

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

TESE

**Carvões Ativados de Bambu (*Bambusa vulgaris*)
como Tecnologia Excelsa para Remoção de
Poluentes Ambientais**

Gregório Mateus Santana

2018



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

**CARVÕES ATIVADOS DE BAMBU (*Bambusa vulgaris*) COMO
TECNOLOGIA EXCELSA PARA REMOÇÃO DE
POLUENTES AMBIENTAIS**

GREGÓRIO MATEUS SANTANA

Sob a Orientação do Professor
Roberto Carlos Costa Lelis

e Co-orientação dos Professores
Emília Morallón-Núñez
Emerson Freitas Jaguaribe

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

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2018

M231c Mateus Santana, Gregório, 1989-
Carvões ativados de bambu (*Bambusa vulgaris*) como
tecnologia excelsa para remoção de poluentes
ambientais / Gregório Mateus Santana. - 2018.
107 f.: il.

Orientador: Roberto Carlos Costa Lelis.
Coorientador: Emília Moralón-Núñez.
Tese (Doutorado). -- Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Ciências
Ambientais e Florestais, 2018.

1. Síntese de adsorventes. 2. Produtos com alto
valor agregado. 3. Aplicações ambientais. I. Costa
Lelis, Roberto Carlos, 1965-, orient. II. Moralón
Núñez, Emília, 1965-, coorient. III Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação
em Ciências Ambientais e Florestais. IV. Título.

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

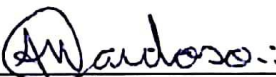
GREGÓRIO MATEUS SANTANA

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

TESE APROVADA EM 28/02/2018



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



Alexander Machado Cardoso. Prof. Dr. UEZO



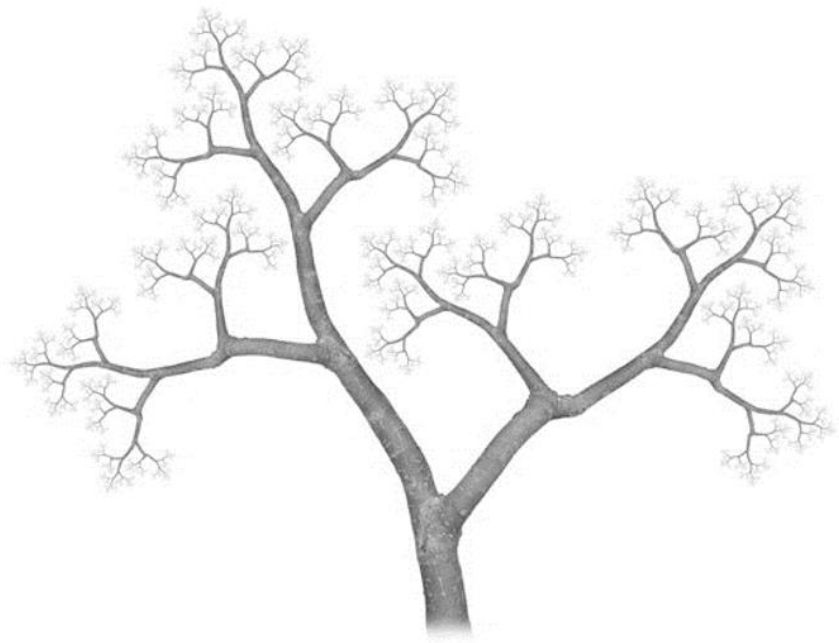
Claudio Rocha Lopes. Prof. Dr. UFF



Giselle de Maltos Araújo. Profa. Dra. UFRJ



Henrique Trevisan. Prof. Dr. UFRRJ



Lucas e Meseguer (2018)

“A diferença entre o que fazemos e o que somos capazes de fazer seria suficiente para resolver a maioria dos problemas do mundo”.

Mahatma Gandhi

AGRADECIMENTOS

Ao longo dessa caminhada foram recebidas orientações, realizados estudos e passagens por Instituições diversas que consolidaram o conhecimento obtido, na qual agradeço:



Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Instituto de Florestas (IF), Departamento de Produtos Florestais (DPF), Seropédica, Rio de Janeiro, Brasil.



Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Centro de Tecnologia (CT), Departamento de Engenharia Mecânica (DEM), Laboratório de Carvão Ativado (LCA), Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais (TECNOMAT), Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), João Pessoa, Paraíba, Brasil.



Universidade de Maryland (UMD), Companheiro das Américas, Programas de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, College Park, Maryland, Estados Unidos.



Universidade de Alicante (UA), Instituto Universitário de Materiais de Alicante, Grupo de Eletrocatalise e Eletroquímica de Polímeros (GEPE), Alicante/San Vicente del Raspeig, Espanha.



Empresa Celulose e Papel de Pernambuco S.A. (CEPASA), Grupo Industrial João Santos, Goiana, Pernambuco, Brasil.



Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Centro de Saúde e Tecnologia Rural (CSTR), Unidade Acadêmica de Engenharia Florestal (UAEF), Laboratório de Tecnologia Produtos Florestais (LTPF), Patos, Paraíba, Brasil.



Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Departamento de Ciências Florestais e da Madeira (DCFM), Jerônimo Monteiro, Espírito Santo, Brasil.



Universidade Federal de Lavras (UFLA), Departamento de Ciências Florestais (DCF), Departamento de Química (DQI), Lavras, Minas Gerais, Brasil.

Agradeço aos professores e amigos do PPGCAF/IF/UFRRJ por toda atenção recebida. Poderia destacar: Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis (orientador), Prof. Dr. Heber dos Santos Abreu (*in memoriam*), Prof. Dr. Alexandre Miguel do Nascimento; Juliana Oliveira Lopes, Carlos Henrique, Bruno, Letícia, Monique; Vanessa, Fernanda, Patrícia e todos os demais.

Agradeço aos professores e amigos do LCA/DEM/CT/UFPB por toda atenção recebida. Poderia frisar: Prof. Dr. Emerson F. Jaguaribe (co-orientador), Prof. Dr. Rennio Félix Senna, Prof. Dr. Sandro Marden Torres e o técnico Anderson Meyson (Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais - TECNOMAT), Prof. Dr. Raúl Rosenhaim (Laboratório de Combustíveis e Materiais - LACOM), Simone Gomes, Wendell Venicio, Jean Constantino, Alexandre, Diogo, Ricardo, Josimar, Ester, Juliana, Andreanne, Gabriel, Polenna, Rosa, Amanda, Daiana e todos os demais.

Agradeço aos professores e amigos adquiridos no Intercâmbio em Ecologia e Gestão de Recursos Naturais, Universidade de Maryland, College Park, Maryland, Estados Unidos. Poderia citar: Dr. Lowell Adams, Dr. Petter May, Dr. Michael Jones, Prof. Dr. Leandro Fontoura, Fredy, Simony, Bruno, Alan, Caroline, Márcio, Andréa, Marcela, Cláudia, Milena e todos os demais.

Agradeço aos professores e amigos adquiridos no Doutorado Sanduiche do Grupo de Eletrocatalise e Eletroquímica de Polímeros, Instituto Universitário de Materiais de Alicante, Universidade de Alicante, Alicante/San Vicente del Raspeig, Espanha. Poderia evidenciar: Profa. Dra. Emília Morallón-Núñez (co-orientadora); Prof. Dr. Diogo Cazorla-Amorós; Dr. Raúl Berenguer, Prof. Dr. Francisco Montila, Edwin Bohorquez, Andrés, José, Sandra, Maribel e todos os demais.

Um agradecimento especial ao Prof. Dr. Juarez Benigno Paes (UFES), Prof. Dr. Carlos R. de Lima (UFCEG), Prof. Dr. Paulo F. Trugilho (UFLA) e Prof. Dr. Claudio R. Lopes (UFF) pelas orientações e atenção recebidas sempre que preciso.

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto C. C. Lelis por toda a atenção, dedicação, confiança depositada e disponibilidade de tempo e ao meu orientador inicial do doutorado Prof. Dr. Heber dos S. Abreu (*in memoriam*) pelo incentivo, ideias e instruções, pela qual mantenho admiração.

Aos professores que aceitaram o convite para participação da defesa: Prof. Dr. Alexander Machado Cardoso (UEZO), Prof. Dr. Claudio Rocha Lopes (UFF), Profa. Dra. Giselle de Mattos Araújo (UFRJ) e Prof. Dr. Henrique Trevisan (UFRRJ).

À CEPASA S/A pelo apoio logístico, coleta e envio do material de estudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas de doutorado e doutorado sanduiche no exterior (nº 88881.134417/2016-01).

A Deus, toda minha família (pai, mãe, irmãos, Rayssa minha grande companheira) e amigos que entenderam (e também os que não) esses anos de isolamento e dedicação ao doutorado.

A todos, muito obrigado!

RESUMO

SANTANA, Gregório Mateus. **Carvões ativados de bambu (*Bambusa vulgaris*) como tecnologia excelsa para remoção de poluentes ambientais**. 2018. 107 p. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Departamento de Produtos Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2018.

O uso de carvões ativados (CAs), ainda que seja limitado, com claras vistas nos custos operacionais elevados relacionados a sua produção, tem se tornado bastante promissor para remoção de poluentes ambientais, devido hoje aos avanços sobretudo dos estudos referentes a tecnologia de adsorção e pesquisas empregando processos otimizados e precursores de baixo custo. A propósito, considerando os problemas de escassez de água que muitos países enfrentam, a necessidade de reuso da água, pode fazer dos carvões ativados um produto imprescindível à sociedade moderna. Diante desse contexto, a fim de contribuir com a melhoria de carvões ativados que poderão servir para remoção de poluentes ambientais, este trabalho, teve por objetivo produzir e avaliar a qualidade de carvões ativados preparados a partir de bambu (*Bambusa vulgaris*), analisar suas propriedades texturais e os resultados obtidos de suas aplicações como materiais adsorventes. Foram etapas da tese: a) desenvolver CAs em uma planta de forno semi-industrial por rota física com vapor d'água e química com $ZnCl_2$, $NaCl$, H_3PO_4 e $NaOH$; b) propor rotas de produção de CAs a partir de bambu por ativação simultânea (química e física) direta; c) desenvolver CAs quimicamente em forno microondas adaptado; d) realizar tratamentos químicos que modifiquem a superfície dos CAs obtidos com ácido inorgânico HNO_3 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$); e) controlar as variáveis do processo de produção (proporção de agente ativante, temperatura de ativação, taxa de aquecimento, tempo de residência e atmosfera no reator), mantendo uma área superficial elevada e microporosidade significativa; f) caracterizar os CAs produzidos por RG_{CA} , d , C_Z , ATG , S_{BET} , S_M , $S_{Langmuir}$, $S_{externa}$, V_P , V_M , V_{MS} , D , S_{AM} , I , pH , pH_{PCZ} , FTIR, MEV, BOEHM; g) comparar os resultados obtidos com três CAs comerciais (Carbomafra, Dinâmica e Vetec) e CAs preparados a partir de endocarpo de coco (*Cocos nucifera*) e duas espécies de eucalipto (*Eucalyptus dunnii* e *Eucalyptus benthamii*); h) aplicar os CAs como materiais adsorventes na remoção de diferentes poluentes ambientais (um corante, um metal pesado, dois herbicidas, um inseticida e Fenol); e i) realizar estudos de eletroadsorção-regeneração de CAs (com Fenol) mediante tecnologia eletroquímica. À vista disso, a produção de CAs com extraordinária qualidade foi demonstrada neste estudo, utilizando o bambu (*Bambusa vulgaris*) como material precursor, que desponta como um recurso de baixo custo, renovável, com rápido crescimento e elevada produtividade. Apresentou os CAs uma área S_{BET} consideravelmente alta quando comparado aos valores disponíveis na literatura. Além do mais, a existência de feixes fibrovasculares, no bambu, resulta em uma rede bem desenvolvida de poros após a ativação que propiciou a produção de CAs de qualidade, com elevada área S_{BET} e consequentemente elevada q_m (capacidade de adsorção). Não faz necessário aplicar o processo de eletroadsorção para potencializar a adsorção de Fenol e foi atingida uma regeneração eletroquímica sublime superior a 80%. Os resultados aqui observados sugerem o emprego dos CAs obtidos como adsorventes em uma série de aplicações ambientais, sobretudo em corpos d'água contaminados por poluentes em concentrações bem mais elevadas que os limites consentidos pela legislação. Finalmente, o bambu foi um excelente precursor para a produção de CAs, por várias rotas de ativações, e novos estudos complementares devem ser realizados para aperfeiçoar, ainda mais, a qualidade dos CAs produzidos.

Palavras-chave: Síntese de adsorventes, produtos com alto valor agregado, aplicações ambientais.

ABSTRACT

SANTANA, Gregório Mateus. **Activated carbon of bamboo (*Bambusa vulgaris*) as a prominent technology for the environmental pollutants removal**. 2018. 107 p. Thesis (Doctorate degree in Environmental and Forest Sciences). Forestry Institute, Department of Forest Products, Federal Rural University of *Rio de Janeiro, Seropédica, RJ*, 2018.

The use of activated carbon (ACs), although limited, with clear views on the high operating costs related to their production has become very promising for the removal of environmental pollutants, especially the studies on adsorption technology and research using optimized processes and low cost precursors. By the way, considering the water scarcity problems facing many countries, the need for water reuse can make activated carbon an essential commodity to modern society. In this context, in order to contribute to the improvement of activated carbon that can be used to remove environmental pollutants, this work aimed to produce and evaluate the quality of activated carbon prepared from bamboo (*Bambusa vulgaris*), to analyze their texture properties and the results obtained from their applications as adsorbent materials. The stages of the thesis were as follows: a) to develop ACs in a semi-industrial furnace plant by physical route with water vapor and chemical with $ZnCl_2$, NaCl, H_3PO_4 and NaOH; b) to propose production routes of ACs from bamboo by simultaneous activation (chemical and physical) direct; c) to develop ACs chemically in an adapted microwave oven; d) to perform chemical treatments that modify the surface of ACs obtained with inorganic acid HNO_3 (0.2 mol L^{-1} and 1.0 mol L^{-1}); e) to control the production process variables (proportion of activating agent, activation temperature, heating rate, residence time and atmosphere in the reactor), maintaining a high surface area and significant microporosity; f) to characterize the ACs produced by R_{GCA} , d , C_Z , ATG, S_{BET} , S_M , $S_{Langmuir}$, $S_{externa}$, V_P , V_M , V_{MS} , D , S_{AM} , I , pH, pH_{PCZ} , FTIR, MEV, BOEHM; g) to compare the results obtained with three commercial ACs (*Carbomafra*, *Dinâmica* and *Vetec*) and ACs prepared from coconut endocarps (*Cocos nucifera*) and two eucalyptus species (*Eucalyptus dunnii* and *Eucalyptus benthamii*); h) to apply ACs as adsorbent materials in the removal of different environmental pollutants (a dye, a heavy metal, two herbicides, an insecticide and phenol); and i) to perform electroadsorption-regeneration studies of ACs (with phenol) using electrochemical technology. Thus, the production of extraordinary quality ACs has been demonstrated in this study, using bamboo (*Bambusa vulgaris*) as precursor material, that rises as a low-cost, renewable resource with rapid growth and high productivity. The ACs presented a considerably high S_{BET} area when compared to the available values in the literature. In addition, the presence of fibrovascular bundles in the bamboo resulted in a well-organized pore network after activation that allowed the quality ACs production with a high S_{BET} area and consequently high q_m (adsorption capacity). It is not necessary to apply the electro-adsorption process to potentiate phenol adsorption and a sublime electrochemical regeneration higher than 80% has been achieved. The results observed in this work suggest the use of ACs obtained as adsorbents in a series of environmental applications, especially in water bodies contaminated by pollutants at concentrations much higher than the limits allowed by the legislation. Finally, bamboo has been an excellent precursor for the ACs production, through various activation routes, and further complementary studies should be carried out to improve even more the ACs quality produced.

Keywords: Adsorbents synthesis, high added value products, environmental applications.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Múltiplas conexões existentes entre a água. Fonte: Adaptado de HLPE (2015). 5
- Figura 2.** Retirada de água por habitante. Fonte: FAO – AQUASTAT (2015). 6
- Figura 3.** Total de recursos hídricos renováveis por habitante (m³ per capita por ano), 2014. Fonte: FAO – AQUASTAT (2015). 7
- Figura 4.** Recursos hídricos renováveis consumidos. Fonte: FAO – AQUASTAT (2015). 7
- Figura 5.** Retirada total de água para a agricultura. Fonte: FAO – AQUASTAT (2015). 8
- Figura 6.** Poluição na Baía de Guanabara. Fonte: Adaptado de Helena e Penna (2016). 12
- Figura 7.** Bacia da Baía de Chesapeake. Fonte: National Geographic (2015). 13
- Figura 8.** Contaminantes químicos presentes na Baía de Chesapeake. Fonte: Adaptado de Chesapeake Bay Program (2014). 14
- Figura 9.** Coberturas florestais no mundo conforme o “Global Forest Resources Assessment” 2015, último relatório da FAO. Fonte: FAO (2015). 15
- Figura 10.** Ocorrência do bambu no mundo. Fonte: Adaptado de Igedesign (2017). 16
- Figura 11.** Microestrutura de uma espécie de bambu: (a) colmo; (b) secção transversal do colmo mostrando a distribuição das fibras através da espessura da parede; (c) feixe vascular, principal constituinte anatômico, composto por vasos^I, floema^{II}, protoxilema^{III}, parênquima^{IV} e feixes de fibras^V; (d) feixe de fibras formado por várias fibras elementares; (e) fibras elementares com forma pentagonal ou hexagonal; e (f) L1-L4 orientadas por um pequeno ângulo em relação ao eixo da fibra, ao passo que N1-N3 apresentam uma orientação mais transversal. Fonte: Adaptado de Osorio et al. (2011). 18
- Figura 12.** Técnicas de tratamentos superficiais. Fonte: Adaptado de Yin, Aro e Daud (2007). 23
- Figura 13.** Tamanho de poros. Fonte: Adaptado de Simon e Gogotsi (2010). 25
- Figura 14.** Espectro eletromagnético. Fonte: Adaptado de Lima et al. (2014). 27
- Figura 15.** Grupos funcionais ácido-base presentes na superfície dos carvões ativados. Fonte: Adaptado de Montes-Morán et al. (2004). 28
- Figura 16.** Interação do feixe de elétrons com a amostra. Fonte: Adaptado de Lima et al. (2014). 29
- Figura 17.** Termos usados na tecnologia de adsorção. Fonte: Adaptado de Tran et al. (2017). 30
- Figura 18.** Etapas da cinética de adsorção: transferência de massa (a), difusão intra-partícula (b) e (c) adsorção nos poros internos. Fonte: Adaptado de Vidal et al. (2014b). 31
- Figura 19.** Isoterma de adsorção. Fonte: Adaptado de Ali e Gupta (2006). 32
- Figura 20.** (a) Representação de um sistema usado no tratamento eletroquímico: (1) banho termostático, (2) vidro termo-regulador, (3) bomba centrífuga, (4) célula eletroquímica e (5) fonte de alimentação. (b) Croqui do compartimento do tipo filtro-prensa: (A) placas de aço, (B) juntas de silicone, (C) ânodo, (D) espaçadores com vedação de silicone, (E) espaçador com dois canais e (F) cátodo. Fonte: Adaptado de Costa et al., (2010). 33
- Figura 21.** Sistema para reutilização da água em que o carvão ativado é aplicado para remoção de compostos orgânicos. Fonte: Adaptado de Manahan (2013). 35
- Figura 22.** Diagrama esquemático que mostra formas de geração de poluentes em meio aquoso e as diferentes formas de sua remoção, entre elas, mediante o uso de carvão ativado. Fonte: Adaptado de Gupta et al., (2009). 36

