

Produção, caracterização e avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados em forma de briquete

Production, characterization and evaluation of the adsorptive potential of activated carbon briquette shaped

Willian Miguel da Silva Borges¹, Ana Carolina Cunha Arantes¹, Guilherme Mello Mattos de Castro¹, Maria Lucia Bianchi¹, João Rodrigo Coimbra Nobre², Eliane Cristina de Resende³, Jonnys Paz Castro¹, Mário César Guerreiro¹

¹Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasile-mail: will_msb@hotmail.com, anacarolinacarantes@gmail.com, g.mmcastro@hotmail.com, bianchi@dqi.ufla.br, jonny_33@hotmail.com, guerreiro@dqi.ufla.br.

²Universidade do Estado do Pará, Centro de Ciências Naturais e Tecnologia, Departamento de Tecnologia e Recursos Naturais. Campus Universitário - 68628-557 - Paragominas, PA. e-mail: rodrigonobre@hotmail.com.br

³Instituto Federal de Minas Gerais - Campus Bambuí - Caixa Postal 05 - CEP: 38900-000. e-mail: eliane.resende@ifmg.edu.br

RESUMO

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

Palavras-chave: Candeia; Carvão Ativado; Briquete.

ABSTRACT

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

Keywords: Candeia; Activated charcoal; Briquette

1. INTRODUÇÃO

A indústria de extração do óleo α -bisabolol a partir da madeira de candeia gera grande volume de resíduo. O óleo extraído a partir da candeia é utilizado na indústria farmacêutica e de cosméticos. Parte do resíduo é utilizada para fornecer energia para as caldeiras durante o processo de extração e purificação do óleo; outra parte é acumulada nos pátios das fábricas, o que gera problemas com armazenamento e contaminação do ambiente [1]. Resíduos de candeia gerados a partir da produção de α -bisabolol são fontes ricas em carbono. Uma utilização alternativa para este material é a preparação de carvão ativado [2].

Carvões ativados são materiais carbonáceos caracterizados pela elevada área superficial e estrutura porosa altamente desenvolvida [3]. A escolha do precursor e as condições de ativação nos dão a possibilidade de conceber carvões ativados para diferentes aplicações. Atualmente, eles são amplamente utilizados em uma gama de aplicações, tais como usos médicos, remoção de poluentes e odores, separação de gases, suporte para catalisadores e purificação de água, dentre outros [4].

Dois tipos de processos são utilizados para produzir carvão ativado, a ativação química e a ativação física. Na ativação química, o material bruto, normalmente, é ativado por agentes ativadores, tais como KOH, NaOH, ZnCl₂, H₃PO₄ e K₂CO₃, dentre outros [5]. Já na ativação física utilizam-se gases, como CO_{2(g)} e vapor de água no processo de tratamento do material. Entretanto, o processo químico de ativação gera uma grande quantidade de resíduo e, portanto, provoca um maior impacto ambiental além de ser mais oneroso. Já no processo físico, são utilizadas temperaturas elevadas, porém, há uma menor geração de resíduos. Dessa forma, o impacto ambiental do processo físico é menor [6,7].

Carvões ativados podem ser trabalhados em forma de briquetes [8], pó ou granular, podendo ser utilizado em equipamentos como purificadores de água que trabalham com baixas taxas de fluxo de fluidos (isto é, ar ou água) em contato com o carvão ativado. Quando na forma de pó podem espalhar-se no recipiente, sendo arrastados para o interior do equipamento, causando problemas mecânicos nos casos em que a taxa do fluxo do fluido é relativamente alta, tal como num filtro de um aparelho de ar condicionado. Assim, os grânulos duros, pellets ou briquetes são utilizados em processos contínuos ou cíclicos, em que a força mecânica é uma propriedade importante a ser considerada [9].

Para o processo de briquetagem geralmente são utilizados ligantes, para que os briquetes ganhem resistência mecânica. Porém trabalhos realizados mostram que na produção de briquetes para utilização como material precursor na produção de carvão ativado não é necessário o uso de um material adesivo ou colante e pode-se utilizar somente o material lignocelulósico [10]. O aumento da temperatura faz com que a lignina se torne plástica e atue como ligante natural das partículas durante a compactação. Além da lignina, proteínas, amido, gorduras e carboidratos também são adesivos naturais da biomassa [11].

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

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostras

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

Os principais constituintes do resíduo estão descritos na Tabela 1. O baixo teor de cinzas e a quantidade de lignina presente no material são características do resíduo de candeia que fazem dele um bom material precursor para a produção de carvão ativado [4, 12].

