Fuels*, v. 29, n. 10, p. 6296–6305, 2015.

MARSH, Harry; RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco. *Activated Carbon*. [S.l: s.n.], 2006.

MDIC. *Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior via Internet do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior*. Disponível em: <<https://aliceweb.mdic.gov.br/>>.

MOHAMAD NOR, Norhusna *et al.* Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, n. 4, p. 658–666, 2013.

MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. 2004, [S.l: s.n.], 2004. p. 15–25.

MONTES-MORÁN, M. A. *et al.* On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. 2004, [S.l: s.n.], 2004. p. 1219–1224.

MORENO-CASTILLA, C *et al.* Changes in surface chemistry of activated carbons by

wet oxidation. *Carbon*, v. 38, n. 14, p. 1995–2001, 2000.

NABAIS, J. M. Valente *et al.* Phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: Influence of surface properties. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, n. 1-3, p. 904–910, 2009.

NASCIMENTO, R. F *et al.* Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Imprensa Universitária*, n. December, 2014.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (US) SAFE DRINKING WATER COMMITTEE. *Drinking water and health*. [S.l.: s.n.], 1980. v. 26.

NGERNYEN, Yuvarat; TANGSATHITKULCHAI, Chaiyot; TANGSATHITKULCHAI, Malee. Porous properties of activated carbon produced from Eucalyptus and Wattle wood by carbon dioxide activation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 6, p. 1046–1054, 2006.

OLIVEIRA, Silvia da Cunha. *Estudo da funcionalização da superfície de carbonos ativados com grupos básicos nitrogenados visando à separação e armazenamento de CO<sub>2</sub> a partir de misturas gasosas*. 2007. Universidade de Brasília, 2007.

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

PELEKANI, Costas; SNOEYINK, Vernon L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: The importance of pore size distribution. *Carbon*, v. 38, n. 10, p. 1423–1436, 2000.

PERRIN, A. *et al.* NaOH activation of anthracites: Effect of temperature on pore textures and methane storage ability. *Carbon*, v. 42, n. 14, p. 2855–2866, 2004.

PRAUCHNER, Marcos J. *et al.* Structural evolution of Eucalyptus tar pitch-based carbons during carbonization. *Biomass and Bioenergy*, v. 28, n. 1, p. 53–61, 2005.

PRAUCHNER, Marcos J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 152, p. 163–171, 2012.

PRAUCHNER, Marcos J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco. Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 109, n. 1-3, p. 581–584, 2008.

PRAUCHNER, Marcos J.; SAPAG, Karim; RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco.

Tailoring biomass-based activated carbon for CH<sub>4</sub> storage by combining chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or ZnCl<sub>2</sub> and physical activation with CO<sub>2</sub>. *Carbon*, v. 110, p. 138–147, 2016.

RAI PURI, Balwant; SINGH HAZRA, Ram. Carbon-sulphur surface complexes on charcoal. *Carbon*, v. 9, n. 2, p. 123–134, 1971.

RAPOSO, F.; DE LA RUBIA, M. A.; BORJA, R. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, n. 1-3, p. 291–299, 2009.

RESEARCH IN CHINA. *Global and China Activated Carbon Industry Report*. Disponível em: <<http://www.researchinchina.com/Htmls/Report/2016/10252.html>>. Acesso em: 5 abr. 2017.

RIVERA-UTRILLA, J. *et al.* Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of Hazardous Materials*, v. 187, n. 1-3, p. 1–23, 2011.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; LINARES-SOLANO, A. Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods. *Chemistry and Physics of Carbon*, v. 21, 1989.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SILVESTRE-ALBERO, J. Activated Carbon and Adsorption. *Reference Module in Materials Science*, n. April 2015, p. 50, 2016.

ROUQUEROL, F; ROUQUEROL, J; SING, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*.

SHAFEEYAN, Mohammad Saleh *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, 2010.

SHAMSIJAZEYI, Hadi; KAGHAZCHI, Tahereh. Simultaneous activation/sulfurization method for production of sulfurized activated carbons: Characterization and Hg(II) adsorption capacity. *Water Science and Technology*, v. 69, n. 3, p. 546–552, 2014.

SUHAS *et al.* An innovative approach to develop microporous activated carbons in oxidising atmosphere. *Journal of Cleaner Production*, v. 156, p. 549–555, 2017.

SUHAS; CARROTT, P. J M; RIBEIRO CARROTT, M. M L. Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 12, p. 2301–2312, 2007.

SULAIMAN, Fauziah; ABDULLAH, Nurhayati. Pyrolytic product of washed and unwashed oil palm wastes by slow thermal conversion process. *Journal of Physical Science*, v. 25, n. 2, p. 73–84, 2014.