Figura 23. Coleta e preparo do material precursor (MP): MP sendo carregado (a); introdução do MP no picador (b); coleta do MP na forma de cavacos (c); material coletado (d); processo de moagem em moinho de martelo (e); conjunto de peneiras utilizadas para classificação do material (f); e material armazenado em sacos plásticos (g).	39
Figura 24. Planta de forno semi-industrial (CHINO) contendo um reator tubular de leito, uma caldeira elétrica com vapor d'água e um recipiente dewar acoplado com N ₂ .	42
Figura 25. Rampa de aquecimento utilizada para a ativação por rota química.	42
Figura 26. Etapas gerais do processo de ativação por rota simultânea química e física direta (a-d) e rampa de aquecimento utilizada para a ativação (e).	43
Figura 27. Forno microondas adaptado (a); mangueiras com entradas para fluxo de vapor d'água e saída de gases (b); novo painel de controle para programação das rampas de aquecimento (b); material precursor impregnado no reator cerâmico (c), reator cerâmico devidamente fechado (d) e (e) carvão ativado obtido após ativação em forno microondas.	44
Figura 28. Componentes do forno microondas adaptado. Fonte: Adaptado de Bezerra (2012).	44
Figura 29. Balança TGA-Q50 (TA Instruments). Fonte: Adaptado de LCA (2018).	46
Figura 30. Microporosímetro modelo ASAP 2020 (Micromeritics).	47
Figura 31. Cargas de superfícies conforme o pH _{PCZ} . Fonte: Adaptado de Fernandes (2008).	49
Figura 32. Microscópio Eletrônico de Varredura usado para obtenção das micrografias (a), metalizador Emitech (b) e (c) montagem das amostras sobre plataforma de alumínio.	49
Figura 33. Grupos carboxílicos (a), lactonas (b) e (c) fenólicos.	50
Figura 34. Estruturas dos poluentes (adsorvatos) estudados: Azul de metileno (a), Fenol (b), Metribuzin (c), 2,4-diclofenoxiacético (d) e o Furadan (e).	50
Figura 35. Célula eletroquímica do tipo filtro-prensa (a e b) e disposição do CAscHP(2:1)v500b no eletrodo catódico ou anódico (c).	54
Figura 36. Representação esquemática da célula filtro-prensa na conformação dividida (a) e (b) conformação não dividida. Fonte: Adaptado de Berenguer et al. (2010a).	54
Figura 37. Sistema eletroquímico: célula eletroquímica do tipo filtro-prensa na conformação dividida (a), depósitos de eletrólito (b), bombas centrífugas (c), multímetro (d), fonte de alimentação (e), contra-eletrodo de referência (f) e (g) cronômetro digital.	55
Figura 38. Amostras de CAscHP(2:1)v500b regenerado (a-j) para readsorção de Fenol.	56
Figura 39. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N ₂), a 77 K, para o carvão vegetal e os materiais ativados por rota física a partir dos diferentes precursores analisados.	60
Figura 40. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N ₂), a 77 K, para os materiais ativados por rota química a partir dos diferentes precursores analisados.	60
Figura 41. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N ₂), a 77 K, para os materiais ativados por rota simultânea (química e física) direta.	61
Figura 42. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N ₂), a 77 K, para os materiais ativados por rota química usando o forno microondas adaptado.	61
Figura 43. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N ₂), a 77 K, para os materiais modificados com ácido inorgânico HNO ₃ (0,2 mol L ⁻¹ e 1,0 mol L ⁻¹).	62
Figura 44. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N ₂), a 77 K, para os carvões ativados comerciais das empresas Dinâmica, Vetec e Carbomafra.	62
Figura 45. Morfologias superficiais de alguns carvões ativados produzidos a partir de bambu e do CAcomdin obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, empregando tensão de 25 kv.	63

Figura 46. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N ₂), a 77 K, para o CAqcHP(2:1)500b.	65
Figura 47. Análise termogravimétrica para o CAqcHP(2:1)500b produzido.	66
Figura 48. Morfologia superficial do CAqcHP(2:1)500b obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, para tensão de 20 kv. Fissuras na parede do feixe fibrovascular (A) e presença de uma rede bem organizada de poros no CAqcHP(2:1)500b (B).	66
Figura 49. Espectro de infravermelho para o CAqcHP(2:1)500b produzido.	67
Figura 50. Cinética de adsorção para AM, FNL, Cr ⁺⁶ , MTZ, 2,4-D e FRD para o tempo de contato adsorvato/adsorvente (10 mg de CA; 10 mL de solução 50 mg L ⁻¹ ; 25 °C).	68
Figura 51. Isotermas de adsorção para o (a) AM, (b) FNL, (c) Cr ⁺⁶ , (d) MTZ, (e) 2,4-D e (f) FRD pelo CAqcHP(2:1)500b (q _{eq} = quantidade de adsorvato adsorvido; C _{eq} = concentração de equilíbrio; 10 mg de CA; 10 mL de soluções em diferentes concentrações; 25 °C).	69
Figura 52. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N ₂), a 77 K, para o CAscHP(2:1)v500b.	71
Figura 53. Análise termogravimétrica para o CAscHP(2:1)v500b produzido.	72
Figura 54. Morfologia superficial do CAscHP(2:1)v500b obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, para tensão de 20 kv. Presença de uma rede organizada de poros (A) e regiões com protuberâncias na parede do feixe fibrovascular do CA (B).	73
Figura 55. Isotermas de adsorção para os herbicidas Metribuzin (A), 2,4-diclorofenoxiacético (B) e (C) inseticida Furadan pelo CAscHP(2:1)v500b (10 mg de CAscHP(2:1)v500b; 10 mL de soluções em diferentes concentrações; 25 °C; q _{eq} = quantidade de poluente adsorvido; C _{eq} = concentração de equilíbrio).	74
Figura 56. Efeito do tempo de contato sobre a concentração inicial do corante AM (10 mg de CAscHP(2:1)v500b; 10 mL de solução 50 mg L ⁻¹ ; qt = quantidade de corante AM adsorvido no tempo t; em temperatura ambiente).	78
Figura 57. Efeito do tempo de contato sobre a concentração inicial de Fenol (10 mg de CAscHP(2:1)v500b; 10 mL de solução 50 mg L ⁻¹ ; qt = quantidade de Fenol adsorvido no tempo t; em temperatura ambiente).	78
Figura 58. Isoterma de adsorção para o corante AM (10 mg de CAscHP(2:1)v500b; 10 mL de soluções em diferentes concentrações; q _{eq} = quantidade de AM adsorvida; C _{eq} = concentração de equilíbrio; em temperatura ambiente).	80
Figura 59. Isoterma de adsorção para o Fenol (10 mg de CAscHP(2:1)v500b; 10 mL de soluções em diferentes concentrações; q _{eq} = quantidade de Fenol adsorvida; C _{eq} = concentração de equilíbrio; em temperatura ambiente).	80
Figura 60. Tratamentos à circuito aberto com eletrólitos de NaOH, H ₂ SO ₄ e Na ₂ SO ₄ (A) e (B) tratamentos com eletrólito de Na ₂ SO ₄ sob correntes constantes de 0,1 A e 0,5 A.	85
Figura 61. Regeneração eletroquímica catódica (A) e (B) anódica em célula não dividida com intensidade de correntes de 0,5; 1,0 e 2,0 A (eletrólito de NaOH); e (C) regeneração à circuito aberto, efeito da conformação da célula (dividida e não dividida) e tempo de eletrólise de 6 horas (com troca da solução eletrolítica após 3 horas).	86
Figura 62. Soluções eletrolíticas antes e após tratamento de regeneração eletroquímica (catódica e anódica), em célula não dividida, com intensidade de correntes de 0,5 à 2,0 A.	87
Figura 63. Soluções eletrolíticas antes e após os tratamento de regeneração eletroquímica (catódica e anódica), em célula dividida, com intensidade de correntes de 2,0 A.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Áreas reflorestadas com bambu. Fonte: Adaptado de Ostapiv (2007).	16
Tabela 2. Composição química de alguns precursores usados para produção de carvão ativado.	18
Tabela 3. Teor de carbono de alguns precursores usados para produção de carvão ativado.	19
Tabela 4. Agentes químicos usados na ativação por rota química.	22
Tabela 5. Vantagens e desvantagens das técnicas de modificações químicas existentes. Fonte: Adaptado de Yin, Aroua e Daud (2007).	24
Tabela 6. Materiais produzidos e/ou analisados com suas respectivas abreviações.	40
Tabela 7. Análises realizadas para caracterizações dos materiais ² .	45
Tabela 8. Características dos poluentes (adsorvatos) estudados.	51
Tabela 9. Modelos aplicados para ajuste dos dados obtidos.	52
Tabela 10. Tratamentos de eletroadsorção, com suas respectivas abreviações.	53
Tabela 11. Tratamentos de regeneração eletroquímica, com suas respectivas abreviações.	53
Tabela 12. Propriedades texturais dos materiais produzidos e/ou analisados ⁴ .	57
Tabela 13. Rendimento gravimétrico em carvão ativado (RG_{CA}) para os materiais produzidos em forno semi-industrial e microondas.	59
Tabela 14. Classificação dos diferentes materiais produzidos a partir de bambu por classes S_{BET} .	59
Tabela 15. Características de RG_{CA} , d e C_z para os carvões ativados físico ou quimicamente.	64
Tabela 16. Cinética de adsorção para o AM, FNL, Cr^{+6} , MTZ, 2,4-D e FRD pelo CAqcHP(2:1)500b para cada tempo de exposição.	68
Tabela 17. Parâmetros físico-químicos de adsorção obtidos a partir dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich para todos os poluentes (adsorvatos) empregados.	70
Tabela 18. Características de RG_{CA} , d e C_z para os carvões ativados simultaneamente.	71
Tabela 19. Cinética de adsorção para o MTZ, 2,4-D e FRD para o tempo de contato adsorvato/adsorvente (10 mg de CA; 10 mL de solução 50 mg L ⁻¹ ; 25 °C).	73
Tabela 20. Parâmetros físico-químicos de adsorção obtidos a partir dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich para os três pesticidas empregados.	75
Tabela 21. Área superficial (S_{BET}) obtida para vários adsorventes.	76
Tabela 22. Percentual de remoção do corante AM e Fenol (FNL) em temperatura ambiente.	79
Tabela 23. Parâmetros de adsorção obtidos a partir dos ajustes dos dados aos modelos de isoterma de Langmuir para o corante AM e Fenol em temperatura ambiente.	81
Tabela 24. Parâmetros de adsorção obtidos a partir dos ajustes dos dados aos modelos de isoterma de Freundlich para o corante AM e Fenol em temperatura ambiente.	82
Tabela 25. Capacidade máxima de adsorção (q_m) do corante AM por vários adsorventes.	83
Tabela 26. Capacidade máxima de adsorção (q_m) de Fenol por vários adsorventes.	84
Tabela 27. Eficiência de regeneração eletroquímica, ER_{ELET} (%), para os tratamentos.	87

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1 Água: Uma Substância Singular	5
2.1.1 Consumo desenfreado de água e suas dimensões globais	5
2.1.2 Qualidade da água no que concerne a sua utilização	9
2.1.3 A contaminação da água e a segurança hídrica	10
2.1.4 Exemplos de casos – águas poluídas: Baías de Guanabara e de Chesapeake	11
2.1.4.1 Sobre a Baía de Guanabara	11
2.1.4.2 Sobre a Baía de Chesapeake	13
2.2 Bambu como Material Precursor para Produção de Carvão Ativado	14
2.2.1 Recursos florestais no mundo e o bambu	15
2.2.2 Características gerais do bambu	17
2.2.2.1 Carvão ativado de bambu	17
2.3 Sobre o Carvão Ativado	19
2.3.1 Breve histórico sobre o carvão ativado	20
2.3.2 Processo de produção do carvão ativado	20
2.3.3 Rotas aplicadas para ativação	21
2.3.3.1 Ativação por rota química	21
2.3.4 Variáveis do processo de ativação	22
2.3.4.1 Influência da ativação com $ZnCl_2$ e H_3PO_4	23
2.3.5 Transmutação da superfície dos materiais	23
2.3.6 Ativação empregando forno microondas	24
2.4 Caracterizações Gerais do Carvão Ativado	24
2.4.1 Avaliação da decomposição térmica	25
2.4.2 Composição elementar, porosidade e área superficial	25
2.4.3 Caracterização da química de superfície	26
2.4.3.1 Análise de FTIR	27
2.4.3.2 Método titulométrico de Boehm	28
2.4.3.3 Análise do pH e do pH do ponto de carga zero	28
2.4.4 Morfologia superficial	29
2.5 Tecnologia da Adsorção	29
2.5.1 Fisissorção e quimissorção	30
2.5.2 Cinética de adsorção	30
2.5.3 Isotermas de adsorção	31
2.5.3.1 Construção de uma isoterma	31
2.5.3.2 Modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich	32
2.5.4 Sistema de eletroadsorção-regeneração	32
2.6 Aplicações do Carvão Ativado	33
2.6.1 Adsorção em meio aquoso	34
2.6.1.1 Sistemas de adsorção em batelada e em coluna	34
2.6.1.2 Sistema para o tratamento de água	35
2.6.2 Poluentes ambientais em meio aquoso	37

2.6.2.1 Corantes das indústrias têxteis	37
2.6.2.2 Pesticidas da agricultura	37
2.6.2.3 Metais pesados	38
2.6.2.4 Fenol	38
3 MATERIAL E MÉTODOS	39
3.1 Material Precursor	39
3.2 Materiais Produzidos e/ou Analisados, Variáveis do Processo e Forno Utilizado	39
3.2.1 Ativação por rota física ou química	42
3.2.2 Ativação por rota simultânea química e física direta	43
3.2.3 Tratamento superficial	43
3.2.4 Ativação por rota química em forno microondas	43
3.2.5 Outros materiais precursores e CAs comerciais	45
3.3 Caracterizações dos Materiais Produzidos e/ou Analisados	45
3.3.1 Rendimento gravimétrico em carvão ativado	46
3.3.2 Densidade aparente, teor de cinzas e análise termogravimétrica	46
3.3.3 Área superficial BET, volume e diâmetro de poros	47
3.3.4 Áreas superficiais estimadas pelos índices de azul de metileno e de iodo	47
3.3.5 Determinações do pH e do ponto de carga zero (pH_{PCZ})	48
3.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
3.3.7 Método titulométrico de Boehm	50
3.4 Aplicações dos Carvões Ativados para Remoção de Poluentes Ambientais	50
3.4.1 Cinética de adsorção	51
3.4.2 Isotermas de adsorção	51
3.4.3 Modelos aplicados para ajuste dos dados	52
3.5 Processos de Eletroadsorção e Regeneração Eletroquímica	52
3.5.1 Célula eletroquímica	54
3.5.2 Saturação do CAsHP(2:1)v500b com fenol	55
3.5.3 Descrição dos processos eletroquímicos	55
3.5.4 Readsorção de fenol e eficiência de regeneração do CAsHP(2:1)v500b	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 Aplicação do CAqcHP(2:1)500b para Remoção de Seis Poluentes Ambientais	64
4.1.1 Rendimento gravimétrico, densidade aparente e cinzas	64
4.1.2 Áreas superficiais (S_{AM} , I, e os valores da análise BET) e porosidade	64
4.1.3 Análise do pH e do ponto de carga zero	65
4.1.4 Análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho e método titulométrico de Boehm	65
4.1.5 Aplicações do CA e cinética de adsorção	67
4.1.6 Isotermas de adsorção e modelos aplicados	69
4.2 Aplicação do CAsHP(2:1)v500b para Remoção de Três Pesticidas	70
4.2.1 Rendimento gravimétrico, densidade aparente e cinzas	71
4.2.2 Áreas superficiais (S_{AM} , I, e os valores da análise BET) e a porosidade	71
4.2.3 Análise do pH, ponto de carga zero e método titulométrico de Boehm	72

4.2.4	Análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura	72
4.2.5	Aplicações do CA e cinética de adsorção	73
4.2.6	Isotermas de adsorção e parâmetros de adsorção aos modelos ajustados	74
4.3	Caracterização Textural do CAsHP(2:1)v500b, Aplicações para Remoção do Corante AM e Fenol e Estudos de Eletroadsorção e Regeneração Eletroquímica	75
4.3.1	Caracterização textural do CAsHP(2:1)v500b	75
4.3.2	Efeito do tempo de contato e a concentração inicial do corante AM e fenol	77
4.3.3	Isoterma de adsorção	79
4.3.3.1	Modelo de isoterma de Langmuir	81
4.3.3.2	Modelo de isoterma de Freundlich	82
4.3.4	Fração de porosidade acessível ao corante AM	83
4.3.5	Comparação da capacidade de adsorção obtida com outros adsorventes	83
4.3.6	Eletroadsorção de Fenol pelo CAsHP(2:1)v500b	84
4.3.7	Regeneração eletroquímica do CAsHP(2:1)v500b saturado com Fenol	85
5	CONCLUSÕES	88
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem-se observado uma crescente expansão do mercado global de carvão ativado (CA). Em 2012, as transações com este produto atingiram 1,913 bilhões de dólares, segundo a “Transparency Market Research” (TMR), havendo uma previsão de que sua comercialização atinja 4,18 bilhões até o final de 2019. Imagina-se, dessa forma, que a taxa anual da evolução desse mercado seja de 11,9 %, no período de 2013 a 2019. E se em 2012, 42,14 % do volume do mercado mundial desse produto foi utilizado para o tratamento de água e 35,21 % para a purificação de ar, verifica-se uma diversificação de seu emprego, seja nas indústrias de alimentos (5,67 %), seja na farmacêutica e na medicinal (5,61 %) (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2016).

Ainda que não seja o único adsorvente nesta intentada, a procura por carvão ativado tem aumentado vertiginosamente por possuir este produto uma elevada porosidade e área superficial, que facilita a capacidade de adsorção, sobretudo, quando utilizado para separação de poluentes em processos de purificação, desempenhando um papel importante nas indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias, o que implica uma abrangência cada vez maior do mesmo no consumo mundial (HAYASHI et al., 2002; AVELAR et al., 2010; ROMERO-ANAYA et al., 2014; CESKAA, 2016). A procura é tão grande, que inclusive, reflete-se no mercado global, tendo sido avaliado, já em 2015, em 2,7 bilhões de dólares, impulsionado principalmente pelos mercados dos EUA e região da Ásia-Pacífico. Assim, fala-se já na possibilidade desse valor chegar aos 5,1 bilhões dólares até 2021, devido ao aumento dos níveis de poluição, problemas de saúde e regulamentações governamentais cada vez mais rigorosas, que clamam por alternativas antipoluentes (CESKAA, 2016)

O carvão ativado trata-se de um material carbonáceo abundantemente poroso, com área superficial interna elevada e grupos funcionais em sua superfície, que tem sido amplamente utilizado para a remoção de poluentes perante várias aplicações ambientais. O mesmo pode ser obtido pelo tratamento químico ou ativação do material precursor por meio de calor. Este processo consiste no aquecimento do material, em atmosfera isenta ou controlada de oxigênio, a uma temperatura que varia entre 400 a 1000°C (RIBEIRO, 2005; BRUM et al., 2008; AVELAR et al., 2010; COUTO et al., 2012; CARVAJAL-BERNAL et al., 2015; DENG et al., 2015; HUANG et al., 2015; NOBRE et al., 2015; HÚMPOLA et al., 2016), empregando-se agentes ativantes físicos ou químicos, que são responsáveis por promover o incremento da porosidade e conseqüentemente o aumento da área superficial. Neste contexto, a título de processos de ativação, basicamente, dois são os empregados: a ativação por rota física e a química. Diz-se da ativação física aquela que envolve a síntese do material precursor em temperaturas elevadas que variam de 700 a 1000 °C e o emprego de um agente ativante físico (vapor d’água, dióxido de carbono); ao passo que a ativação química abrange a síntese do material em temperaturas mais baixas que variam de 400 a 700 °C, de sorte que, em uma etapa anterior ao tratamento térmico, o material precursor é impregnado com uma solução concentrada de um agente ativante químico (cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de sódio, outros). Sendo ainda, hodiernamente, utilizado os dois processos concomitantemente.