Tabela 1: Constituição do resíduo de Candeia

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

2.2 Briquetagem

O resíduo madeireiro da candeia utilizado na briquetagem foi peneirado em peneiras com granulometria de 60 mesh. Foi empregada uma pressão de 150 bar para a produção dos briquetes (153 kgf cm⁻²), à temperatura de 150 °C e tempo de residência de 8 minutos. A quantidade de material inserido na briquetadeira para a produção de cada briquete foi de 6 g.

2.3 Carbonização

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

2.4 Processo de ativação dos carvões

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

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

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

2.5 Caracterização dos materiais

A quantificação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi realizada por meio de um analisador simultâneo de elementos (modelo Vario Micro cube, fabricado na Alemanha pela empresa ELEMENTAR). O teor de oxigênio foi determinado por diferença.

O método de Boehm foi utilizado para determinar os grupos químicos presentes na superfície dos carvões ativados em forma de briquetes [13]. Foi utilizado um titulador potenciométrico Metrohm (modelo Titrand 888, fabricado na Suíça). A metodologia baseia-se no uso de reações da química orgânica para a caracterização dos oxigênios quimiossorvidos na superfície do carvão ativado, como grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas [13,14]. O número de sítios com caráter básico pode ser avaliado utilizando-se HCl. Os CABs foram macerados para a realização do procedimento que consistiu em pesar, aproximadamente, 0,25 g de material que foram, posteriormente, colocados sob agitação, durante 24 horas, com 10 mL de NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹. O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se os reagentes Na₂CO₃, NaOH e HCl (0,05 mol L⁻¹). Após esse período, os carvões foram filtrados em papel de filtro (80 gm⁻² de gramatura, 205 µm de espessura e 14 µm de poros) e uma alíquota de 5 mL foi retirada de cada frasco. Nas amostras preparadas com NaOH e NaHCO₃, adicionaram-se 10 mL de HCl 0,05 mol L⁻¹ na amostra preparada com Na₂CO₃, adicionaram-se 15 mL de HCl 0,05 mol L⁻¹ e, na amostra preparada com HCl, adicionaram-se 10 mL de NaOH. Essa mistura foi deixada durante duas horas na presença de fluxo de N_{2(g)}, para total desgaseificação. Após as duas horas, realizou-se a titulação, em um titulador automático, com solução padronizada de NaOH ou HCl. A partir destes dados pode-se calcular o número de sítios relacionados ao conjunto de grupos orgânicos de caráter ácido e básico [15,16].

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

$$\text{Cálculo do } burn - offBO = \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Rendimento \%} = \frac{M_{final}}{M_{inicial}} \times 100 \quad (2)$$

Onde para o cálculo de *burn-off*, M_{inicial} é a massa inicial do material já carbonizado pronto para a ativação e M_{final} é a massa obtida após a ativação.

2.6 Cálculo da área BET estimada

A área BET descreve a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, e pode servir como base para a técnica de análise de medição de área superficial específica de um material [17].

Para o cálculo da área da superfície, o volume de microporos e o volume total de poros de carvões ativados foi utilizado o método desenvolvido por NUNES e GUERREIRO [18], que consiste em demonstrar que a área de superfície, o volume de microporos e o volume total de poros do carvão ativado podem ser estimados utilizando-se os valores de números de iodo e capacidade de adsorção de azul de metileno por meio de regressão múltipla. Foi empregado o software “Structural Characterization of Activated Carbon” (Desenvolvido na Universidade Federal de Lavras, Brasil), para calcular a área de superfície, o volume de microporos e o volume de poros total, utilizando os modelos desenvolvidos [18].

2.7 Índice de iodo e cálculo de área superficial com azul de metileno S_{AM}

O índice de iodo foi calculado segundo a norma descrito no Standard Test Method (D 4607-94) [19], em que o índice de iodo é definido como a quantidade (mg) de iodo adsorvida por grama de adsorvente.

Uma forma de se estimar a área superficial do carvão ativado é por meio da molécula modelo de azul de metileno. A molécula do corante catiônico azul de metileno, apresentada na Figura 1 é, geralmente, empregada como adsorbato, em testes de adsorção em fase líquida.

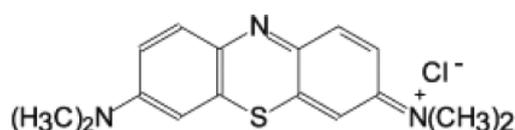


Figura 1: Molécula de azul de metileno

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

$$S_{AM} = 1000 * S_{AM}^{\circ} * q_m \quad (3)$$

em que $S_{AM}(\text{m}^2\text{g}^{-1})$ é a área do carvão ativado acessível ao azul de metileno, S_{AM}° é a área superficial do azul de metileno ($1,93 \text{ m}^2\text{mg}^{-1}$) e $q_m(\text{mg g}^{-1})$ é a capacidade máxima de adsorção de azul de metileno no carvão ativado [20].