SZYMAŃSKI, Grzegorz *et al.* The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. v. 40, p. 2627–2639, 2002.

TANCREDI, Néstor *et al.* Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. *Fuel*, v. 75, n. 15, p. 1701–1706, 1996.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808, 2001.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015.

VARIANT MARKET RESEARCH. *No Title*. Disponível em: <<https://www.variantmarketresearch.com/report-categories/chemicals-materials/activated-carbon-market>>.

VASILIEV, L.L. *et al.* *Activated carbon and hydrogen adsorption storage*. [S.l.: s.n.], 2007.

VASSILEV, Stanislav V. *et al.* An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, v. 89, n. 5, p. 913–933, 2010.

VELO-GALA, Inmaculada *et al.* Surface modifications of activated carbon by gamma irradiation. *Carbon*, v. 67, p. 236–249, 2014.

VILELA, Adriana de Oliveira. *Desenvolvimento e validação técnica, de um forno industrial de carbonização, modelo Container 2ª geração*. 2014. Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

VILLARROEL-ROCHA, Jhonny; BARRERA, Deicy; SAPAG, Karim. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 200, p. 68–78, 2014.

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

YAHYA, Mohd Adib; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W Zanariah. 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.

YANG, Kunbin *et al.* Textural characteristics of activated carbon by single step CO<sub>2</sub> activation from coconut shells. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 41, n. 3, p. 367–372, 2010.

YEUNG, Po-Ting *et al.* Preparation and characterization of bio-safe activated charcoal derived from coffee waste residue and its application for removal of lead and copper ions. *RSC Advances*, v. 4, n. 73, p. 38839, 2014.

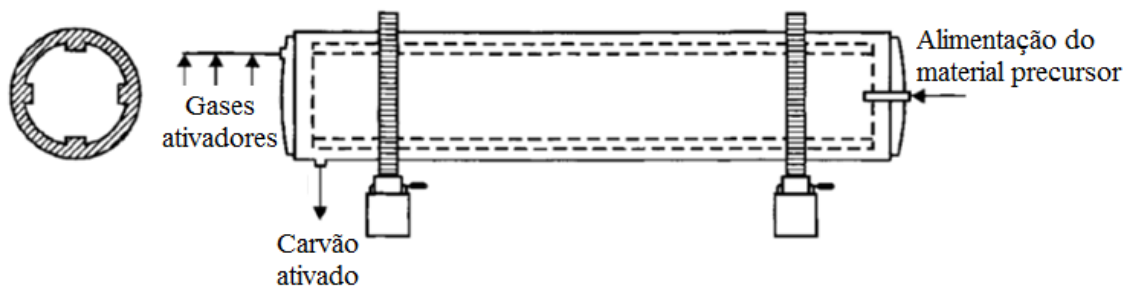
ZAGO, JAQUELINE FRANCISCHETTI. *INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO- QUÍMICAS DE CARVÕES ATIVADOS NA ADSORÇÃO DE SAXITOXINAS*. 2010. Universidade de Brasília, 2010.

ZDRAVKOV, Borislav D. *et al.* Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry*, v. 5, n. 2, p. 385–395, 2007.

## ANEXOS

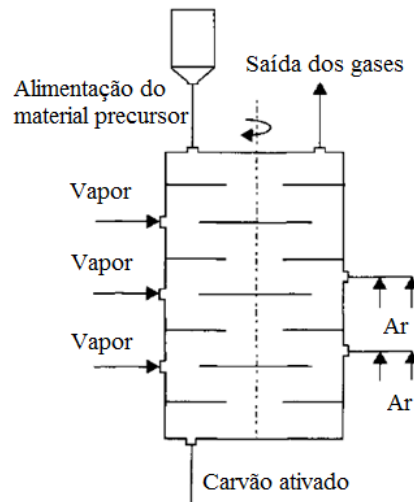
### Anexo 1 - Tipos de fornos para produção de carvão ativado

Os fornos rotativos (**Figura 42**) são os mais populares entre os produtores devido ao maior controle da estrutura porosa dos carvões ativados produzidos. O tempo de residência em relação aos demais fornos é maior e, devido ao grande comprimento, são necessários vários queimadores e linhas de fornecimento de gás distribuídas ao longo do forno. Os elevadores posicionados no interior do forno melhoram a mistura do material proporcionando assim uma gaseificação mais homogênea. A taxa de produção é definida pela velocidade de rotação, pelo ângulo do forno, pela injeção de vapor e pela taxa de dosagem e retirada de carbono. Os fornos rotativos, geralmente geram carvões microporosos com menor proporção de mesoporos (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).