Há duas vias de utilização para o carvão ativado: a líquida e a gasosa. E as mais conhecidas formas de aplicação são no tratamento de água (remediações de corpos d’água como o tratamento de efluentes industriais e domésticos; filtros de água); purificação do ar (gases tóxicos e remoção de gases de combustão); industrialização de alimentos e de bebidas (purificação de adoçantes, óleos comestíveis, glicerina, vinho, ácidos orgânicos e inorgânicos); fabricação de produtos farmacêuticos (retirada de cor e alguns compostos de determinados fármacos); uso medicinal (eliminação de

produtos tóxicos, produção de comprimidos, curativos, filtros para controle de odor e máscaras), emprego em veículos automotivos (para adsorver emissões de combustíveis, ou odores no interior dos mesmos); sendo ainda muito útil em refinarias de petróleo, como suporte para catalizadores, armazenamento de gás, desumidificação (eliminação de mofo e conservação de alimentos); na mineração; e na indústria eletrônica (AVELAR et al., 2010; SALES et al., 2012; BAUTISTA-TOLEDO et al., 2014; SAUCIER et al., 2015; TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2016).

No Brasil verifica-se que existe ainda um limitado número de pesquisas ou de indústrias comprometidas com o desenvolvimento ou com a produção de CAs de primeira grandeza. Ou seja, de carvões que possam ser utilizados em aplicações que exigem, por exemplo, faixas específicas de distribuição de poros. Por essas razões, o país é considerado um mercado emergente na produção desse produto, com limitada produção e que tem qualidade mediana ou baixa. Assim, para que a demanda nacional seja satisfeita ainda há que ter um contínuo aumento de importações do produto.

Concomitantemente, verifica-se uma constante preocupação com a crescente e paulatina contaminação de corpos d'água, como ocorre com a Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro, ou causada por súbitos desastres ambientais, como o ocorrido com o rompimento da mineradora Samarco, que afetou o Rio Doce, cuja bacia é a maior da Região Sudeste do País. Projetos de despoluição de tais mananciais dependem de políticas bem elaboradas que passam sobretudo pela conscientização da população e o tratamento da água contaminada. Constata-se, por outro lado, que o uso de novas tecnologias como o emprego de carvão ativado, são indispensáveis para a remoção dos poluentes, que tem causado danos ambientais cada vez mais severos (CARVAJAL-BERNAL et al., 2015; SAUCIER et al., 2015; HÚMPOLA et al., 2016; WERNERT; DENOYEL, 2016).

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), em 2030, metade da população mundial viverá em áreas de escassez de água (ONU, 2016), tão sobejamente já vivenciadas em vários países do mundo. Referido dado pressagia ainda a busca amiúde por novas tecnologias que possibilitem a descontaminação/reuso das águas. Neste ínterim, o carvão ativado é apresentado como uma tecnologia bastante promissora para a remoção desses contaminantes (AVELAR et al., 2010; PEZOTI et al., 2016), porque, em tese, hoje, é ele um dos principais adsorventes pesquisado como eficiente tecnologia a ser usado em várias aplicações ambientais (NJOKU et al., 2013; NJOKU et al., 2014).

Ademais, o crescimento da industrialização ocasionou a contaminação ambiental em todo o mundo (BIDMANOVA et al., 2016). Os metais presentes na água, por exemplo, são uma ameaça constante para a saúde humana, possuindo efeito bioacumulativo no corpo humano podendo provocar câncer e outras doenças (CHOWDHURY et al., 2016). Pode ser citado, entre outros metais, o cromo, que na sua forma hexavalente (Cr (VI)) é considerado muito perigoso por suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas (DAOUD; EBADI; FAHIMIFAR, 2015). A concentração máxima permitida por esse poluente conforme a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para o lançamento em efluentes é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2011).

De mesmo modo, a contaminação por pesticidas tem aumentado a cada ano. Ainda que amplamente utilizado na agricultura (MARCZEWSKI et al., 2016), seu uso indiscriminado tem causado danos, em função de sua toxicidade e grau de contaminação (HAMADACHE et al., 2016). No Brasil, sua contaminação é potencializada haja vista que o país lidera o ranking de consumo mundial de agrotóxico, onde nos últimos anos esse mercado cresceu mais de 190%, quatro vezes mais que a média mundial (ANVISA; UFPR, 2012). Estes são conhecidos como um dos produtos mais perniciosos que a humanidade conhece, sendo nove dos doze produtos químicos orgânicos mais perigosos e persistentes no planeta identificados como pesticidas e seus derivados (REDDY; KIM, 2015), sendo utilizados para mitigar ou destruir pragas, e classificados de acordo com o tipo de praga que controlam: herbicidas, fungicidas, inseticidas e bactericidas (JURADO et al., 2012).

Também, é crescente a contaminação ambiental por corantes, os quais correspondem a uma multiplicidade de compostos orgânicos introduzidos na água, via especialmente dejetos de usinas têxteis, de papel, farmacêuticas e curtumes, o que tem ocasionado problemas expressivos ao meio ambiente, tais como o acrescentamento da toxicidade e redução da penetração da luz em determinados ambientes, o que causa efeito nos fenômenos fotossintéticos (BULUT; AYDIN, 2006; CARMEN; DANIELA, 2012; MEZOHEGYI et al., 2012). Isto posto, estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção têm sido executados buscando compreender os mecanismos de adsorção de corantes. Dentre estes, destaca-se o Azul de metileno, o qual jaz como um corante fartamente pesquisado em estudos de adsorção sobre sólidos porosos, apresentando-se reiteradamente como um composto modelo a ser seguido em estudos de adsorção de compostos orgânicos a partir de soluções aquosas (HAMEED et al., 2007; AVELAR et al., 2010; COUTO et al., 2012; BORGES et al., 2016).

Igualmente, outro poluente orgânico comum em águas residuais são os compostos fenólicos, gerados pelas indústrias petroquímicas e também indústrias farmacêuticas, pesticidas e de papel e celulose. Efluentes que contêm esses compostos requerem muita atenção, devido ao seu alto grau de toxicidade, sendo cancerígeno, além do odor gerado, mesmo em baixas concentrações (BEKER et al., 2010). No Brasil, a Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece um teor máximo de 0,5 mg L⁻¹ para os fenóis totais para o lançamento em efluentes industriais (CONAMA, 2011).

Sendo um extraordinário adsorvente, o carvão ativado é originado a partir do processo de ativação, que envolve um material precursor, que, no presente estudo, é o bambu, muito embora a insuficiência de matéria prima farta neste tocante tenha conduzido os pesquisadores a perscrutarem novéis precursores de menor custo para preparação de carvão ativado (HAMEED et al., 2007; HAMEED; EL-KHAIARY, 2008; AVELAR et al., 2010; COUTO et al., 2012; NJOKU et al., 2013; BARBOSA et al., 2014; BORGES et al., 2016; LINHARES et al., 2016; PEZOTI et al., 2016).

O bambu pertence à família Poaceae e subfamília Bambusoideae, algumas vezes tratado como pertencente à família Bambusaceae (PEREIRA; BERALDO, 2008). Ocorre com maior incidência nas regiões tropicais e subtropicais da Ásia, África e América do Sul. Trata-se de uma espécie de porte arbóreo, que apresenta rápido crescimento, elevada produtividade (quantidade de matéria seca por hectare/ano) e pequenos ciclos de produção. A cultura do bambu é viável por ser uma cultura permanente e produzir colmos assexuadamente, ano a ano. Espécies de pequeno porte podem atingir sua altura máxima em apenas 30 dias e espécies de portes maiores em até 180 dias; podendo algumas espécies crescer a uma taxa de 40 cm ao dia (HIDALGO LOPEZ, 2003; PEREIRA; BERALDO, 2008; KLEINLEIN et al., 2010; GONZÁLEZ; PLIEGO-CUERVO, 2013).

O mercado mundial de bambu, liderado pela China, cujo o setor de bambu aumentou 54% desde 1970, tem apresentado um forte crescimento, sendo estimado, em 2012, em 34 bilhões de dólares, conforme a “International Network for Bamboo & Rattan” - INBAR (2016). No Brasil, em escala industrial, destacam-se os plantios com a espécie *Bambusa vulgaris*, pesquisada neste trabalho, pertencente ao Grupo Industrial João Santos, que possui duas unidades de produção, a ITAPAGÉ - Celulose Papéis e Artefatos S.A. que fabrica papéis para cartões duplex para embalagens, com sede no estado do Maranhão e a CEPASA - Celulose e Papel de Pernambuco S.A. que fabrica sacos multifoliados, com sede no estado de Pernambuco (PEREIRA; BERALDO, 2008).

Em 2011, o governo brasileiro sancionou um projeto de lei que instituiu a Política Nacional de Incentivo ao Manejo Sustentado e ao Cultivo do Bambu, a “Lei do Bambu” n.º 12.484 (TIBURTINO et al., 2015). Essa medida tem como objetivo, dentre outros, estimular o desenvolvimento tecnológico e a inovação com o bambu. Dessa perspectiva, foi pesquisado o emprego de *Bambusa vulgaris* para o desenvolvimento (produção/otimização, caracterizações e aplicações) de carvões ativados de qualidade, empregando-se várias rotas de ativação, pelas quais as variáveis conexas ao

processo de ativação tais como temperatura de ativação, tempo de residência e proporção do agente ativante foram consideradas, pois influenciam nos custos finais de processamento, tornando-se um diferencial competitivo no seu uso pela indústria. Assim, quando são melhoradas as variáveis do processo e assegurada a sua qualidade, reduzem-se significativamente os custos de produção.

Diante de todo o contexto, a fim de contribuir com a melhoria de carvões ativados que poderão servir para remoção de poluentes ambientais, este trabalho, teve por objetivo produzir e avaliar a qualidade de carvões ativados preparados a partir de bambu (*Bambusa vulgaris*), analisar suas propriedades texturais e os resultados obtidos de suas aplicações como materiais adsorventes.

Foram etapas da tese: a) desenvolver CAs em uma planta de forno semi-industrial por rota física com vapor d'água e química com $ZnCl_2$, $NaCl$, H_3PO_4 e $NaOH$; b) propor rotas de produção de CAs a partir de bambu por ativação simultânea (química e física) direta; c) desenvolver CAs quimicamente em forno microondas adaptado; d) realizar tratamentos químicos que modifiquem a superfície dos CAs obtidos com ácido inorgânico HNO_3 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$); e) controlar as variáveis do processo de produção (proporção de agente ativante, temperatura de ativação, taxa de aquecimento, tempo de residência e atmosfera no reator), mantendo uma área superficial elevada e microporosidade significativa; f) caracterizar os CAs obtidos por RG_{CA} , d , C_Z , ATG , S_{BET} , S_M , $S_{Langmuir}$, $S_{externa}$, V_P , V_M , V_{MS} , D , S_{AM} , I , pH , pH_{PCZ} , FTIR, MEV, BOEHM; g) comparar os resultados obtidos com três CAs comerciais (Carbomafra, Dinâmica e Vetec) e CAs preparados a partir de endocarpo de coco (*Cocos nucifera*) e duas espécies de eucalipto (*Eucalyptus dunnii* e *Eucalyptus benthamii*); h) aplicar os CAs como materiais adsorventes na remoção de diferentes poluentes ambientais (um corante, um metal pesado, dois herbicidas, um inseticida e Fenol); e i) realizar estudos de eletroadsorção-regeneração de CAs (com Fenol) mediante tecnologia eletroquímica.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Água: Uma Substância Singular

Tendo a sociedade observado um aumento vertiginoso de seus grupos micro e macrosociais, com conseguinte incremento, *pari passu*, das formas biológicas de vida, é neste contexto que a água, enquanto elemento vital à subsistência, assume os mais diversos papéis e propriedades.

Exercendo um papel singular no que tange à manutenção da vida, hodiernamente, da água tudo depende (Figura 1). Esta dependência vai desde a necessidade de segurança alimentar à rotatividade de muitos setores econômicos, industrial e demais gerações de renda. Daí porque ressalta-se bastante sua magnitude, já que é a água hoje a força vital dos ecossistemas, que dependem de sua existência para as gestões presentes e futuras, sobretudo quando considerados critérios como saneamento, produção, transformação e preparação de alimentos, além de outros (HLPE, 2015).

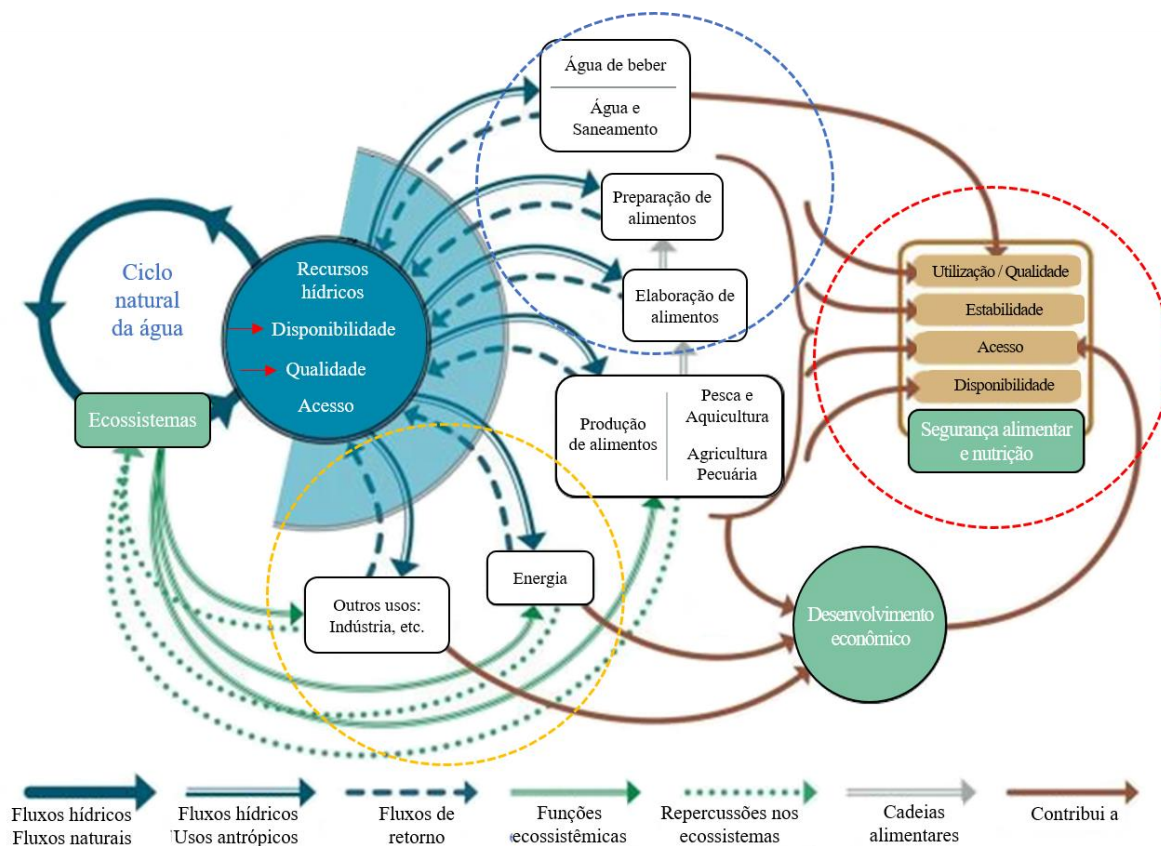


Figura 1. Múltiplas conexões existentes entre a água. Fonte: Adaptado de HLPE (2015).

2.1.1 Consumo desenfreado de água e suas dimensões globais

Ainda que hoje se conte com uma quantidade considerável de água, é inegável que, se muitas civilizações se desenvolveram à sua base, muitas outras desapareceram em virtude de sua es-

cashez. Estiagens vertiginosas, bem como inundações devastadoras, com grande poder de destruição, condicionadas principalmente por mudanças climáticas, foram e são ocorrências frequentes em muitas regiões do mundo, provocando inúmeros problemas globais (MANAHAN, 2013).

Hoje, fala-se que, em todo mundo, 2,5 bilhões de pessoas dependem exclusivamente dos recursos hídricos subterrâneos para satisfazer as suas necessidades diárias de água. O mesmo se diz também de centenas de milhares de produtores rurais que se valem de águas subterrâneas para sustentar seus animais e contribuir com a segurança alimentar mundial (WWDR, 2015).

Essa necessidade, inclusive, perpassa desde os pequenos Estados Insulares em desenvolvimento econômico do Pacífico, com limitados meios econômicos, aos ricos países do Conselho de Cooperação do Golfo, além de importantes metrópoles na Ásia (WWDR, 2015).

Tamanha a necessidade de água, segundo estimativas, sua disponibilidade vem diminuindo consideravelmente (Figura 2). Diga-se de passagem, 20% dos aquíferos do mundo ficam hoje explorados excessivamente (WWDR, 2015), o que acaba acarretando um significativo processo de exaustão do armazenamento existente (WWDR4, 2012).

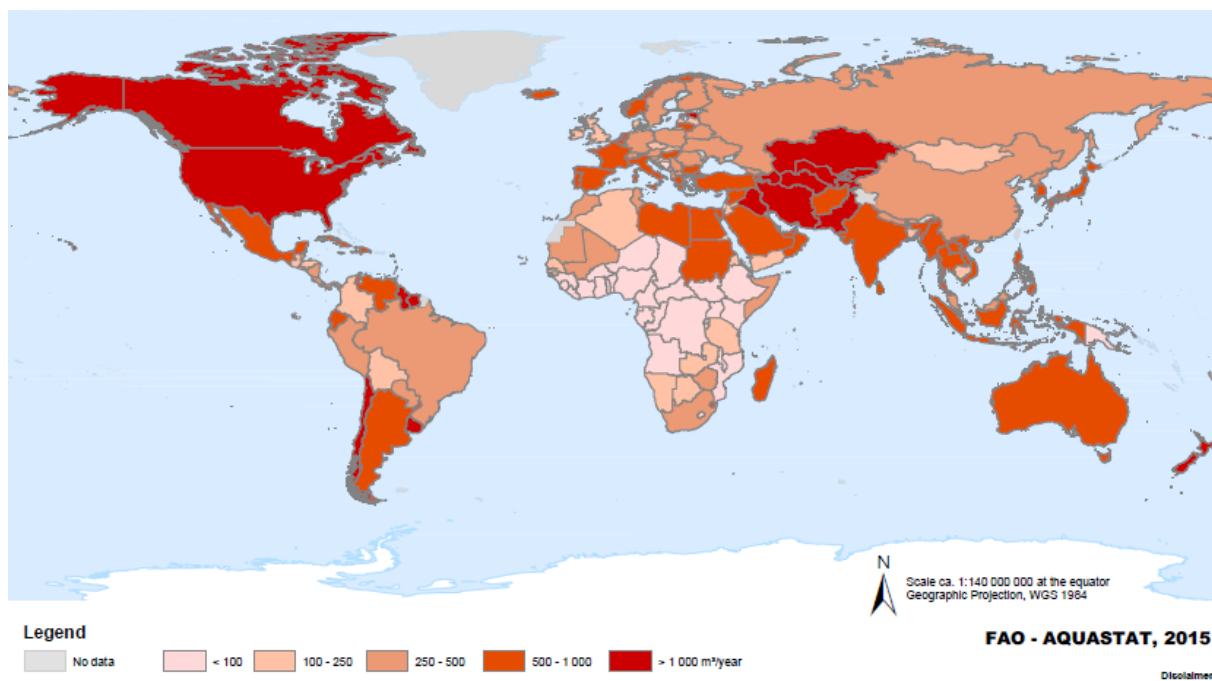


Figura 2. Retirada de água por habitante. Fonte: FAO – AQUASTAT (2015).