2.8 Teste de adsorção

O procedimento feito em batelada consiste em colocar um briquete ativado em contato com 100 mL de solução do adsorbato azul de metileno ou fenol em diferentes concentrações, variando de 25 a 1000 mg L^{-1} . Os frascos foram mantidos sob agitação por 24 horas, à temperatura de $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Em seguida, a concentração remanescente foi monitorada por espectroscopia de UV-Visível, nos comprimentos de onda correspondentes AM: $\lambda = 665\text{nm}$ e fenol: $\lambda = 270\text{nm}$. Os dados das isotermas de equilíbrio foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, Equações 4 e 5, em que q_m é a capacidade máxima de adsorção; K_L é a constante de Langmuir; K_F e n são os coeficientes de Freundlich e R^2 é o coeficiente de correlação.

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

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

para os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

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

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

em que ABS_{Branco} e $ABS_{Amostra}$ são as absorvâncias, a 665 nm, para o azul de metileno e 270 nm para o fenol, do branco e da amostra com CAB, respectivamente.

Cada CAB foi colocado em uma solução com 100 mL de contaminante (azul de metileno ou fenol), à concentração de 1000 mg L⁻¹. Os testes têm a finalidade de analisar qual o potencial de adsorção de cada CAB.

2.9 Índice de resistência ao impacto

A resistência ao impacto dos materiais ativados foi determinada abandonando, várias vezes, os briquetes de uma altura de 2 m sobre um piso de concreto até que se quebrasse. O índice de resistência ao impacto (IRI) é calculado dividindo-se o número de vezes que o briquete foi largado contra o piso de concreto (A) pelo número de partes em que o briquete se quebrou (B), conforme a Equação 7. A partir destes dados, o IRI foi calculado [21].

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise elementar CHN-O

A Tabela 2 apresenta a composição elementar dos resíduos da madeira de candeia e dos carvões ativados briquetados produzidos (CABs). Quando comparados os carvões ativados e o material precursor, foi observado um aumento no teor de carbono e um aumento na relação C/H após os processos de ativação e carbonização. O aumento da relação C/H representa um aumento da aromaticidade do material. O aumento da temperatura e do tempo de ativação também promove o aumento da relação C/H. A diminuição no teor de oxigênio e de hidrogênio dos CABs, comparada à do precursor (candeia), ocorre devido à liberação de compostos oxigenados voláteis [22, 23].

Tabela 2: Constituição do resíduo de Candeia

Amostras	C(%)	H(%)	O ^b (%)	N(%)	C/H
Candeia	50,43	5,83	41,82	1,92	8,65
Carbonizado ^a	78,60	2,74	16,56	2,10	28,68
CAB700-1	81,84	2,02	14,34	1,80	40,51
CAB700-3	82,86	1,61	13,65	1,88	51,4
CAB800-1	83,01	1,41	13,33	2,25	58,87
CAB800-3	82,05	1,13	15,02	1,80	72,61
CAB900-1	85,11	0,92	12,18	1,79	92,51
CAB900-3	80,08	0,75	17,43	1,74	106,77

^aCarbonização realizada a 550°C por 60 min. ^bObtido por diferença

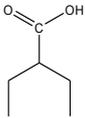
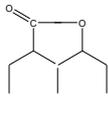
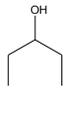
3.2 Análise da superfície e grupos funcionais

Os grupos funcionais da superfície dos CABs foram identificados pelo método titulométrico, utilizando-se a técnica de Boehm. As propriedades ácidas da superfície do carvão ativado são causadas pela presença de grupos carboxílicos, lactonas ou lactóis e grupos hidroxila de caráter fenólico. Esses grupos diferem em sua acidez e podem ser diferenciados pela neutralização com soluções de bicarbonato de sódio (NaHCO), carbo-

nato de sódio (Na_2CO_3) e hidróxido de sódio (NaOH) [24]. O total de sítios básicos foi identificado utilizando-se HCl , que reage com todos os grupos básicos.

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

Tabela 3: Grupos funcionais e total de sítios ácidos e básicos

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

Com o aumento da temperatura e do tempo de ativação, houve uma tendência na diminuição na acidez total. Observou-se diminuição na quantidade de ácido carboxílico na superfície dos carvões ativados. A diminuição na acidez dos materiais ocorre durante a ativação física a altas temperaturas. Há remoção de oxigênio da superfície dos carvões ativados. Sob alta temperatura, acima de 700°C, o tratamento térmico sob atmosfera inerte pode ser utilizado para remover seletivamente algumas das funcionalidades ácidas da superfície do carvão ativado [25]. As funções que contêm oxigênio são decompostas a 800-1000 °C, aumentando o caráter básico da superfície. A oxidação em fase gasosa dos carvões ativados aumenta, principalmente, a concentração de grupos hidroxila e carbonílicos da superfície [26].