**Figura 44- Representação esquemática do forno rotativo (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006)**

Nos fornos “multiple-hearth” (**Figura 42**), o eixo vertical central do forno move os braços rotativos transportando o material de um estágio superior para o próximo, caindo alternativamente próximo do eixo em um nível e próximo da parede no nível seguinte. Vários suprimentos de calor e vapor estão dispostos em diferentes níveis permitindo a regulação da temperatura. No entanto, a altura relativamente baixa do leito de carbono torna o tempo de residência mais curto em relação aos fornos rotativos e a qualidade do carbono pode ser ligeiramente inferior, com maior desenvolvimento da mesoporosidade. Este tipo de forno também é usado para regeneração de carvão ativado usado (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).



**Figura 45- Representação esquemática do forno “multiple-hearth” (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006)**

Os fornos de leito fluidizado são caracterizados por uma boa transferência de calor e massa, permitindo um excelente contato dos gases de ativação com as partículas de carbono. Com isso, o tempo de residência é o mais curto de todos os fornos de ativação. A indústria utiliza fornos fluidizados que são operados continuamente, com vários leitos fluidizados rodando em série. Desta forma, as condições experimentais podem ser diferentes em cada leito, para favorecer uma ativação mais controlada. O principal problema com este tipo de forno é a extensa reação e a alta queima externa das partículas, resultando em carvões ativados de qualidade relativamente pobre, utilizados principalmente na forma de pó para efeitos de descoloração. No entanto, desenvolvimentos recentes estão sendo feitos na concepção de fornos de leito fluidizado, tornando-os mais comumente utilizados pelos produtores (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

## Anexo 2 – Principais teorias de adsorção

A primeira teoria que relaciona a quantidade de gás adsorvida com a pressão de equilíbrio do gás foi proposta por Langmuir em 1918. Essa teoria deveria ser aplicada principalmente a sistemas envolvendo adsorção química, uma vez que se limita em considerar apenas a formação de uma monocamada do gás. Na década de 30, Brunauer, Emmett e Teller derivaram uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A equação BET é a mais comumente utilizada, embora sujeita a críticas em diversos pontos (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016).

Entre as considerações feitas por Brunauer, Emmet e Teller, assume-se que o adsorvente apresenta superfície homogênea, sobre a qual as moléculas adsorvem em múltiplas camadas, diferentemente do método desenvolvido por Langmuir, que é limitado a uma única camada. A teoria de BET também considera que, para a segunda e demais camadas, as moléculas podem ser adsorvidas antes do preenchimento completo das camadas inferiores. Assim, existe uma quantidade infinita de camadas quando  $(p/p_0)$  atinge a unidade. Além disso, não são consideradas interações laterais entre moléculas localizadas na mesma camada, tornando a "energia de adsorção molar" dentro de uma camada constante. Para a segunda e outras camadas assume-se que a "energia de adsorção molar" é igual ( $E_2$ ) e difere daquela da primeira camada ( $E_1$ ) (DE LANGE *et al.*, 2014).

A análise BET é normalmente baseada em isotermas de adsorção de nitrogênio ou argônio nos seus respectivos pontos de ebulição. No entanto, a adsorção do nitrogênio a baixas temperaturas pode dar origem a determinações errôneas quando se trata de amostras com estreita porosidade, devido a restrições cinéticas em função da baixa temperatura de medição, juntamente com o momento quadripolar da molécula adsorvida. Assim, a adsorção de  $\text{CO}_2$  permite que a porosidade estreita seja determinada com mais precisão em relação à adsorção de  $\text{N}_2$ . A aplicação da equação de Dubinin-Radushkevich aos dados de adsorção de dióxido de carbono fornece o volume de ultramicroporos, enquanto a adsorção de nitrogênio fornece o volume de microporos totais, sendo a diferença entre eles o volume de supermicroporos (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016).

Uma alternativa para determinação da distribuição do tamanho dos microporos é a calorimetria de imersão. A entalpia experimental de imersão em líquidos de diferentes dimensões moleculares pode ser convertida em volume de microporos e área superficial usando um carbono não poroso de referência apropriado (RODRIGUEZ-REINOSO; SILVESTRE-ALBERO, 2016).

O método mais comumente aplicado para determinar a distribuição de tamanho de poro para materiais contendo mesoporos é o desenvolvido por Barrett, Joyner e Halenda em 1951 ("método BJH"), embora alguns estudos recentes mostrem que o método BJH tende a subestimar a largura dos poros quando são menores do que 10 nm. Este método é baseado na equação de Kelvin e modificado para incluir a adsorção multicamada. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para  $P/P_0$  igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação (VILLARROEL-ROCHA; BARRERA; SAPAG, 2014).