Os indicadores são complementares ao fato de que, a partir do total de recursos hídricos renováveis por habitante (m³ per capita por ano), uma área ou país está sob constante escassez hídrica regular quando o abastecimento de água fica abaixo de 1700 m³ per capita por ano (Figura 3). Assim sendo, conseqüentemente, populações sofrem escassez crônica de água quando a oferta de água fica abaixo de 1000 m³ por ano; ao passo que tem-se uma escassez absoluta quando o critério fica abaixo de 500 m³ per capita por ano (WWDR, 2016). Isso tem sido resultado do alto consumo dos recursos hídricos renováveis sobretudo em países desenvolvidos (Figura 4).

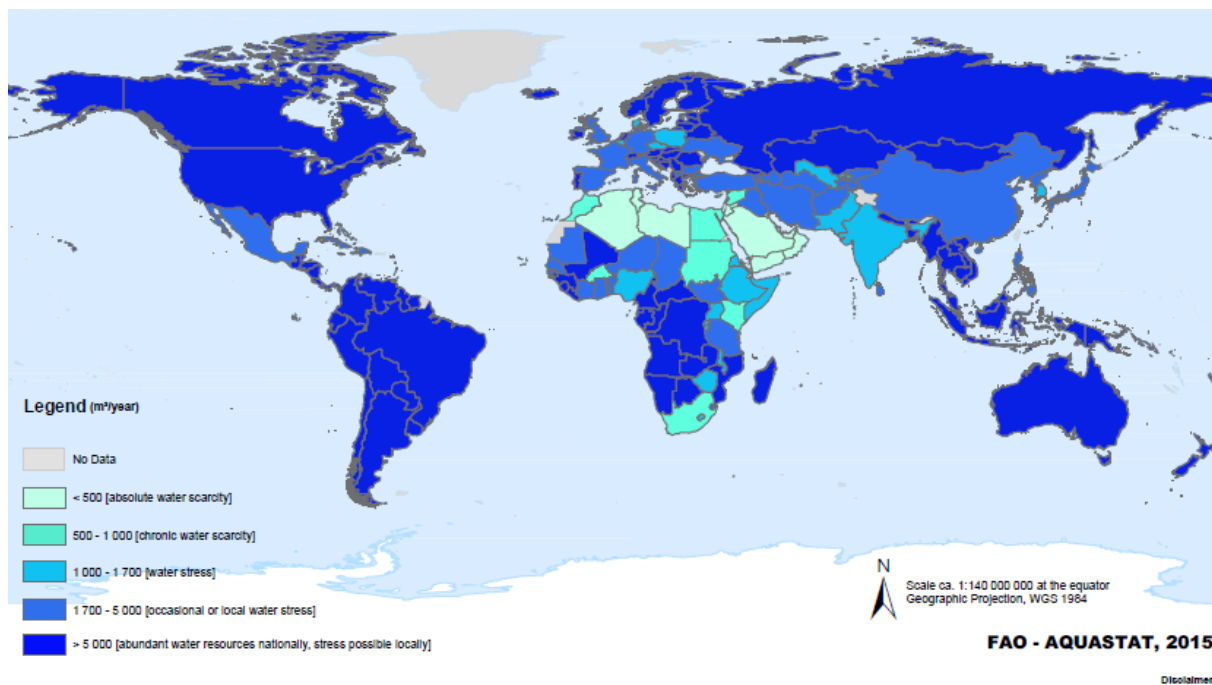


Figura 3. Total de recursos hídricos renováveis por habitante (m³ per capita por ano), 2014. Fonte: FAO – AQUASTAT (2015).

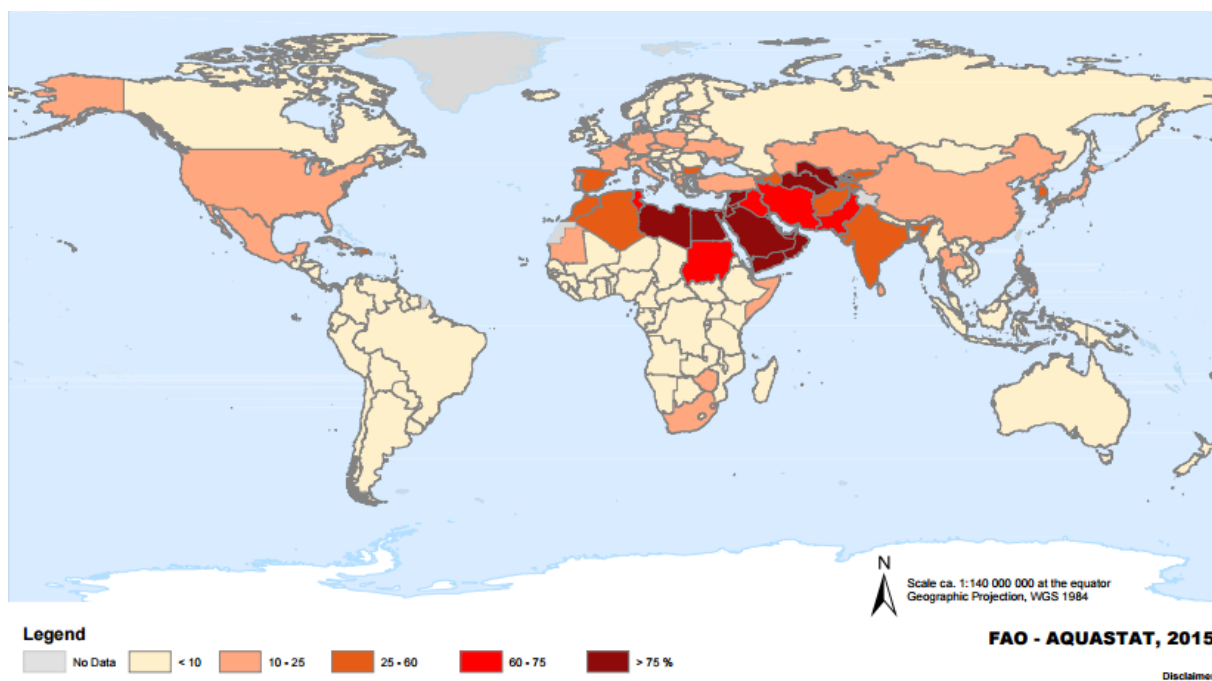


Figura 4. Recursos hídricos renováveis consumidos. Fonte: FAO – AQUASTAT (2015).

A consequência precípua da interpretação que se faz dos dados apresentados até aqui é que a escassez de água provavelmente levará a limitação das oportunidades de crescimento econômico e criação de empregos nas próximas décadas. A menos que exista infraestrutura suficiente para gerenciar, armazenar a água e/ou reutilizar, como é o caso de muitos países desenvolvidos, a disponibilidade de água pode variar significativamente, deixando países (ou partes deles) com problemas de “escassez de água” por períodos prolongados, acarretando prejuízos (WWDR, 2016).

Mantendo-se o atual ritmo de consumo desenfreado de água, diz-se que seriam necessários cerca de 3,5 planetas Terra para sustentar a população global, obedecendo-se aos padrões do modelo de vivência europeu e americano médios (WWDR4, 2012).

Apenas para contextualizar, só a necessidade de água para a irrigação e para a produção de alimentos se tornou um dos fatores que mais impõe certa pressão sobre os recursos hídricos. Não obstante, infere-se atualmente que só a agricultura é responsável por boa parte da exploração de água doce presente no mundo (WWDR4, 2012), podendo chegar a valores bastantes elevados em algumas economias de rápido crescimento (Figura 5).

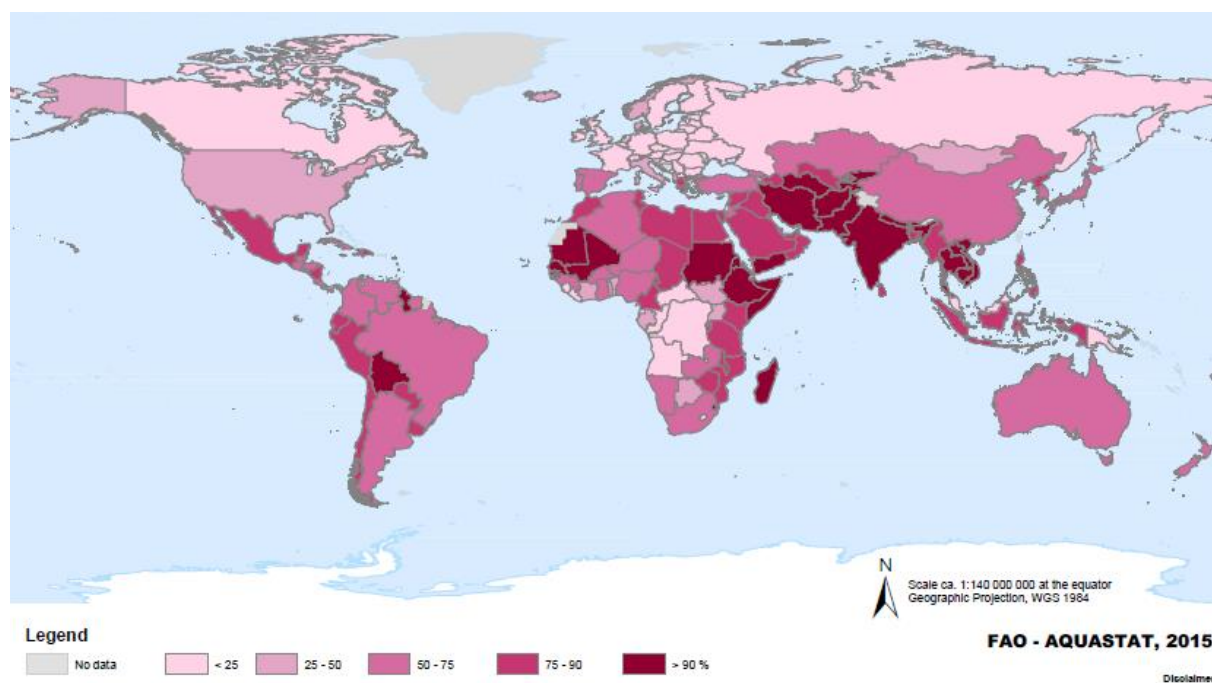


Figura 5. Retirada total de água para a agricultura. Fonte: FAO – AQUASTAT (2015).

Globalmente, a produtividade das lavouras irrigadas na agricultura é 2,7 vezes maior do que a da produção abastecida somente pela água das chuvas e, por isso, a irrigação continuará desempenhando um importante papel na produção de alimentos. A área equipada para a irrigação aumentou substancialmente de 170 milhões de hectares, em 1970, para 304 milhões de hectares, em 2008. Ainda existe um potencial de expansão, em particular na África Subsaariana e na América do Sul, nos lugares onde ainda existem água suficientemente disponível. Noutra conjuntura, a pecuária assume 40% do valor global de produção agrícola, cerca de menos de 2% do PIB global, consumindo sobremaneira água nas mesmas proporções mencionadas acima (WWDR4, 2012).

Até aqui, pode-se inferir que há um esforço para se entender melhor a relação entre a oferta e demanda de água. A redução da disponibilidade de água irá intensificar ainda mais a disputa pela

água por seus usuários, incluindo a agricultura, a manutenção de ecossistemas, a indústria e a produção de energia. Os potenciais impactos nas atividades econômicas e no mercado de trabalho são reais e possivelmente graves. Muitos países em desenvolvimento estão localizados em pontos críticos de tensões relacionadas à água, particularmente na África, na Ásia, na América Latina e no Oriente Médio. Ora, quanto maior for a proporção entre o uso e a disponibilidade de água, maior será o estresse aos reservatórios e mais difícil de satisfazer as crescentes demandas (WWDR, 2016).

Logo, considerados fatores tais no que tange ao consumo e quantidade de água disponível no planeta, é preciso uma melhoria contínua da gestão e utilização dos recursos hídricos, com benefícios relacionados ao desenvolvimento econômico, aliado a uma condição de vida decente. Além de seus potenciais de eficiência, eficácia e melhorias de desempenho no que tange ao consumo sustentável da água – que se faz hoje sobretudo premente, as inovações neste tocante podem ter implicações importantes nas oportunidades de emprego no setor hídrico e nos setores dependentes desse recurso, em termos quantitativos e qualitativos. Os mecanismos políticos devem estar implementados para considerar as pesquisas relevantes, de modo a aproveitar as oportunidades de criação de empregos no campo da inovação em recursos hídricos, e também assegurar a capacidade necessária para a geração de tecnologias e inovações relacionadas à água (WWDR, 2016).

2.1.2 Qualidade da água no que concerne a sua utilização

A importância que tomou a água, enquanto elemento vital à manutenção da existência e subsistência não foi acompanhada, em geral, pela consciência coletiva das sociedades, em geral, no que concerne à sua preservação e reutilização (MANAHAN, 2013). Viu-se até aqui, inclusive, que serão consumidos bem mais do que o necessário, em termo de água, para sustentar três planetas Terra, com base no padrão de vida europeu e americano (WWDR4, 2012).

A despeito de hoje se ter uma qualidade de vida melhor, são muitos os indicadores de poluição aquática que tem gerado preocupações (BURAKOV et al., 2018). A análise de substâncias presentes na água, por exemplo, tem encetado a presença de fontes poluidoras, entre as quais os pesticidas em deflúvios agrícolas, metais pesados da indústria, coliformes fecais de efluentes domésticos, as drogas de uso farmacêutico e seus metabólitos, entre outros (MANAHAN, 2013).

Utilizados geralmente para controlar e destruir pragas, os pesticidas, por exemplo, assumem versatilidades diversas, sendo aplicados em todos os ambientes, como o ar, água e solo (REDDY; KIM, 2015), sendo frequentemente classificados em quatro classes de acordo com o tipo de praga que controlam: herbicidas, fungicidas, inseticidas e bactericidas (JURADO et al., 2012). Com 381 pesticidas/agrotóxicos aprovados para uso de culturas, o Brasil tem sido um dos maiores mercados consumidores de tais poluentes. Muito embora não existam dados sobre a monitoração sistemática de água doce em agências governamentais, mesmo a literatura sendo escassa acerca do assunto ou incompleta, os pesticidas apresentam alto risco ao grau de preservação aquífero (ALBUQUERQUE et al, 2016), dada a sua natureza recalcitrante, que na maioria das vezes torna uma tarefa difícil o tratamento desses poluentes por meio de abordagens convencionais (REDDY; KIM, 2015).

Junte-se a isto os efluentes de origem domésticas e industriais, já mencionados, conforme se verifica das linhas anteriores. Materiais orgânicos e inorgânicos, oriundos do processamento de alimentos e de fontes industriais; de fezes e urinas; de óleos, de graxas e sólidos; de detergentes e de demais fontes; todos desaguam em algum manancial, o que implica efeitos prejudiciais à água e ao ecossistema como um todo. Com efeito, certo é que a água hoje é poluída ou, no mínimo, consideravelmente imprópria para o uso, precisando passar por processos de tratamento e conservação aptos ao consumo e necessidades vitais, sobretudo animais, em geral. O controle criterioso dos contaminantes se faz necessário ao combate dos problemas de poluição (MANAHAN, 2013).

2.1.3 A contaminação da água e a segurança hídrica

O destino final da maioria dos efluentes domésticos e industriais, geralmente, são os rios, lagos e mares. Referidos efluentes, se não tratados, provocam a contaminação e a mortandade da existência natural, que muitas vezes depende de uma água limpa (MANAHAN, 2013).

Essa realidade jaz alinhavada com a instabilidade biológica e química da contemporaneidade, que muitas vezes persiste senão aliada de um crescimento da densidade populacional sem o consequente incremento do saneamento básico, caso em que a gestão insustentável dos recursos hídricos e outros recursos naturais podem causar graves danos às economias e à sociedade, invertendo significativamente os benefícios conquistados duramente por exemplo na redução da pobreza, criação de empregos e que afetam o desenvolvimento econômico (WWDR, 2016).

Nesse ínterim, uma das preocupações constantes sobre a segurança hídrica envolve a presença em potencial de poluentes químicos, incluindo compostos orgânicos e inorgânicos de deflúvios industriais, urbanos e agrícolas (MANAHAN, 2013). Daí que os efluentes aparecem senão como um dos principais confluentes de poluição da água, porque é nele, em tese, onde são despejados os mais variados dejetos da intervenção humana, agrícola e animal, gerando problemas.

Acima da capacidade de absorção dos rios, lagos e mares, materiais sólidos suspensos ou sólidos dissolvidos, bem como a matéria orgânica e os metais, além de organismos patogênicos como vírus, bactérias e protozoários e também nutrientes, a exemplo do fósforo; tais elementos, muitas vezes refratários orgânicos (resistentes à degradação), não são removidos com certa eficiência da água (MANAHAN, 2013), muito a dissociando de sua composição mais natural.

Sobremaneira, hoje, a problemática de poluição da água atravessa e acarreta viés não só ambiental, como também jaz alçada a um nível maior de preocupação social, quase sempre atrelada a noção de saúde pública e/ou de consumo sustentável como forma de preservação das gerações vindouras. O crescimento das cidades, perfeitamente percebível em países em desenvolvimento, sem concomitante planejamento e controle de um saneamento básico, que comungue uma drenagem urbana eficaz, é causa das mais basilares da poluição dos cursos d'água (WWDR4, 2012).

Existem basicamente três processos principais e mais comuns para tratamento dos efluentes, aqui encaixados na problemática realidade dos efluentes domésticos, quais sejam: o tratamento primário, secundário e terciário. O primário consiste na remoção de materiais insolúveis, como partículas grossas, graxas, pela via da técnica do gradeamento, que retém dejetos e materiais sólidos. Já o tratamento secundário de águas residuais diz respeito à remoção de DBO. E, por último, tem-se o tratamento terciário, calcado na ideia de reutilização da água (MANAHAN, 2013).