3.3 Análise da área superficial

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

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

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

^a Rendimento em relação à massa de material carbonizado

TAER *et al.* [27] obtiveram resultados semelhantes, quando submetem pellets a uma variação de temperatura e tempo de ativação, observando-se um aumento na área superficial.

O azul de metileno é adsorvido em microporos de tamanhos na escala (0,8-2,0nm) e mesoporos (2,0-50nm), e a molécula de iodo é adsorvida em microporos (menores que 0,8nm) [18]. Como os valores de área de S_{am} não foram significativos para os carvões produzidos, sugere-se que o processo de ativação utilizado não foi capaz de aumentar os poros do material ou produzir microporos grandes ou mesoporos. Uma alternativa para se obter uma área maior com uma quantidade grande de micro e macro poros é a ativação química [5], é visto na literatura que a ativação química do resíduo de madeira provindo da extração do α -bisabolol utilizando $ZnCl_2$ e K_2CO_3 obtiveram matérias com área superficial BET próxima de $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ [2], porém é importante ressaltar que apesar da obtenção de grandes áreas a ativação química além de ter um custo mais elevado gera resíduos que posteriormente terão que ser tratados, esses fatos torna a ativação física mais interessante pois é mais barata e gera uma quantidade de resíduo menor [6, 7].

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

Na ativação de pellets, os processos e as reações químicas que ocorrem na superfície e nas camadas mais internas do material são distintos, assim como o tipo de função química formada é diferente [28]. Nos CAB de candeia deve ocorrer o mesmo, já que o material não está na forma de pó, e sim, compactado na forma de briquetes.

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

Valores de área BET estimada para os materiais CAB900-1 e CAB900-3 estão de acordo com resultados encontrados na literatura. Carvões ativados obtidos a partir de pellets de bagaço e melão de cana-de-açúcar com ativação física tiveram áreas que variaram de 272 a $455\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ [29].

3.4 Testes de adsorção

Todos os carvões ativados produzidos foram testados quanto à capacidade de adsorção das moléculas de azul de metileno e fênol. Os testes tiveram o objetivo de investigar o potencial desses carvões como adsorventes na remediação de efluentes líquidos. Os adsorbatos escolhidos apresentam tamanhos moleculares e propriedades eletrônicas distintas, o que os torna útil para a investigação da adsorção em poros de diferentes dimensões.

Por meio das isotermas de adsorção, apresentadas na Figura 2 é possível observar que o aumento do tempo e da temperatura de ativação promove um aumento na capacidade máxima de adsorção de azul de metileno nos CAB.

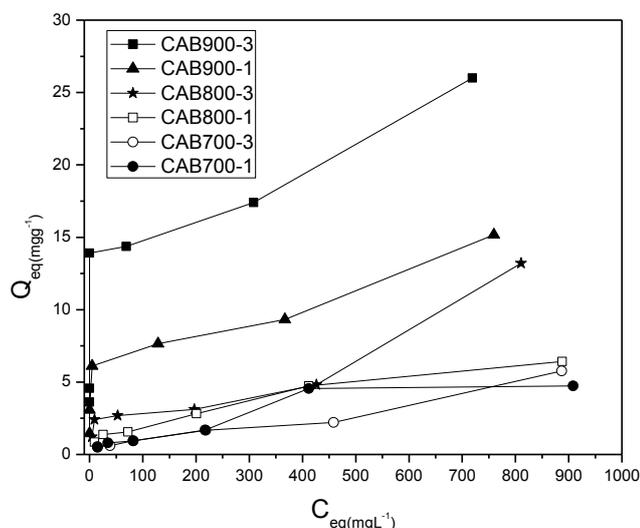


Figura 2: Isotermas de adsorção de AM nos CAB-700-1, CAB700-3, CAB800-1, CAB800-3, CAB900-1 e CAB900-3; (10mg de carvão em 10mL de solução de AM a 10, 25, 50 100, 250, 500 e 1.000 mg L^{-1} , 24 h, 25°C , $\text{pH}_{\text{natural}} \approx 6$).

O melhor resultado obtido foi com o CAB900-3 com um $Q_{eq} = 26 \text{ mg g}^{-1}$. Os valores de adsorção de azul de metileno encontrados eram esperados, comparando com os resultados observados na literatura. Na ativação de resíduos sólidos agrícolas para a produção de carvão ativado, foram obtidos valores de adsorção de $12,9 \text{ mg g}^{-1}$ [30]. AYGUN [31] ativou quimicamente granulados de casca de amêndoas, casca de noz, casca de avelã e caroço de damasco e obteve adsorções máximas de $1,33 \text{ mg g}^{-1}$, $3,53 \text{ mg g}^{-1}$, $8,82 \text{ mg g}^{-1}$ e $4,1 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Na Figura 3 observam-se as porcentagens de remoção de azul de metileno de soluções de concentração de 1000 mg L^{-1} para cada briquete. Observa-se que o CAB700-1 removeu 10% do azul de metileno da solução e o CAB900-3 removeu, aproximadamente, 23%. É observado que mantendo a temperatura de 700 e 900°C e variando o tempo de 1 e 3 horas há um pequeno aumento na adsorção de AM, já na temperatura de 800°C a variável tempo é significativa no aumento da adsorção. O estudo de tempo e temperatura de ativação é de extrema importância na viabilidade energética, grandes temperaturas demandam um custo energético alto e dependendo da finalidade que o material irá ser empregado a ativação se torna inviável.

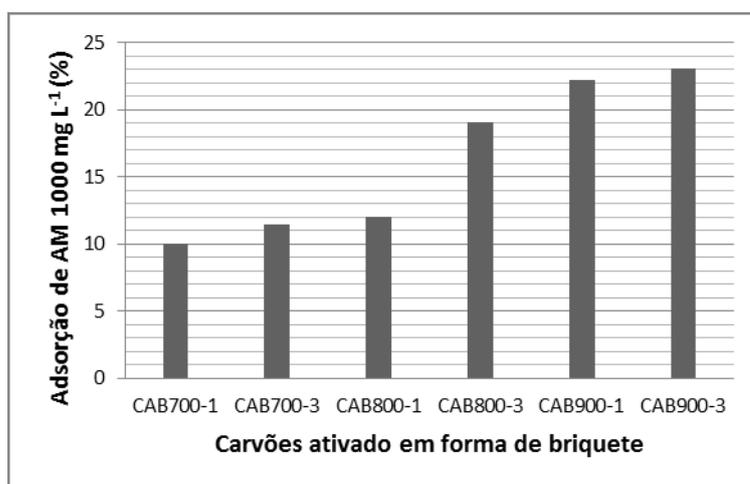


Figura 3: Porcentagem de adsorção de azul de metileno pelos carvões ativados briquetados em solução de concentração 1000 mg L^{-1} , $\text{pH}_{\text{natural}} \approx 6$.

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

De acordo com os dados experimentais apresentados na Tabela 5, os resultados obtidos para os CABs apresentaram melhores ajustes para o modelo de Freundlich, sugerindo que o processo de adsorção ocorre em uma superfície heterogênea, considerando que os sítios de adsorções têm capacidade de adsorções diferentes e que apresentam variações em função da cobertura da superfície [32].

O CAB900-3 apresenta na isoterma de Lagmuir um valor de K_L superior aos outros CABs, pode-se concluir que o aumento de tempo de ativação apresenta uma modificação nos sítios de ligação obtendo uma maior energia de adsorção, apesar do CAB900-1 apresentar um valor próximo de q_m do CAB900-3 o K_L do CAB900-1 sugere que o material possua sítios com energia de adsorção menor.

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

Azul de metileno			
Materiais	Langmuir		
	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	R^2
CAB700-1	6,1	0,002	0,88
CAB700-3	6,2	0,002	0,83
CAB800-1	8,4	0,002	0,95

CAB800-3	13,2	0,003	0,73
CAB900-1	16,0	0,006	0,64
CAB900-3	16,1	0,45	0,82
Materiais	Freundlich		
	1/n	$K_F(\text{mgL}^{-1})(\text{Lmg}^{-1})^{1/n}$	R^2
CAB700-1	0,56	0,100	0,89
CAB700-3	0,86	0,015	0,95
CAB800-1	0,85	0,016	0,95
CAB800-3	1,02	0,013	0,88
CAB900-1	0,22	2,890	0,80
CAB900-3	0,09	9,400	0,98