No que tange ao processo terciário de tratamento de água este é o que mais tem crescido, seja em razão da escassez da água, seja em razão da busca cada vez mais frequente por processos de tratamentos mais modernos, mormente em países com base tecnológica de ponta. Por exemplo, Israel, um país dependente de irrigação para quase toda a sua produção agrícola, reutiliza cerca de dois terços do efluente que produz na irrigação. A informação é relevante, porquanto os processos de conservação, preservação e – agora – reutilização da água amplamente produzida, aproveitada e reaproveitada seja mais presente em países com maiores problemas de escassez, na medida em que requer certa consideração mais cuidadosa dos meios de utilização original da água a fim de minimizar sua deterioração e aumentar a adequabilidade de sua reutilização (MANAHAN 2013).

Todavia, muito embora exista esta preocupação não só com a preservação de mananciais aquíferos e hoje com a reutilização da água, solver essa problemática demanda recursos e sugere um conjunto de serviços, infraestruturas e instalações operacionais de abastecimento de água potável, esgotamento sanitário, limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos, drenagem e manejo de

águas pluviais, que muitas vezes não é observado em países de parques ou, quase regra, sem nenhum recurso, a exemplo do Brasil, países não desenvolvidos ou em desenvolvimento (WWDR, 2016).

Obviamente, é essencial que exista vontade política para estabelecer e implementar os objetivos relacionados aos recursos hídricos, que deve se apoiar mutuamente na noção de desenvolvimento sustentável (no sentido mais amplo), sem que exista frequentemente uma baixa valorização dos graves impactos que podem acarretar a negligência as questões da água, o que gera muitas vezes resultados catastróficos e bastantes dispendiosos, sobretudo em países onde essa consciência coletiva acerca da importância da água é das menores (WWDR, 2016).

2.1.4 Exemplos de casos – águas poluídas: Baías de Guanabara e de Chesapeake

Ambas as regiões Baías de Guanabara (Rio de Janeiro) e de Chesapeake (Maryland, EUA), em linhas gerais, são focos conhecidos de poluição, que desde décadas passadas entraram para os anais da história como emblemas de poluição de água e de deterioração ambiental (GRAEL, 2017).

Desafios no que tange à despoluição, tanto na baía de Guanabara, quanto na de Chesapeake, não são necessariamente tecnológicos, mas também, sobretudo, políticos. A “Chesapeake Bay Foundation” chegou a afirmar que o implemento de uma cadeia de ações para a redução de sua carga poluente em 60% ampliariam os benefícios econômicos, calculados em 2009, em torno de US\$ 107,2 bilhões/ano para US\$ 129,7 bilhões/ano até 2025. Um plano parecido foi lançado na Baía de Guanabara e concluiu que a universalização do saneamento exigiria aplicações de capitais na monta de R\$ 27,7 bilhões, isto é, cerca de 9,3% do PIB das municipalidades envolvidas (GRAEL, 2017), sendo o percurso ainda muito extenso e a maioria dos estudos assentado que são precisos cerca de 20 anos para a Baía de Guanabara ser despoluída (HELENA; PENNA, 2016).

A intenção de abordar estas duas realidades de águas poluídas, bastantes parecidas, porém cada qual com suas peculiaridades, dá-se em razão do contato com estas Baías, quando de visitas tanto fruto do doutorado, no Rio de Janeiro, quanto do intercâmbio em Maryland, EUA.

2.1.4.1 Sobre a Baía de Guanabara

Envolta por algumas das municipalidades mais superpovoadas e opulentas do Estado do Rio de Janeiro, a Baía de Guanabara é a segunda maior do país, possuindo cerca de 380 km² de superfície e 131 km de perímetro (atrás da Baía de Todos-os-Santos). Ainda conta com cerca de 2 bilhões de m³ de água, recebendo uma vazão média anual de 350 m³/s (TRATA BRASIL, 2017).

A paisagem atual da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara entrou para os anais da história do Brasil, seja pela forte relevância de todo este território na economia e na cultura do país, seja pelos seus expressivos problemas ambientais ocorridos, o que data desde o Brasil Colônia quando precisou-se atender à política exploratória das riquezas naturais, fato histórico este que se sucedeu no tempo até a independência política do Brasil em 1822, culminando no modelo robusto de desenvolvimento agrário-exportador de 1822-1930 até culminar no atual modelo urbano industrial, presente a partir de 1930 (INSTITUTO BAÍA DE GUANABARA, 2017).

Hoje, conforme dito antes, além de estar ocupada, em grande parte, pela RMRJ, a Baía de Guanabara também abarca o segundo maior parque industrial do país, com todas as oportunidades e problemas inerentes deste tipo de conjuntura, ou seja, se antes as riquezas naturais da Baía de Guanabara atraíam gentes de toda sorte e investimentos variados, hoje, quedam destruídas e correm o risco de desaparecer, mormente o não acompanhamento de uma vivência economicamente sustentável na região durante séculos de ocupação (INSTITUTO BAÍA DE GUANABARA, 2017).

Aparentemente o lixo flutuante em águas diversas ainda espanta bastante devido a frequência com que tem aparecido amiúde a céu aberto. Essa realidade muito não se afasta da Baía de Guanabara, que tem sofrido demasiado com os despejos de efluentes doméstico, industriais e de combustíveis, em suas águas. Localizada em uma bacia hidrográfica com 55 rios que cortam 16 diferentes municípios, a Baía de Guanabara recebe sujeira por todo lado. Para tanto, muito contribuiu, outrossim, a quantidade de indústrias distribuídas no entorno da Baía (HELENA; PENNA, 2016). Além das indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas e de alimentos, ao mesmo tempo, a contribuição de efluentes domésticos e lixo são causas consideráveis dos contratempos ambientais existentes na Baía de Guanabara (INSTITUTO BAÍA DE GUANABARA, 2017).

Acredita-se, diga-se de passagem, que os mais de 380 km² de área e os diferentes quadros sócio-econômicos-ambientais no entorno fazem com que a qualidade da água não seja uniforme (Figura 6). Tão verdade o é que amostragens de detritos colhidos na desembocadura do Rio Meriti assinalam a presença de vários poluentes em suas águas. Só os metais ali encontrados, exceto o Cádmio, apresentam concentração além do Nível 1, permitido pela legislação, que se atém à baixa probabilidade de efeitos tóxicos à vida. Além dos metais, resquícios de combustíveis, tanto de embarcações em uso quanto de carcaças abandonadas, são encontradas nestas águas, para não falar dos sinistros ambientais como o de janeiro de 2000, quando 1,3 milhão de litros de óleo foram despejados na região, poluindo a água e levando a morte de animais (HELENA; PENNA, 2016).



Figura 6. Poluição na Baía de Guanabara. Fonte: Adaptado de Helena e Penna (2016).

As olimpíadas de 2016 chamaram a atenção para o problema da Baía de Guanabara, impulsionando iniciativas para solucioná-lo. O Evento, em si, ensejou uma série de novos investimentos pela despoluição da Baía, partindo do compromisso olímpico de tratar 80 % do efluente nela lançado, o que contou com o apoio dos Governos do Estado e a Cedae em torno da causa. Contudo, por razões diversas, o problema da Baía da Guanabara, mesmo após as iniciativas tomadas antes, bem como depois das Olimpíadas, não surtiu os efeitos almejados (HELENA; PENNA, 2016).

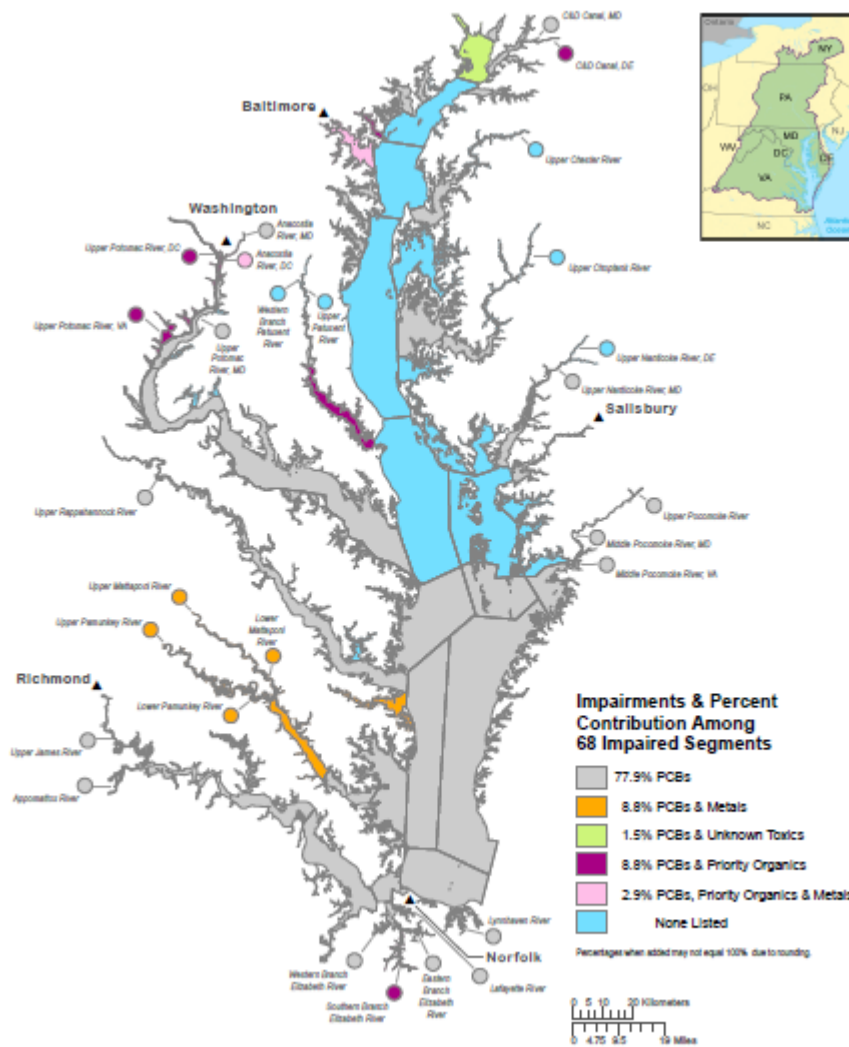


Figura 8. Contaminantes químicos presentes na Baía de Chesapeake. Fonte: Adaptado de Chesapeake Bay Program (2014).

Apesar da poluição das águas em ambas as Baías serem praticamente uma realidade – nua e crua –, frise-se, as ações para despoluição em cada uma foram bem diferentes. Eminentemente estatal, na Baía de Guanabara, o Programa de Despoluição da Baía de Guanabara - PDBG, não teve necessariamente uma diretriz de performance ambiental a ser seguida. Prioritariamente, os estudos foram direcionados visando infra-estruturar o saneamento, apontando soluções para o lixo. Em contrapartida, no caso de Chesapeake, atentou-se para a necessidade de promover a despoluição, o que contou com o apoio dos governos federal quanto estaduais, e da sociedade civil, que, após um longo processo de conscientização, tem sido primordial nesta intentada (GRAEL, 2017).

2.2 Bambu como Material Precursor para Produção de Carvão Ativado

Tendo sido analisada a conjuntura da água enquanto elemento vital para a manutenção da vida e subsistência, perpassando pela averiguação de que, muito embora este componente vital seja demasiado importante e esteja cada vez mais em escassez, de modo que tem se buscado alternativas

para cultivá-lo, sem tanto desperdício, mormente a existência de agentes poluentes, partindo desse pressuposto, necessário se faz agora pormenorizar a importância do bambu, para produção de carvão ativado, como predileção, para sua aplicação no tratamento de águas eminentemente poluídas.

2.2.1 Recursos florestais no mundo e o bambu

Mundo afora, em especial no Brasil, verifica-se uma vasta riqueza florestal, que, fundamentada num consumo, sobretudo, sustentável, serve de matéria-prima para os mais variados campos em que tenta se estender a produção humana, voltada a subsistência e vivência pacífica na Terra.

Nestes termos, diz-se que, em especial, o Brasil é o segundo país com maior cobertura florestal do mundo (Figura 9), com 493,54 milhões de ha de recursos florestais disponíveis, o que cobre cerca de 50-70% do seu território, apenas perdendo para a Rússia, que, apesar das disposições climáticas, extremamente frias, a despeito de sua composição territorial, ocupa a primeira posição, com cerca de 814,93 milhões de ha, todavia com 49,8% da cobertura territorial (FAO, 2015).

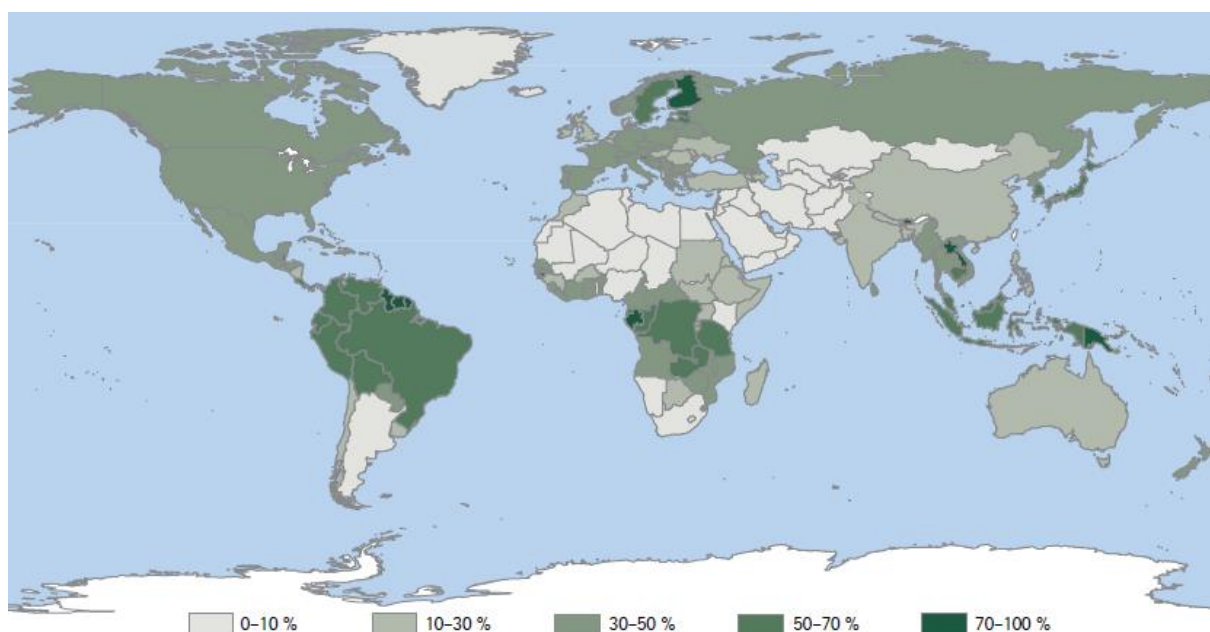


Figura 9. Coberturas florestais no mundo conforme o “Global Forest Resources Assessment” 2015, último relatório da FAO. Fonte: FAO (2015).

Ainda que o cultivo de eucalipto seja o mais abundante no Brasil e em boa parte do mundo, no contexto sistemático aqui delineado, não se abordará esta temática com tamanha notoriedade, frise-se, como alternativa viável às plantações florestais já existentes, hoje, pode-se citar a área florestal de bambu, composta de diferentes espécies, no mundo aproximada de 22 milhões de ha. Não deixa de ser uma produção incipiente, diante de seu potencial, ou seja, de sua distribuição no mundo (Figura 10), rápido de crescimento, ciclos curtos de produção e elevada produtividade, se comparada a outras culturas (ZHOU et al., 2011; SCURLOCK; DAYTON; HAMES, 2000).

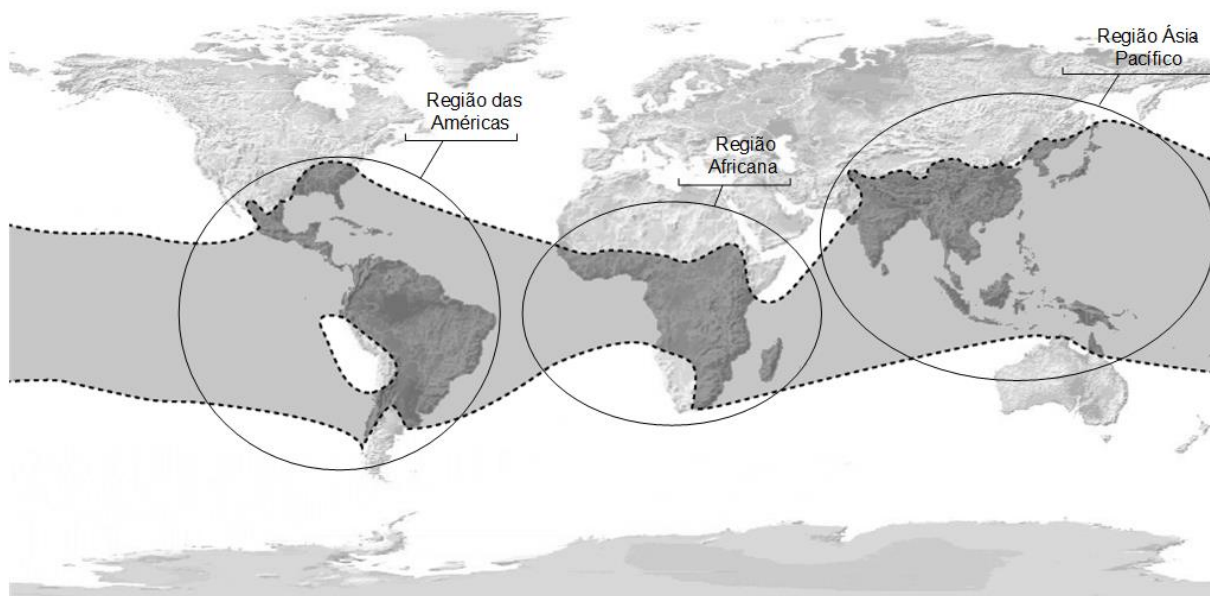


Figura 10. Ocorrência do bambu no mundo. Fonte: Adaptado de Igedesign (2017).

Apesar de uma produção incipiente, se comparada com outras culturas, as florestas de bambu, não obstante, ainda, têm aumentado cerca de 3 % ao ano, ao contrário da composição florestal do mundo, que tem vertiginosa e drasticamente diminuído. Desta monta, a China detém grande parcela dos recursos e usos do bambu, possuindo mais de 500 espécies (em 39 gêneros) das 1300 espécies existentes no mundo. Além da China, na Índia, o Bambu é tido como uma planta de grande importância econômica, com imensurável demanda e produção, contando, ano a ano, com um aumento considerável de áreas reflorestadas (ZHOU et al., 2011), conforme Tabela 1.

Tabela 1. Áreas reflorestadas com bambu. Fonte: Adaptado de Ostapiv (2007).

Áreas reflorestadas (ha)	País
22 milhões	No planeta
7 milhões	China
7,5 milhões	Índia
136 mil	Brasil
123 mil	Japão

As razões são as mais variadas para as plantações de bambus se assentarem nas regiões acima mencionadas, dentre elas, a facilidade em especial de, muito embora se adaptem em regiões diferentes, requerer condições relativamente quentes e úmidas, o que perfaz, em tese, temperatura média anual de pelo menos 15-20 °C e precipitação anual de, pelo menos, 1000-1500 mm para a garantia e bom desenvolvimento das espécies (SCURLOCK; DAYTON; HAMES, 2000).

Referidas condições climáticas e de precipitação acima, são perfeitamente verificadas no Brasil, apesar ainda de seu baixo cultivo (quando comparado às culturas da China e Índia). Dos

136 mil ha mencionados, cerca de 40 mil ha pertencem as unidades do Grupo Industrial João Santos que utiliza o Bambu (*Bambusa vulgaris*) para o beneficiamento e produção de papel e celulose, possuindo a maior plantação de bambu das Américas, com plantios no Maranhão, Paraíba e Pernambuco (ALBUQUERQUE; SILVA NETO; GUTIÉRREZ-CÉSPEDES, 2010). Este panorama tende ainda a aumentar, mormente os estudos do Ministério do Meio Ambiente, direcionados à reintrodução da cultura e cultivo do bambu no Brasil (RBB, 2014), com base na Lei 12.483/2011.

2.2.2 Características gerais do bambu

Conforme dito antes, a produção do bambu ainda é irrisória frente a outras culturas, que conta com larga produção, sobretudo no Brasil. Parte desta conjuntura se dá por vezes pela falta de informação acerca da potencialidade do mesmo, já denunciada antes. Aliás, a literatura sobre o assunto é praticamente escassa, não oferecendo muitas premissas acerca da temática. Também, junte-se a isso as vicissitudes do mercado de produção florestal, que tem preferido certas culturas já existentes, a despeito de outras, não havendo que se falar em abertura para outros cultivos.

Entretanto, este trabalho vai na contramão do senso comum, privilegiando contextos e cenários múltiplos, porque analisa que o bambu conta com algumas características basilares que facilitam e muito a sua utilização e, como já mencionado, sobretudo a produção de carvão ativado.

Pertencendo o bambu à família Poaceae e à subfamília Bambusoideae (HIDALGO-LOPEZ, 2003), ele produz bem em quase todos os tipos de solo (COSTA, 2004). É uma planta tropical, perene, que origina novos brotos sem a necessidade de replantio (MARINHO et al., 2012), o que permite, em tese, ser um recurso de crescimento bastante abundante e de rápida expansão (OHMAE; NAKANO, 2008; FEBRIANTO et al., 2010; PRASAD; PANDEY, 2010; YU et al., 2012).

De maneira geral, sua importância está também em sua composição natural. Constituído por colmo, folhas e ramificações e parte subterrânea composta por raízes e rizomas (SILVA, 2006), conforme dito antes, o bambu não só se prolifera rapidamente, como também é produzido naturalmente de forma rápida. Em parte, seus rizomas muito contribuem para este crescimento demasiado rápido, já que a cada ano, a partir deles, novos colmos são originados, formando a parte área da planta, que é elástica e flexível (COSTA, 2004) e possui boa resistência mecânica (SBRT, 2007).

Em linhas gerais, o bambu suporta até 100 cortes sem a necessidade de replantio, porque se reproduz muito bem e rapidamente após o corte. Em espécies de pequeno porte, é possível que o mesmo atinja sua altura máxima em apenas 30 dias e até 180 dias para as espécies de porte maiores (KLEINLEIN et al., 2010), podendo algumas espécies crescerem a uma taxa de 40 cm ao dia.

2.2.2.1 Carvão ativado de bambu

Desse recorte contextual, exsurge destacar assim o desenvolvimento de carvão ativado utilizando o bambu, ao menos aqui, neste estudo, tido como um imprescindível e versátil adsorvente, hábil e apto a remoção de poluentes, partindo, agora, não só do pressuposto de que o bambu tem as mais variadas aplicações, mas também pode, num contexto de desenvolvimento, ser aproveitado como uma espécie de esponja apta a filtração de poluentes, via processos de ativação.

Em tese, pode-se dizer que a maioria dos materiais carbonáceos podem ser convertidos em carvão ativado. Mas especificamente, fala-se aqui do carvão ativado produzido a partir de bambu dada as características de produtividade e peculiares deste (Figura 11). Em suma, que formarão as propriedades do produto final obtido, consonante a natureza do material utilizado, e que ditarão as condições de preparo e a posterior aplicação na remoção de poluentes (BANSAL; GOYAL, 2005).

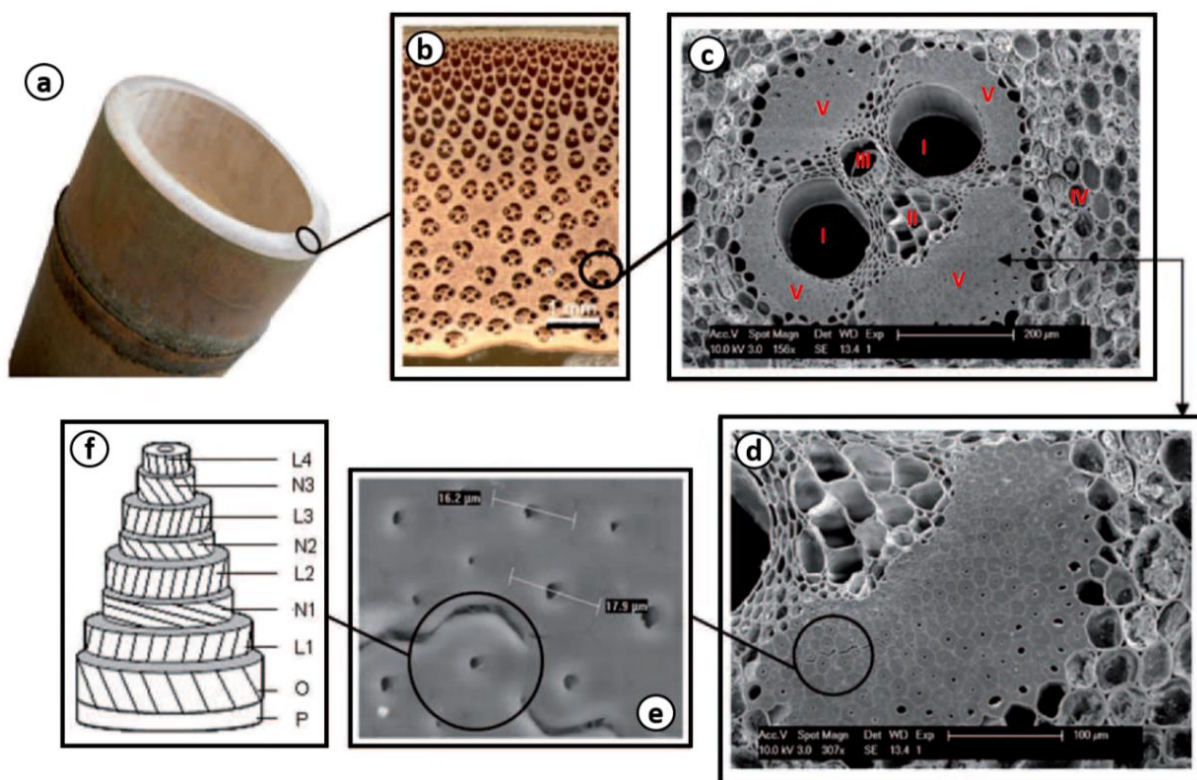


Figura 11. Microestrutura de uma espécie de bambu: (a) colmo; (b) secção transversal do colmo mostrando a distribuição das fibras através da espessura da parede; (c) feixe vascular, principal constituinte anatômico, composto por vasos^I, floema^{II}, protoxilema^{III}, parênquima^{IV} e feixes de fibras^V; (d) feixe de fibras formado por várias fibras elementares; (e) fibras elementares com forma pentagonal ou hexagonal; e (f) L1-L4 orientadas por um pequeno ângulo em relação ao eixo da fibra, ao passo que N1-N3 apresentam uma orientação mais transversal. Fonte: Adaptado de Osorio et al. (2011).

A características fundamentais da matéria-prima determinam a qualidade do CA obtido. Destarte, com relação a composição química, além da celulose, que pode ser fartamente encontrada e extraída a partir de diferentes materiais precursores (Tabela 2), variando o seu teor de espécie para espécie, muitos estudos revelam que juntamente a lignina, estes são uns dos fatores que mais contribuem para a constituição da porosidade dos CAs (SUHAS; CARROT; CARROT, 2007).

Tabela 2. Composição química de alguns precursores usados para produção de carvão ativado.

Precursor	Celulose (%)	Lignina (%)	Referência
<i>Bambusa vulgaris</i>	49,2	14,5	Pereira e Beraldo (2008)
<i>Cocos nucifera</i>	30,6	33,3	Arena; Lee e Clift (2016)
<i>Eucalyptus dunni</i>	-	22,8	Pereira et al. (2000)
<i>Eucalyptus benthamii</i>	46,6	30,3	Alves et al. (2011)

Noutra senda, quanto maior o teor de carbono presente no material precursor, melhor o CA produzido (Tabela 3). Assim, tem-se que as diferenças nas propriedades dos CAs obtidos a partir de materiais precursores distintos, quando empregado o mesmo procedimento de preparação, sugerem condições dominantes sobretudo da influência da composição de carbono presente e outras características nos precursores durante a ativação (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007).

Tabela 3. Teor de carbono de alguns precursores usados para produção de carvão ativado.

Material precursor	C (%)	Referências
<i>Bambusa vulgaris</i>	45,2	Santana (2014)
<i>Cocos nucifera</i>	45,0	Arena; Lee e Clift (2016)
<i>Attalea funifera</i>	47,5	Avelar et al. (2010)
<i>Eichhornia crassipes</i>	39,6	Barbosa et al. (2014)

Para além disso, a produção de CA tem sido limitada pelos custos de produção e sobretudo a falta ou escolha inadequada da matéria-prima, o que leva à busca por novos materiais, como é o caso do bambu, que sejam abundantes, de baixo custo e apresentem melhores desempenhos que os CAs convencionalmente produzidos (DIAS et al., 2007). Em síntese, os custos estão relacionados a natureza e a disponibilidade da matéria-prima, ao processamento requerido e as variáveis do processo e as questões relacionadas à regeneração do material (BHATNAGAR et al., 2013).

Uma certa quantidade de trabalho já foi realizada envolvendo a produção de carvão ativado a partir de diferentes materiais precursores, tendo os resultados obtidos sido bastante promissores conforme a literatura. No entanto, há claramente a necessidade de estudos sistemáticos mais detalhados e otimizados em relação aos processos atuais de produção vigentes (GUPTA et al., 2009).

2.3 Sobre o Carvão Ativado

Desde a Antiguidade, a contaminação química da água, a partir de uma ampla gama de poluentes, tais como metais tóxicos, corantes, fenóis, pesticidas, entre outros, desencadeou a necessidade de desenvolver novas tecnologias no intuito de remover esses poluentes (VIDAL et al., 2014a; ALI; GUPTA, 2006). Essas substâncias, encontradas em vasta quantidade na água, geralmente oferecem resistência a métodos de degradação biológica, quando, pior, dificultam a sua remoção, inclusive, efetivamente por métodos de tratamentos físico-químicos (VIDAL et al., 2014a).

Diante disto, avulta a importância do carvão ativado enquanto adsorvente eminentemente versátil, já que, essencialmente, suas características contribuem bastante para sua capacidade de adsorção, na medida em que conta com uma área superficial interpartículas considerável; com uma imensurável quantidade de poros favoráveis ao acesso de sua superfície interna, o que melhora o processo de adsorção; além de contar com um alto grau de reatividade (BANSAL; GOYAL, 2005).

Em geral, os CAs amplamente empregados possuem uma área superficial na faixa de 600 a 1500 m² g⁻¹ e um volume de poros da ordem de 0,20 a 0,60 cm³ g⁻¹, apresentando uma rede complexa de poros (BANSAL; GOYAL, 2005; UTRILLA et al., 2011). Ademais, sua alta microporosidade inteiramente coopera para a remoção de compostos orgânicos e inorgânico, servindo também como catalisadores ou suportes para catalisadores (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007).

2.3.1 Breve histórico sobre o carvão ativado

Dados históricos remontam aos egípcios o uso de carvão ativado como um importante produto para uso medicinal, utilizado como agente de purificação, desde 1500 a.C. Os hindus, na Índia, também o utilizava para purificar a água, tornando-a potável. Na Grécia e Roma Antiga, respectivamente, no tempo de Hipócrates e Plínio, a madeira carbonizada já era usada não apenas para o tratamento de muitas doenças, mas também para a remoção de cheiro desagradável e no tratamento contra bactérias e alguns compostos tóxicos (HASSLER, 1963; BANSAL; GOYAL, 2005).

Com o decorrer dos tempos, o carvão ativado, passou a ter larga aplicabilidade para além dos rituais espirituais de purificação do corpo e da alma. A descoberta do fenômeno da ativação e obtenção do carvão ativado para fins de adsorção, geralmente é atribuída à Scheele, que, em 1773, descreveu experimentos sobre a adsorção de gases em carvão ativado (HASSLER, 1963). Em 1785, Lowitz centrou seus estudos na aplicação do carvão ativado no tratamento de soluções aquosas observando a eficiência deste material na descoloração de líquidos. Após isso, o carvão ativado passou a ser muito utilizado também pela indústria, inicialmente, em indústrias de refinamento de açúcar, sobretudo visando o seu clareamento (HASSLER, 1963; BANSAL; GOYAL, 2005).

As primeiras patentes, relativas ao carvão ativado, remontam a Raphael von Osrejko, considerado seu pai inventor, mais precisamente entre 1900 e 1901, tendo descrito já nesta época um processo básico de ativação, por meio da qual cloretos metálicos foram incorporados em precursores vegetais e em seguida submetidos à temperatura adequada. Trabalhado sob a égide da patente de Ostrejko, o primeiro carvão ativado em pó foi produzido em 1909, utilizando a madeira como material precursor (HASSLER, 1963). A profusão e o desenvolvimento do carvão ativado então a partir de países como Alemanha, Holanda e Áustria-Hungria, muito se deu em fase da necessidade de proteção dos gases tóxicos oriundos da I Guerra Mundial (BANSAL; GOYAL, 2005).

Note-se que da Antiguidade ao final da era Moderna, até desaguar no durante e pós I Guerra Mundial, a produção de carvão ativado, apesar de extraordinária, foi pequena, jamais sendo desenvolvido em grandes escalas comerciais, contando com dificuldades, sobretudo, do ramo da engenharia, muito embora já pudesse ser fabricado apropriadamente em laboratório. A escassez de carvão ativado àquela época, igualmente, muito se deu em face da ação corrosiva de muitas condições de ativação, que, em linhas gerais, demandavam materiais estruturais especiais, cuja disponibilidade não era necessariamente existente naquela época. Além disso, o êxito de sua produção industrial dependia da habilidade do fabricante em controlar o ambiente de ativação dentro de limites estritamente permitidos, sendo necessário uma instrumentação adequada para tal controle, cujo desenvolvimento é demasiado contemporâneo (HASSLER, 1963).

2.3.2 Processo de produção do carvão ativado

Trazendo o contexto histórico do carvão ativado para a contemporaneidade, o incremento da produção de carvão ativado, após avanços e recuos, atravessando longas guerras, tem sido atualmente direcionado para aplicações ambientais, sobretudo quando relacionado com o tratamento de águas residuais, fortemente prejudicado face a atividade industrial poluente cada vez mais frequente e esmagadora, que enseja uma série de desequilíbrios ecológicos (FOO; HAMEED, 2009).

Via de regra, os carvões ativados são produzidos através de matérias primas submetidas a altas temperaturas, geralmente em torno de 1000 °C. O processo em geral envolve duas etapas: carbonização da matéria-prima e depois a ativação do material carbonizado. Dessa forma, todos os materiais carbonáceos podem ser convertidos em carvões ativados, embora as propriedades do produto final serão sempre diferentes, consoante a natureza do material precursor, o tipo de agente

ativante empregado (ZnCl_2 , H_3PO_4 , NaOH , H_2O , CO_2) e as condições do processo de ativação (BANSAL; GOYAL, 2005; BHATNAGAR et al., 2013; COSTA JUNIOR, 2014; JESUS, 2014).

Durante a fase de carbonização a maioria dos elementos como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre são eliminados como produtos gasosos voláteis pela decomposição pirolítica da matéria-prima utilizada. O material obtido após a carbonização não possui elevada capacidade de adsorção devido à sua estrutura de poros menos desenvolvida, já que foi apenas carbonizado. Entretanto, a estrutura de poros delineada na primeira fase é ainda reforçada durante a ativação. O processo de ativação, em linhas gerais, converte o material carbonizado em uma gama maior de poros de diversas formas e tamanhos (micro, meso e macroporos), dando origem a um material com uma área superficial elevada (BANSAL; GOYAL, 2005; COSTA JUNIOR, 2014).

2.3.3 Rotas aplicadas para ativação

Diz-se ativação a rota empregada para “ativar” o material carbonizado (carvão vegetal) ou o material precursor (processo direto sem a necessidade de carbonização). Duas são as principais rotas utilizadas: uma é a física, e a outra é a química. Há também a ativação por rota simultânea, em que se utilizam agentes ativantes físicos e/ou químicos concomitantemente. Cada rota de ativação empregada seja ela em separada ou realizadas conjuntamente formarão carvões ativados com propriedades distintas (HAYASHI et al., 2002; BHATNAGAR et al., 2013; SUHAS et al., 2016).

Ademais, cada rota de ativação apresenta suas próprias vantagens. A ativação por rota física se sobressai em relação a custos e resíduos gerados quando comparado a rota química, pois que se evita a incorporação de aditivos químicos/impurezas provenientes dos agentes ativantes empregados. Noutra senda, prefere-se a ativação química à física devido à temperatura mais baixa e menor tempo necessário para a ativação dos materiais, além de que, por esta rota, os carvões ativados possuem uma maior microporosidade, tornando-os relativamente mais adequado para adsorção em fase líquida quanto gasosa (HAYASHI et al., 2002; SINGH et al., 2008; SUHAS et al., 2016).

Mais especificamente, a ativação por rota física é aquela que se utiliza de gases oxidantes (vapor d'água, dióxido de carbono) para a transformação do material precursor em carvão ativado. Em geral, é efetivada mediante duas etapas. A primeira é a carbonização. Basicamente este procedimento leva à pirólise do material precursor em uma temperatura que varia de 400 a 600 °C, em uma atmosfera isenta ou controlada de oxigênio. Na segunda etapa, ocorre a ativação do material carbonizado em temperatura mais elevada na presença de um dos gases oxidantes, ou pela mistura dos mesmos, em uma temperatura de 700 a 1000 °C, em atmosfera inerte, o que resulta na formação de um material com uma estrutura carbonácea e porosidade bastante desenvolvida (HAYASHI et al., 2002; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; SUHAS; CARROT; CARROT, 2007).

2.3.3.1 Ativação por rota química

A ativação por rota química envolve a imersão do material precursor em agentes ativantes químicos, tais como o cloreto de zinco (ZnCl_2), ácido fosfórico (H_3PO_4), entre outros (Tabela 4), seguido por aquecimento sob fluxo de nitrogênio (N_2) em temperaturas no intervalo 400-700°C, dependendo do agente ativante empregado (SUHAS; CARROT; CARROT, 2007). Nesta etapa, a reação provocada pela impregnação, levando-se em conta que ela desidrata, ou seja, tira moléculas de água do material precursor, é a fragmentação da celulose e de outros componentes químicos presentes no material tais como as hemiceluloses e também a lignina. Entretanto, sobremaneira, referido procedimento de impregnação do agente ativante ao material precursor acaba evitando que

este quede termicamente degradado, quando a ativação é realizada sob temperatura, caso em que o carvão ativado terá um maior rendimento (MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004).

Tabela 4. Agentes químicos usados na ativação por rota química.