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

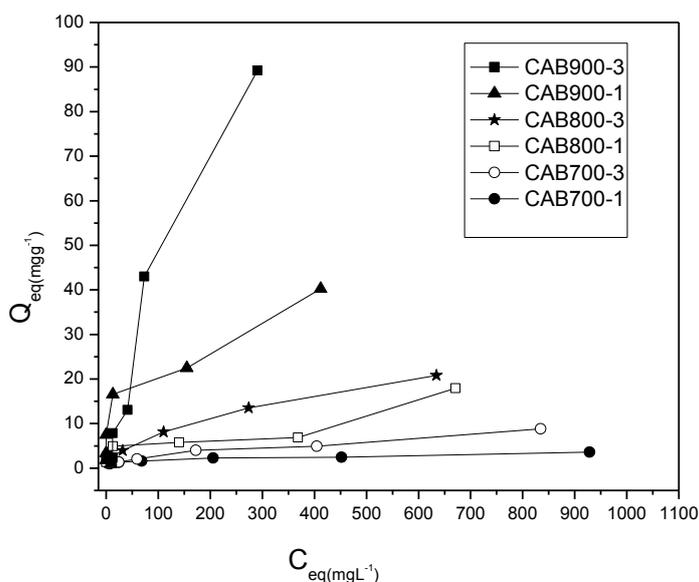


Figura 4: Isotermas de adsorção de fenol nos CAB-700-1, CAB700-3, CAB800-1, CAB800-3, CAB900-1e CAB900-3; (10 mg de carvão em 10mL de solução de fenol a 10, 25, 50 100, 250, 500 e 1.000mg L⁻¹, 24h, 25°C, C pH_{natural} ≈ 6).

A adsorção do fenol nos carvões ativados está relacionada com as características da área, porosidade e as propriedades da superfície. O fenol se liga na superfície do carvão ativado por meio de interações entre os elétrons do sistema- π , ou seja, os elétrons- π do anel aromático do fenol interagem por forças de London ao sistema- π das camadas gráficas do carvão [14]. Essa interação ocorre paralelamente ao plano basal do carvão ativado, ou com formação de um complexo doador-receptor. Nesse tipo de interação, os grupos superficiais, em especial a carbonila, interagem com o grupo OH do fenol. A ligação ocorre com o fenol perpendicular ao plano basal das camadas gráficas. Esse tipo de ligação tem sido apontado como a principal causa da irreversibilidade do processo de adsorção do fenol em carvão ativado [14, 33].

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

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

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

Avaliando a porcentagem de remoção de fenol de uma solução de 1000mg L⁻¹ pelos CABs, apresentado na Figura 5, observa-se que o CAB700-1 adsorveu somente 9,0%; já o CAB900-3 adsorveu, aproximadamente, 73%. O aumento de temperatura e tempo de ativação causa uma mudança nas características do material como o aumento na área superficial Tabela 4 e diminuição dos grupos ácidos Tabela 3, resultando em um aumento significativo na adsorção.

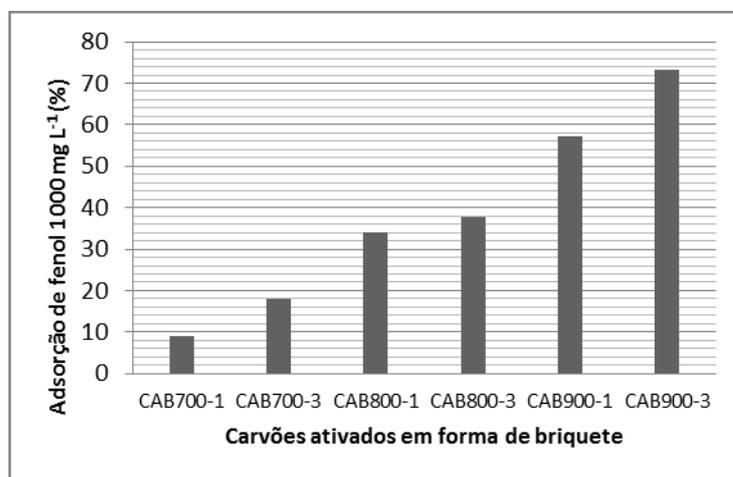


Figura 5: Porcentagem de adsorção do fenol pelos carvões ativados briquetados em solução de concentração 1000mg L⁻¹.

Como os carvões ativados estão na forma de briquetes, o interior do material teve um menor contato com o agente oxidante, ocorrendo uma ativação expressiva na superfície do briquete [28]. Além disso, a área dos CABs em contato com a solução a ser descontaminada é menor, se comparada à área de uma mesma massa de carvão ativado em pó. Porém, os resultados mostram que o CAB é capaz de adsorver fenol, além de ser facilmente removido da solução após a adsorção. Dessa maneira, os CABs têm potencial para serem utilizados como adsorvente.

3.5 Índice de Resistência ao Impacto (IRI)

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

pouca resistência física se quebram e são inviáveis. Somente IRI maiores que 50 são aceitos pela indústria [34]. Se compararmos esse valor com os verificados pelos CABs produzidos, de acordo com a Tabela 7, poderemos concluir que a resistência exigida pela indústria foi superada em 14% para o CAB900-3 e de até 300% para o CAB700-1.

Observa-se que, com o aumento do tempo e da temperatura de ativação, tem-se uma diminuição do IRI. Isso porque, em condições mais drásticas de ativação, o agente ativante ($\text{CO}_{2(g)}$) provoca uma maior oxidação do material e, assim, diminuindo o IRI, corroborando os resultados observados na literatura [35].

Tabela 7: Índice de resistência de impacto.

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

O CAB900-3 obteve os melhores valores para a adsorção de fenol e azul de metileno. E o menor valor de IRI (57), apesar do CAB900-3 apresentar a menor resistência obteve um valor superior ao exigido pela indústria. DEIANA *et al.* [8] obteve carvões ativados em forma de briquetes utilizando um mosto de uva como ligante, o trabalho apresenta materiais com IRI variando de 25 a 350. É importante salientar que os CABs não utilizaram nenhum tipo de ligante. O resíduo de madeira provindo da candeia mostrou-se não precisar de nenhum ligante apresentando IRI satisfatórios.

4. CONCLUSÃO

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

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

O carvão ativado de briquete mostrou ser um bom adsorvente para azul de metileno e fenol, adsorvendo 73% de fenol e 23% de azul de metileno em concentrações de 1.000 mg L^{-1} em ensaio do tipo batelada. Os melhores CABs apresentaram na suas isotermas capacidade máxima de adsorção de AM de $16,1 \text{ mg g}^{-1}$ com um K_F de $0,45 \text{ L mg}^{-1}$ e um K_L de $9,04 (\text{mgL}^{-1}) (\text{Lmg}^{-1})^{1/n}$, para as curvas de adsorção de fenol obteve-se uma capacidade máxima de adsorção de $98,20 \text{ mg g}^{-1}$ com um K_F de $0,009 \text{ L mg}^{-1}$ e um K_L de $1,07 (\text{mgL}^{-1}) (\text{Lmg}^{-1})^{1/n}$.

Essas características tornam os CABs de candeia uma alternativa interessante para a produção de carvão ativado em forma de briquete.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] ROSIMEIRE, C. S., LOURIVAL, M. M., FÁBIO, A. M., *et al.*, “Aproveitamento de resíduos da madeira de candeia (*Eremanthuserythropappus*) para produção de painéis cimento-madeira”, *Cerne*, v. 14, n. 3, pp. 241–250, Jan. 2008.
- [2] ELIANE, C. R., PAULIZA, H. R., MÁRIO, C. G., *et al.*, “Production and characterization of activated carbons from waste candeia (*EremanthusErythropappus*) and their application on organic compounds adsorption produção”, *Revista Colombiana de Quimima*, v. 39, n. 1, pp. 111–120, Apr. 2010.
- [3] HASAN, S., FUAT. G., YUNUS. O., “Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption”, *Journal Of Cleaner Production*, v. 93, n. 2, pp. 1–10, Jan. 2015.