Agente ativantes	Referências
Cloreto de Zinco ($ZnCl_2$)	Avelar et al. (2010) Erdem et al. (2016)
Ácido Fosfórico (H_3PO_4)	Shamsuddin; Yusoff e Sulaiman (2016) Santana et al. (2017)
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Byamba-Ochir et al. (2016) Islam et al. (2017a)
Hidróxido de Potássio (KOH)	Li et al. (2017) Laksaci et al. (2017)

O reagente usualmente é dissolvido em água e misturado com o precursor à temperatura de 80-85 °C, sem evaporação. Desta forma, a hidratação do precursor é facilitada e permite um melhor acesso do reagente em seu interior. Se, de modo geral, o material precursor é contraído ao longo do processo de ativação, estas alterações na estrutura do material são ainda mais importantes na ativação química, tendo em vista que o reagente é congregado no interior das partículas, passando a inibir eventual encolhimento da superfície do material com o aumento da temperatura. Em suma, denota-se deste procedimento que o agente ativante – a exemplo cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, sendo os mais utilizados o $ZnCl_2$ e H_3PO_4 – atua na criação dos poros (; HAYASHI et al., 2002; MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004).

2.3.4 Variáveis do processo de ativação

Para otimizar os procedimentos de preparação do carvão ativado, os parâmetros normalmente estudados são o lapso temporal e o nível térmico e o fluxo de CO_2 /vapor d'água (no caso da rota por ativação física) em que o processo é realizado; a duração do procedimento de impregnação e a proporção de agentes ativantes químicos que serão impregnados, ou seja, o quanto de agente químico é colocado por cada kg de material precursor (DIAS et al., 2007; MEDEIROS, 2008).

Expressivamente, a evolução da área superficial, bem como o grau de porosidade atingido e o rendimento do processo são influenciados pelas condições do processo de ativação e do tipo de ativação (BHATNAGAR et al., 2013). Diante desta constatação, surgem as seguintes premissas a respeito da temática, a saber: o aumento da temperatura diminui o rendimento e as características do carvão ativado, de modo que quanto mais exposto estiver o material precursor à altíssimas temperaturas, obviamente, maior será a sua degradação (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007).

Em geral, as temperaturas e/ou tempos mais elevados de ativação proporciona um maior incremento na quantidade de poros produzidos (ZHANG et al., 2014). Também, essa constatação fica clarividente na ativação química, que é essencialmente uma reação entre o material precursor e o agente ativante empregado, em que as variáveis do processo, como a impregnação, temperatura e o tempo de ativação, podem possibilitar uma maior porosidade. Obviamente, quanto melhores

forem as condições experimentais, mais uniformes serão as propriedades dos carvões ativados. Não obstante, quanto piores as condições, a consequência é senão a semelhança com que o carvão ativado produzido terá com um carvão vegetal (MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004).

2.3.4.1 Influência da ativação com $ZnCl_2$ e H_3PO_4

De sorte que vários podem ser os agentes ativantes, Molina-Sabio e Rodríguez-Reinoso (2004) pondera acerca da ativação com $ZnCl_2$, levando em conta que: (i) o volume de microporos desenvolvido é semelhante ao volume de sal introduzido na partícula, sendo a microporosidade uniforme; e (ii) o cloreto de zinco parece não atuar em temperaturas acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, a ativação química com o $ZnCl_2$ somente é alcançada em concentrações elevadas, em razão de seu grau de acidez inferior, quando comparado com o H_3PO_4 e a ausência de fosfatos.

Os mesmos autores afirmam que já a ativação via H_3PO_4 , tem-se que: (i) o volume de microporos desenvolvido durante a ativação é relativamente proporcional ao volume de ácido aproveitado na impregnação do precursor; (ii) a morfologia do material impregnado com baixa proporção de impregnação é quase idêntica ao carvão vegetal; e (iii) já em níveis de concentrações mais elevados, a morfologia original do material precursor é alterada porquanto uma boa parte da composição celulósica reste degradada. Em suma, como resultado, quedam transformadas as características iniciais do precursor, além de sua própria estrutura porosa.

2.3.5 Transmutação da superfície dos materiais

Analisadas as rotas de ativação do carvão ativado e também as variáveis do processo, o resultado esperado, quando sopesados em face da rota aplicada, é a transmutação da superfície dos materiais, que, dependendo das condições experimentais levadas à cabo no método de ativação, podem facilitar o processo de adsorção e, assim, contribuir para remoção de diferentes poluentes.

Hodiernamente, o escopo basilar dos pesquisadores tem sido desenvolver ou aprimorar o processo de produção de carvões ativados. Neste ínterim, uma ênfase tem sido dada também para o desenvolvimento de carvões ativados com superfícies modificadas, na qual são empregadas diferentes técnicas de tratamentos superficiais (Figura 12), a fim de aumentar a seletividade desses materiais para poluentes específicos (YIN; AROUA; DAUD, 2007; BHATNAGAR et al., 2013).

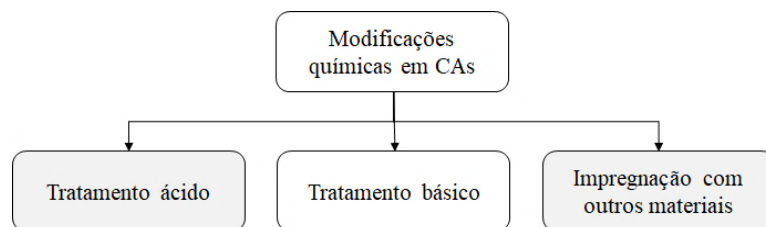


Figura 12. Técnicas de tratamentos superficiais. Fonte: Adaptado de Yin, Aroua e Daud (2007).

Em tese, se a aplicação de determinado carvão ativado no processo de adsorção está principalmente relativizada em face da química da superfície e da estrutura de poros presente, o tipo de tratamento superficial e conseqüentemente o procedimento de preparação empregado influenciará grandemente os grupos de superfície e a estrutura porosa do carvão ativado (Tabela 5). Destarte, faz-se necessário uma maior compreensão das vantagens e desvantagens resultantes deste processo (BANSAL; GOYAL, 2005; YIN; AROUA; DAUD, 2007; BHATNAGAR et al., 2013).

Tabela 5. Vantagens e desvantagens das técnicas de modificações químicas existentes. Fonte: Adaptado de Yin, Aroua e Daud (2007).

Tratamento	Vantagens	Desvantagens
Ácido	Aumento dos grupos funcionais ácidos de superfície	Diminui a área superficial e o volume de poros; e possui efeito contrário na adsorção de compostos orgânicos
Básico	Melhora a adsorção de compostos orgânicos	Em alguns casos, pode diminuir a adsorção de íons metálicos
Impregnação com outros materiais	Melhora a capacidade de oxidação catalítica	Em geral, diminui a área superficial e o volume de poros

2.3.6 Ativação empregando forno microondas

A ativação pode ser realizada também em forno microondas. Logo, em comparação com o aquecimento realizado em forno convencional, o aquecimento em microondas apresenta algumas vantagens: a) o microondas aquece o material precursor de dentro para fora; b) o aquecimento fornecido é bastante rápido; c) não há contato direto entre a fonte de aquecimento e o material aquecido; d) facilidade de controle do processo, além de que assim que o microondas é desligado, a fonte do calor é rapidamente removida; e) economia de tempo e energia; e f) o sistema é relativamente compacto, portátil, de fácil manutenção e muito econômico (DEHDASHTI et al., 2011).

2.4 Caracterizações Gerais do Carvão Ativado

No tópico anterior, buscou-se esquadrihar mais precisamente o objeto de estudo deste trabalho, qual seja o carvão ativado e seu processo de produção, que envolve basicamente as duas rotas, quais sejam a física ou a química, passando pelas variáveis do processo de ativação e tratamentos superficiais, além da ativação por rota simultânea, sem o perigo de esgotamento do assunto.

De agora em diante, mais precisamente, buscar-se-á caracterizar o carvão ativado, fase esta contínua à pós-produção deste. Caracterizar o carvão ativado, em linhas meramente introdutórias, significa avaliar aptidão do material para os fins a que este se destina, ou seja, se ele será eficaz ou não ao processo de adsorção, caso em que caracterizá-lo pode envolver, por exemplo, medição de sua área de superfície, da quantidade de poros, da química da superfície, dentre outros aspectos.

A caracterização pode ocorrer basicamente em dois momentos distintos, seja na etapa de produção do carvão ativado ou após a sua aplicação na remoção de um determinado poluente. Dessa forma, na etapa de produção, a caracterização terá por escopo a ratificação das propriedades físico-químicas do carvão ativado, tais como: área superficial e a distribuição de poros (mediante a adsorção de gases); verificação da carga superficial pelo ponto de carga zero; avaliação da estabilidade térmica mediante análise termogravimétrica; verificação da morfologia superficial por microscopia eletrônica de varredura; entre outras. Já na etapa de aplicação, o processo de caracterização analisa, por exemplo, como o poluente interage com o carvão ativado, utilizando-se para isso de alguns modelos específicos, tais como o de Langmuir e o de Freundlich (LIMA et al., 2014).

Passemos, então, a relatar algumas análises importantes para caracterizações de carvões ativados envolvidas em estudos diversos da literatura, senão vejamos:

2.4.1 Avaliação da decomposição térmica

Conforme dito antes, a ativação pode envolver um procedimento de decomposição térmica do material, cujo resultado leva a ponderar o saldo positivo ou não do produto final obtido em relação à massa de material precursor utilizado. Essa relação entre o que foi degradado integralmente no processo de ativação e o que real e efetivamente se obtém do processo é caracterizado pelo Rendimento Gravimétrico em Carvão Ativado (RG_{CA}), que fundamentalmente diz respeito a quantidade em massa (g) de material que sobrou no forno após o processo final de ativação.

Mediante também análise térmica, tais como a Análise Termogravimétrica (ATG), pode-se monitorar a estabilidade a que se subsume o material, uma vez que submetidos nomeadamente à variação de temperatura e tempo. Importantes parâmetros termodinâmicos podem ser obtidos desta análise, como transição de fases e até o acompanhamento de reações químicas (LIMA et al., 2014).

A magnitude dessas análises reside no fato de que, uma vez que a transformação em carvão ativado requer a remoção de oxigênio e hidrogênio, o grau de conversão de carbono pode variar amplamente em função da quantidade de carbono que vai sendo removida conjuntamente com oxigênio e hidrogênio, reduzindo o RG_{CA} (MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004).

2.4.2 Composição elementar, porosidade e área superficial

O carvão ativado é tido como um material carbonáceo (possui um alto teor de carbono) poroso (com porosidade desenvolvida) e que possui uma elevada área superficial, sendo estas, algumas das características fundamentais analisadas envolvendo os estudos com carvões ativados. Dito isto, caracterizar o material, com vistas em sua composição elementar, é analisar sobretudo o teor de carbono nele presente (via análise elementar). Em suma, diz-se que a composição elementar de um carvão ativado possui 88% C, 0,5% H, 0,5% N e 1,0% S (BANSAL; GOYAL, 2005).

O forte desenvolvimento de sua superfície interna é resultado de sua estrutura porosa constituída por poros de diferentes formas e tamanhos. De maneira geral, os poros são classificados em três grupos (Figura 13), as quais estão presentes os microporos (poros com diâmetros inferiores a 2 nm), os mesoporos (poros com diâmetros entre 2 e 5 nm) e os macroporos (poros com diâmetros superiores a 50 nm). À vista disso, pode-se dizer que além de apresentar alto teor de carbono em sua composição, a grande quantidade de poros é uma característica fundamental do carvão ativado.

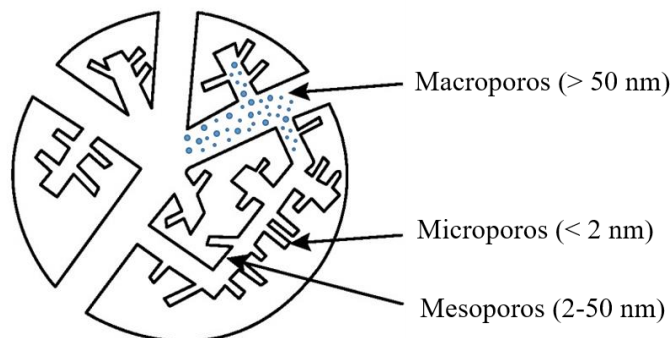


Figura 13. Tamanho de poros. Fonte: Adaptado de Simon e Gogotsi (2010).

Via de regra, tão máxima a abundância de poros, máxima igualmente a área superficial. Assim, poros de diferentes tamanhos e formas são incumbidos de promover a extensa área superficial do carvão ativado, que em alguns casos chega a 2500 m² g⁻¹ (BANSAL; GOYAL, 2005). Também, dependendo do tipo de poluente ambiental a ser removido, o tamanho dos poros pode entusiasmar a adsorção daquele. Por exemplo, acaso tenha o poluente um diâmetro molecular maior que o de microporos, estes serão adsorvidos pelos poros maiores (LIMA et al., 2014).

Isto posto, no que diz respeito a área superficial, esta é uma medida da dimensão da superfície de um carvão ativado, pela qual existem uma infinidade de métodos para sua determinação, no entanto o método BET com adsorção de nitrogênio (N₂), tem sido muito usado devido a maior precisão dos dados obtidos (GÓMEZ; KLOSE; RINCON, 2010; EGEEA; VIRTUS; LUJAN, 2011).

Este método descreve a fisissorção das moléculas de N₂ em uma dada superfície de um sólido (BANSAL; GOYAL, 2005), mediante isotermas de adsorção, obtendo uma caracterização geral da estrutura porosa e área superficial (LIMA et al., 2014). As isotermas de adsorção são obtidas variando a pressão relativa (p/p₀) do gás (N₂) a uma temperatura constante e registrando o volume do gás adsorvido pelo material analisado, por exemplo, o carvão ativado. Em pressões relativas mais baixas forma-se a primeira camada de gás adsorvido, e à medida que aumenta a pressão relativa, formam-se outras camadas sobre a já existente (EGEEA; VIRTUS; LUJÁN, 2011).

O método BET, representado pela Equação 1, está fundamentado nos trabalhos de BET - Brunauer, Emmett e Teller (SKAAR, 1988; MEDEIROS, 2008) e assume uma teoria para o fenômeno de adsorção utilizando os mesmos mecanismos de adsorção de Langmuir.

$$V_a = \frac{V_m \times C \times P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]} \quad (1)$$

em que: V_a: a quantidade de gás adsorvido na pressão P (mL); V_m: é a quantidade de gás adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular (mL); C: constante relacionada à energia de interação com a superfície; e P₀: é a pressão de saturação do gás.

Não obstante, como toda teoria, alguns pressupostos devem ser bem compreendidos, tais como: a) o método assume que a superfície do material é homogênea e que a adsorção ocorre igualmente em toda a superfície; b) uma vez adsorvida, uma molécula poderá agir como sítio único de adsorção para outra molécula de uma nova camada; c) a camada superior está em equilíbrio com as moléculas da fase gás/vapor; d) a entalpia (calor) de adsorção é igual à entalpia de condensação, (e cada camada requer a mesma energia para adsorção); e e) uma vez obtida a pressão de saturação (p₀), o número de camadas adsorvidas tende a infinito (JESUS, 2014; BRAME; GRIGGS, 2016).

2.4.3 Caracterização da química de superfície

A presença de grupos químicos de superfície modifica as características do carvão ativado, influenciando no processo de adsorção. Logo, diz-se que a capacidade de adsorção de um carvão ativado é apurada não só por seu arcabouço poroso e área superficial, mas também profundamente influenciada por sua química de superfície. Vários grupos estão presentes na estrutura do carvão ativado, quer seja na forma de grupos funcionais, quer seja na forma de átomos quimicamente

ligados à sua estrutura. Destacadamente, os grupos de oxigênio são os mais expressivos e influenciam fortemente nas propriedades do CA (BANSAL; GOYAL, 2005; BHATNAGAR et al., 2013).

Dentre os grupos funcionais, responsáveis pela adsorção química de poluentes sobre a superfície de carvões ativados, estão os grupos carboxílicos, lactonas, fenóis, cromenos, pironas, entre outros. A concentração desses grupos funcionais pode ser modificada mediante tratamentos térmicos e/ou químicos que ajuste a superfície do carvão ativado para remoção de poluentes. Assim, esses grupos químicos funcionais são, via de regra, derivados do processo de ativação empregado, as condições do processo de ativação, o tipo de agente ativante usado e também da natureza do material precursor (BOEHM, 1994; SHAFEEYAN et al., 2010; BHATNAGAR et al., 2013).

Várias técnicas podem ser empregadas para caracterização da química de superfície de um carvão ativado, por exemplo, a análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada Fourier (FTIR), o método titulométrico de Boehm (BOEHM), a análise de pH e do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), entre outras aplicadas nesse trabalho. Tais procedimentos não se esgotam neles mesmos, quase sempre sendo utilizados em conjunto com outras análises.

Isto posto, os resultados obtidos por diferentes pesquisadores, ao utilizar as técnicas mencionadas, não são nada uníssonos a respeito do que se obtém a partir delas, sobretudo, porque os grupos funcionais interagem de forma diferente em distintos ambientes, em relação a composição do CA, dada a complexidade da superfície deste (BANSAL; GOYAL, 2005; FERNANDES, 2008).

2.4.3.1 Análise de FTIR

O espectro de FTIR é uma representação gráfica da intensidade de infravermelhos medidos (unidades de transmitância) versus o número de onda da luz (inverso do comprimento de onda), realizada por meio de um aparelho espectrofotômetro, que pode fornecer informações úteis sobre os grupos químicos de superfície do carvão ativado. Basicamente, via tal análise, radiações de infravermelho são lançadas sobre a superfície do material, possibilitando que os grupos químicos de superfície possam ser identificados (BANSAL; GOYAL, 2005; SHAFEEYAN et al., 2010).

A radiação infravermelha se refere àquela do espectro eletromagnético (Figura 14), situada entre a região do visível e a do microondas (LIMA et al., 2014). Por conseguinte, é bem conhecido que os carvões ativados possuem uma ampla gama de grupos químicos de superfície e que a natureza destes depende do precursor e do processo de ativação (SUHAS; CARROT; CARROT, 2007).

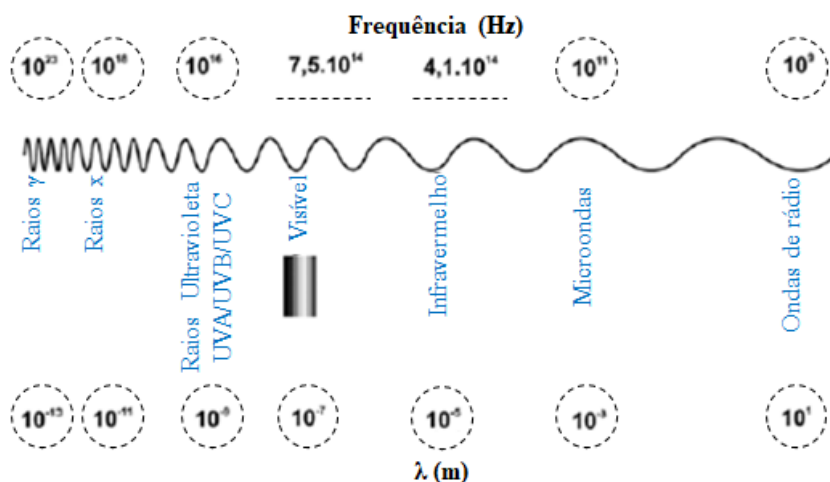


Figura 14. Espectro eletromagnético. Fonte: Adaptado de Lima et al. (2014).