- [4] JOÃO, M. V. N., CARLOS. E. C. L., P.J.M. C., *et al.*, “Production of activated carbons from almond shell,” *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 2, pp. 234–240, Feb. 2011.
- [5] MOLINA-SABIO, M., RODRIGUEZ-REINOSO. F., “Role of chemical activation in the development of carbon porosity”, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 241, n. 1–3, pp. 15–25, Jul. 2004.
- [6] MARÍA, S. C., CARLOS. A. P., LEIRE. Z., *et al.*, “A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides”, *Carbon*, v. 48, n. iii, pp. 3157–3168, May 2010.
- [7] MACIÁ-AGULLÓ, J. A., MOORE. B. C., CAZORLA-AMORÓS. D., *et al.*, “Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation”, *Carbon*, v. 42, pp. 1361–1364, Dec. 2004.
- [8] DEIANA, A. C., GRANADOS. L. M., PETKOVIS. M.F., *et al.*, “Use of grape must as a binder to obtain activated carbon briquettes”, *Brazilian Journal Chemical Engineering*, v. 21, n. 04, pp. 585–591, Dec. 2004.
- [9] ZHIQUAN, Q. Y., JOHN. C. M., EDWARD. D. T., “Preparation of high activity, high density activated carbon with activatable binder”, 1996.
- [10] LONGJIAN, C., LI. X., LUJIA. H., “Renewable energy from agro-residues in China: Solid biofuels and biomass briquetting technology”, *Renewable Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 9, pp. 2689–2695, Dec. 2009.
- [11] NALLADURAI, K., VANCE. M. R., “Factors affecting strength and durability of densified biomass products”, *Biomass and Bioenergy*, v. 33, n. 3, pp. 337–359, Mar. 2009.
- [12] YUAN, G., QIN-YAN. Y., YUAN-YUAN. S., *et al.*, “Optimization of high surface area activated carbon production from Enteromorpha prolifera with low-dose activating agent”, *Fuel Processing Technology*, v. 132, pp. 180–187, Jan. 2015.
- [13] BOEHM, H. P., “Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons”, *Carbon*, v. 32, n. 5, pp. 759–769, Jan. 1994.
- [14] VIVIANE, V. S. G., JOÃO. P. M., PATRÍCIA. B. M., *et al.*, “Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino”, *Química Nova*, v. 29, n. 6, pp. 1226–1232, Jun. 2006.
- [15] ALICIA, M. O., SARAH. L. G., KATELYN. R. H., *et al.*, “Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant”, *Carbon*, v. 48, n. 12, pp. 3313–3322, May 2010.
- [16] SARAH, L. G., KIM. D. T., ALICIA. M. O., *et al.*, “Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination”, *Carbon*, v. 48, pp. 1252–1261, Dec. 2010.
- [17] TERESA, J. BANDOSZ, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, 1st ed., v. 7. New York, Elsevier, 2006.
- [18] CLEITON, A. N., MÁRIO. C. G., “Estimation of Surface Area and Pore Volume of Activated Carbons by Methylene Blue and Iodine Numbers”, *Química Nova*, v. 34, n. 3, pp. 472–476, Jan. 2011.
- [19] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS., “D4607 – 94 Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon”, 2011.
- [20] STAVROPOULOS, G. G., ZABANIOTOU. A. A., “Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 82, n. 1, pp. 79–85, Mar. 2005.
- [21] RICHARDS, S. R., “Physical testing of fuel briquettes”, *Fuel Processing Technology*, v. 25, pp. 89–100, Sep. 1990.
- [22] GOUTAM, C., DOUGLAS. G. M., NARENDRA. N. B., *et al.* “Preparation and characterization of chars and activated carbons from Saskatchewan lignite”, *Fuel Processing Technology*, v. 87, n. 11, pp. 997–1006, Jul. 2006.
- [23] GABRIELA, M. C., ANELISE. L. A. D., MARIA. L. B., *et al.*, “Use of sawdust Eucalyptus sp. in the preparation of activated carbons”, *Ciência e Agrotecnologia*, v. 36, n. 1, pp. 69–77, Feb. 2012.
- [24] BOEHM, H. P., “Surface oxide on carbon and their analysis: a critical assessment”, *Carbon*, v. 151, n. 3, pp. 417–30, Mar. 2007.
- [25] SEYED, A. D., TANJU. K., “Adsorption of oxygen by heat-treated granular and fibrous activated carbons”, *Journal Colloid and Interface Science*, v. 274, n. 1, pp. 1–8, Jan. 2004.
- [26] FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA. M. F. R., FREITAS. M. M. A., *et al.*, “Modification of the surface chemistry of activated carbons”, *Carbon*, v. 37, n. 9, pp. 1379–1389, Dec. 1999.

- [27] ERMAN, T., MOHAMAD. D., IBRAHIM. A. T., *et al.*, “Physical, electrochemical and supercapacitive properties of activated carbon pellets from pre-carbonized rubber wood sawdust by CO₂ activation”, *Current Applied Physics*, v. 10, n. 4, pp. 1071–1075, Jan. 2010.
- [28] LUIZ, C. M. C., MARIA. H. A., KARIM. S., *et al.*, “High surface area functionalized carbon briquettes: A novel Adsorbent for contaminants from water”, *Journal of th Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 5, pp. 899–902, Sep. 2005.
- [29] GILBERTO, C. G., ELISABETE. S. M., NEHEMIAS. C. P., *et al.*, “Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melão de cana”, *Acta Scientiarum Technology*, v. 28, pp. 21–27, Jun. 2006.
- [30] FAWZI, B., SAMEER. A., LEEMA. A., “Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters”, *Process Biochemistry*, v. 39, n. 2, pp. 193–202, Feb. 2003.
- [31] AYGUN, A, YENISOY-KARAKAS. S., DUMAN. I., “Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 66, n. 2–3, pp. 189–195, Dec. 2003.
- [32] ALINE, D., MARIA. C. T. L., CLÓVIS. A. R., “Adsorption of congo red dye by hydrophobic O-carboxymethyl chitosan derivatives”, *Química Nova*, v. 34, n. 5, pp. 764–770, Mar. 2011.
- [33] DABROWSKI, A., PODKOSCIELNY. P., HUBICKI. Z., *et al.*, “Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review”, *Chemosphere*, v. 58, n. 8, pp. 1049–1070, Sep. 2005.
- [34] RUBIO, B., IZQUIERDO. M. T., SEGURA. E., “Effect of binder addition on the mechanical and physicochemical properties of low rank coal char briquettes”, *Carbon*, v. 37, n. 11, pp. 1833–1841, Jan. 1999.
- [35] ALEJANDRO, A., NATALIA. M., NÉSTOR. T., *et al.*, “Activated carbon briquettes from biomass materials”, *Bioresource Technology*, v. 98, n. 8, pp. 1635–41, May 2007.