2.4.3.2 Método titulométrico de Boehm

Os carvões ativados podem assumir em sua composição um caráter ácido-base e isso tem encorajado muitos estudiosos a congregarem esforços buscando compreender a relação de causa e consequência que levam os mesmos a possuírem em sua gênese referido predicado. Em tese, contemporaneamente, é bem aceito que o binômio ácido-base dos carvões ativados é proveniente da oxidação de suas superfícies, também estando igualmente referida ao material precursor, bem como as variáveis do processo aplicado (BANSAL; GOYAL, 2005; CARVAJAL-BERNAL et al., 2015).

Diante desse pressuposto, entre os vários métodos usados para caracterizar a existência de grupos ácido-base presentes na superfície dos carvões ativados jaz o de Boehm (BOEHM, 1994), que busca senão a análise do carvão ativado formado por grupos superficiais, ora de natureza ácida, ora de natureza básica (Figura 15). Para se chegar aos grupos ácidos, pelo método de Boehm, por exemplo, utiliza-se o hidróxido de sódio (via titulação), caso em que são neutralizados os ácidos carboxílicos, lactonas e os fenóis; o carbonato de sódio, Na_2CO_3 , que incide sobre os ácidos carboxílicos e lactonas; e o bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , que neutraliza apenas os ácidos carboxílicos (BOEHM, 1994; ADIB; BAGREEV; BANDOSZ, 1999; JIA; XIAO; THOMAS, 2002).

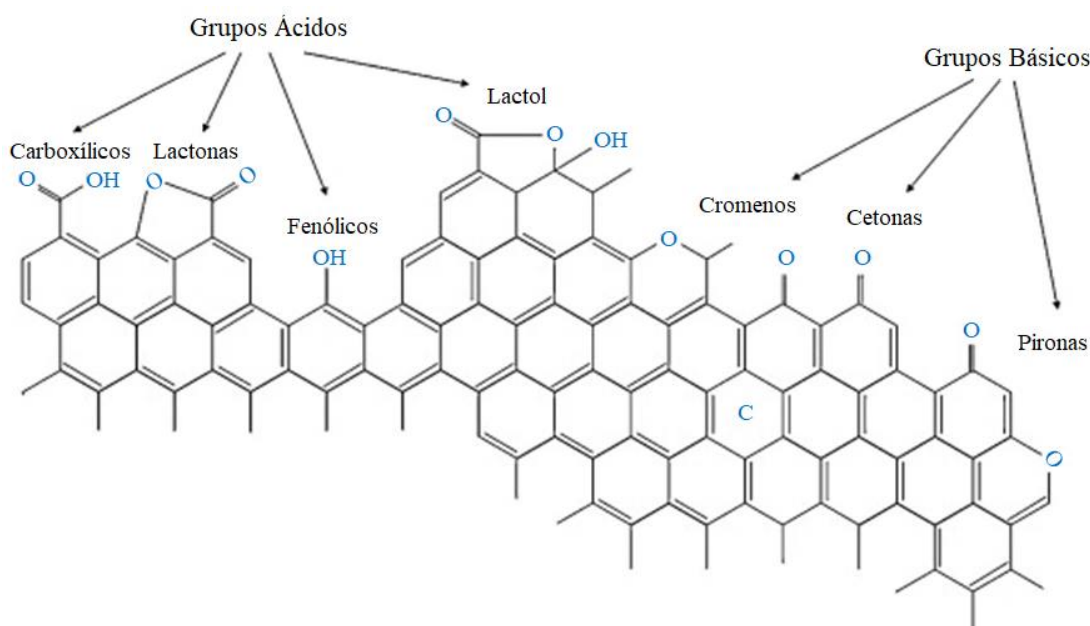


Figura 15. Grupos funcionais ácido-base presentes na superfície dos carvões ativados. Fonte: Adaptado de Montes-Morán et al. (2004).

2.4.3.3 Análise do pH e do pH do ponto de carga zero

Imprescindível mencionar que a natureza do carvão ativado pode indicar o seu potencial de aplicação para a adsorção de poluentes ambientais. Neste tocante, além dos grupos químicos funcionais, obtidos mediante análise de FTIR e Boehm, a caracterização do material quanto a carga de superfície se dá pela influência do seu nível de pH, que, dependendo, pode, como advertido, influenciar o processo de adsorção (ZHANG et al., 2014; COSTA JUNIOR, 2014). O pH torna-se assim um parâmetro necessário, uma vez que controla as interações eletrostáticas entre adsorvato e adsorvente que influenciam o processo de adsorção (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005).

Com relação ao pH_{PCZ} , por este método de caracterização, avalia-se se a superfície do carvão ativado possui carga positiva ou negativa. Neste sentido, utiliza-se como parâmetro um pH com ponto de carga zero (pH_{PCZ}), neutro, de modo que, acima desse valor, a carga superficial do material é negativa, apresentando uma atração preferencial por cátions. Já abaixo desse valor, a carga superficial do material é positiva, com atração preferencial por ânions (LIMA et al., 2014).

2.4.4 Morfologia superficial

A análise da morfologia superficial do carvão ativado pode ser obtida por dispositivos de microscopia eletrônica de varredura, que comportam aumentos de até 300.000 vezes, podendo fornecer informações detalhadas sobre o material no que diz respeito a sua estrutura, composição e textura, proporcionando-lhe uma imagem tridimensional bastante rica (LIMA et al., 2014).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) refere-se, portanto, a um procedimento de caracterização que emprega feixe de elétrons (ao invés de fótons usados em microscópio óptico) para a formação da imagem, que demonstra grande interação com o material analisado (Figura 16). Alguns elétrons acabam sendo absorvidos no processo, necessitando que o material seja condutor, e caso não seja, é possível torná-lo condutor via a realização de procedimentos que comungam na evaporação ou deposição de íons na superfície do material a ser analisado. Esta técnica é aplicada em várias áreas do conhecimento, incluindo os carvões ativados, possibilitando, por exemplo, a detecção da existência, forma e tamanho dos poros (LIMA et al., 2014; COSTA JUNIOR, 2014).

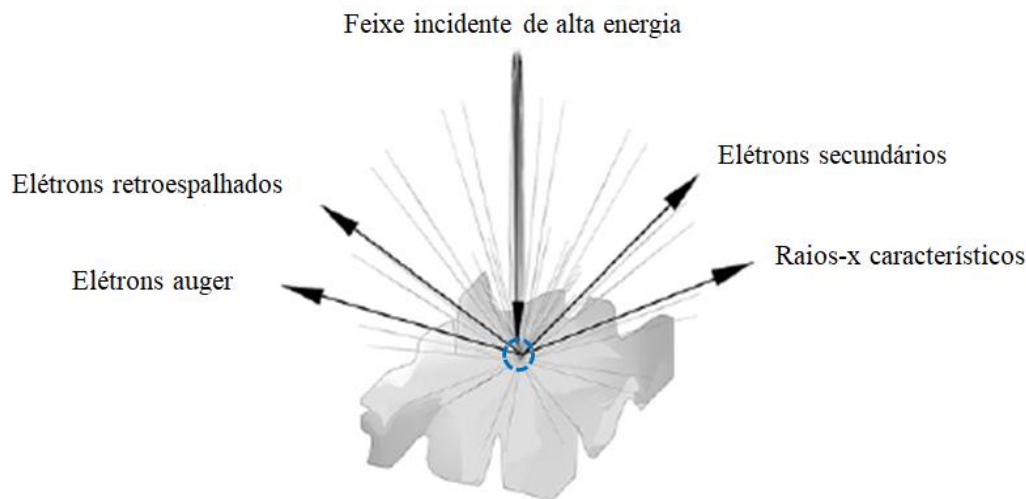


Figura 16. Interação do feixe de elétrons com a amostra. Fonte: Adaptado de Lima et al. (2014).

2.5 Tecnologia da Adsorção

Ao longo deste trabalho, por diversas vezes, foram abordados aspectos relacionados sobre o processo de remoção de poluentes ambientais, em meio aquoso ou gasoso, por carvões ativados. A esse processo, segundo Bansal e Goyal (2005), dá-se o nome de adsorção, que, em termos mais técnicos, diz respeito ao fenômeno em que o sólido converge para atrair e reter em sua superfície moléculas e íons de substâncias com as quais entre em contato. A substância ligada à superfície é denominada de adsorvato (que é o poluente que se deseja remover) e a substância à qual ele está conectado é conhecido como adsorvente (que é o carvão ativado), conforme Figura 17.

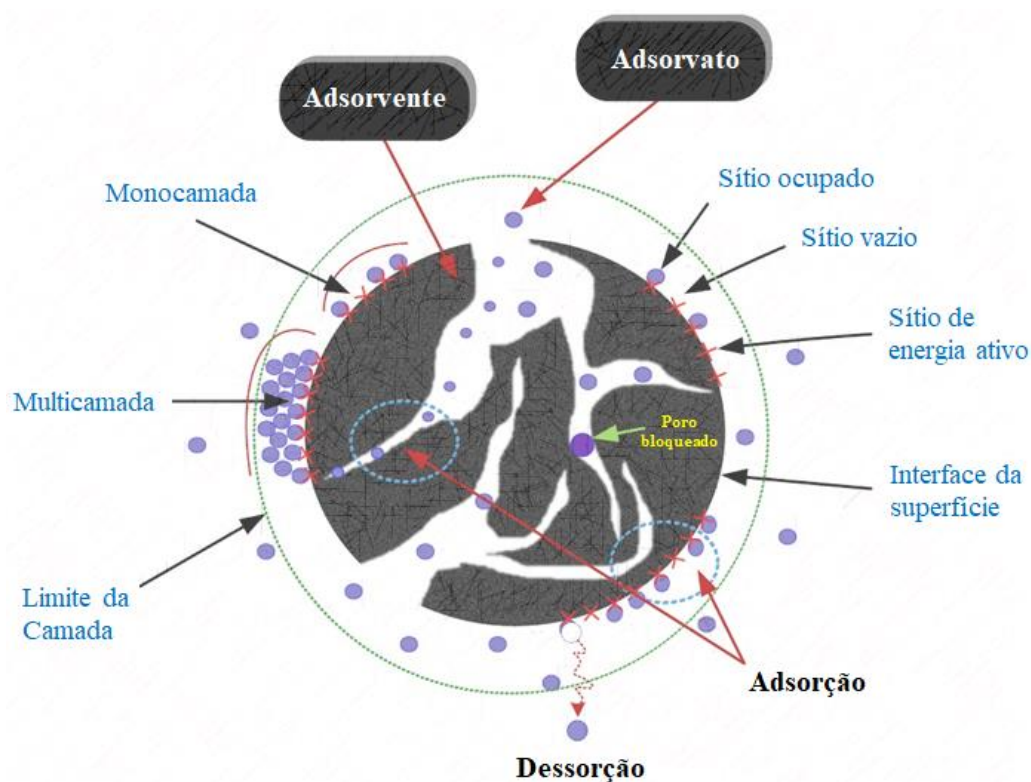


Figura 17. Termos usados na tecnologia de adsorção. Fonte: Adaptado de Tran et al. (2017).

2.5.1 Fisissorção e quimissorção

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada, quanto a sua intensidade, em dois tipos: fisissorção (ou adsorção física) e quimissorção (adsorção química). No que diz respeito à fisissorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente abrange uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química propriamente dita, isto é, implica uma nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (BANSAL; GOYAL, 2005; MEDEIROS, 2008; VIDAL et al., 2014a).

Isto posto, na quimissorção, o adsorvato se liga aos grupos químicos presentes na superfície, resultando em uma ligação química do adsorvato e o adsorvente, ocorrendo uma reação irreversível (monocamada). Já na fisissorção, o adsorvato é apenas depositado no material (multicamada), ou seja, a reação é reversível e o adsorvato pode se desprender por ter constituído ligação mais fraca.

2.5.2 Cinética de adsorção

Sendo expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em meio aquoso ou gasoso para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até suas regiões mais internas, a cinética de adsorção mede o quanto do adsorvato (poluente) é adsorvido pelo adsorvente (carvão ativado) em função do tempo da reação (VIDAL et al., 2014b).

Segundo Jesus (2014), no processo de adsorção de um adsorvato em fase fluida, podem ser consideradas as seguintes etapas: a) transferência de massa, ou seja, o transporte externo das moléculas de adsorvato desde a solução até à superfície das partículas do adsorvente; b) difusão intrapartícula, desde a superfície externa do adsorvente até aos centros ativos de adsorção; e c) adsorção das moléculas sob a superfície dos poros internos do adsorvente, conforme mostra a Figura 18.

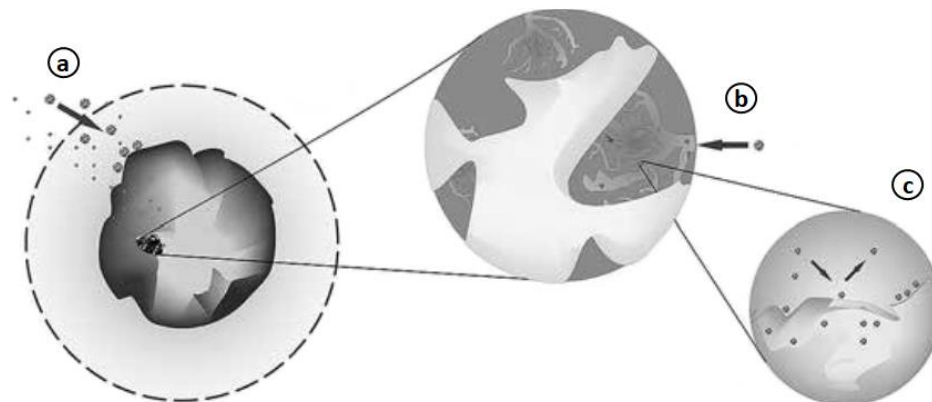


Figura 18. Etapas da cinética de adsorção: transferência de massa (a), difusão intrapartícula (b) e (c) adsorção nos poros internos. Fonte: Adaptado de Vidal et al. (2014b).

A cinética de adsorção é dependente das características físico-químicas do adsorvato, do adsorvente e do sistema experimental (FERNANDES, 2008). A primeira etapa pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação da solução, ou seja, corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa do adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula. Após, na segunda etapa, a qual é ocasionada pela difusão das moléculas no fluido para o interior dos poros, sendo considerada determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos. Por derradeiro, tem-se a etapa que corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas por toda superfície dos poros no adsorvente (VIDAL et al., 2014b).

2.5.3 Isotermas de adsorção

Em linhas gerais, as isotermas de adsorção são uma espécie de reprodução de como se desempenhou a adsorção; ou seja, são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura (MELO et al., 2014). Assim, vai basicamente indicar como as moléculas se distribuem entre a fase líquida e a fase sólida, quando a adsorção atinge o equilíbrio (MEZOHEGYI et al., 2012), gerando informações sobre o adsorvato, o adsorvente e o processo de adsorção (BANSAL; GOYAL, 2005).

2.5.3.1 Construção de uma isoterma

A isoterma de adsorção é um requisito básico no desenho de qualquer processo de adsorção (MEZOHEGYI et al., 2012). A construção de uma isoterma é um processo que se inicia quando uma massa de adsorvente é inserida em um dado volume de uma série de soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, forma-se a isoterma (Figura 19) a partir da concentração de equilíbrio na fase líquida, C_{eq} , em $mg L^{-1}$, versus a quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente, q_{eq} , em $mg g^{-1}$ (MELO et al., 2014).

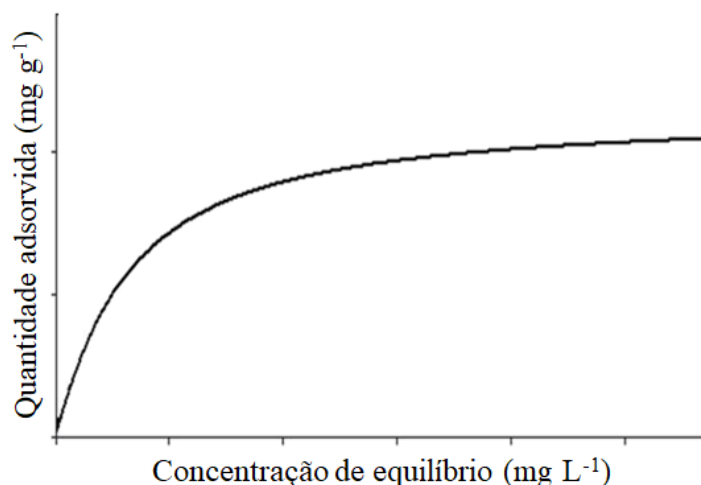


Figura 19. Isoterma de adsorção. Fonte: Adaptado de Ali e Gupta (2006).

2.5.3.2 Modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich

Conforme relatado amiúde ao longo deste trabalho, a estrutura porosa, a área superficial e a química de superfície, dentre outros aspectos, muito contribuem para a capacidade de adsorção de um carvão ativado, ainda que esta adsorção seja, de fato, não obstante, influenciada fortemente também por sua relação com o adsorvato (DAIFULLAH; GIRGIS, 1998; ZHANG et al., 2014), doravante melhor compreendida a partir de modelos de isotermas de adsorção obtidos na literatura.

Na maioria dos estudos relacionados a adsorção em carvão ativado, duas isotermas bem conhecidas predominam: a isoterma de Langmuir que assume uma sorção em monocamada, isto é, em locais homogêneos da superfície do carvão ativado sem interação entre as moléculas (possuem energia de ativação de igual sorção); e a isoterma de Freundlich que presume energias superficiais heterogêneas e podem ser usadas em processos de sorção não ideais (MEZOHEGYI et al., 2012).

Estas isotermas são importantes uma vez que após realizadas, mediante os parâmetros obtidos, por exemplo a partir da isoterma de Langmuir, pode-se delinear a capacidade máxima de adsorção (q_m) de um carvão ativado, determinando a quantidade máxima de adsorvato removido. Quanto maior for o valor de q_m , melhor a aplicabilidade do carvão ativado (VIDAL et al., 2014b).

2.5.4 Sistema de eletroadsorção-regeneração

Para potencializar ainda mais a capacidade de adsorção de poluentes ambientais sobre a estrutura do carvão ativado, pode-se utilizar da aplicação de um potencial elétrico controlado, por meio da técnica denominada eletroadsorção. Com destaque, a eletroadsorção é uma das técnicas de adsorção de poluentes mais avançadas e promissoras, sobretudo versátil, já que melhora a capacidade de adsorção do adsorvente (carvão ativado) uma vez que é aplicado o potencial elétrico para promover a adsorção, possibilitando também a subsequente regeneração do poluente, usando o mesmo princípio, isto é, através de processos eletroquímicos (PLETCHER; WALSH, 1990; BAIN et al., 2010; BERALUS et al., 2014; TABTI, 2014; UA, 2014; LÓPEZ-BERNABEU et al., 2016).

Tais benefícios desta técnica (Figura 20) salientam sua aplicabilidade na adsorção de poluentes sobretudo em concentrações bem elevadas. Nestes termos, o método eletroquímico apresenta várias vantagens: a) um dos reagentes é um elétron, o que pode ser facilmente fornecido por uma

fonte de corrente contínua; b) pode ser aplicado *in situ*; c) o tratamento pode ser interrompido imediatamente e pode ser aplicado à temperatura ambiente e pressão atmosférica; d) as condições da reação pode ser reproduzida de forma precisa; e e) os processos de oxidação e redução são facilmente controlados através do potencial do eletrodo (PLETCHER; WALSH, 1990).

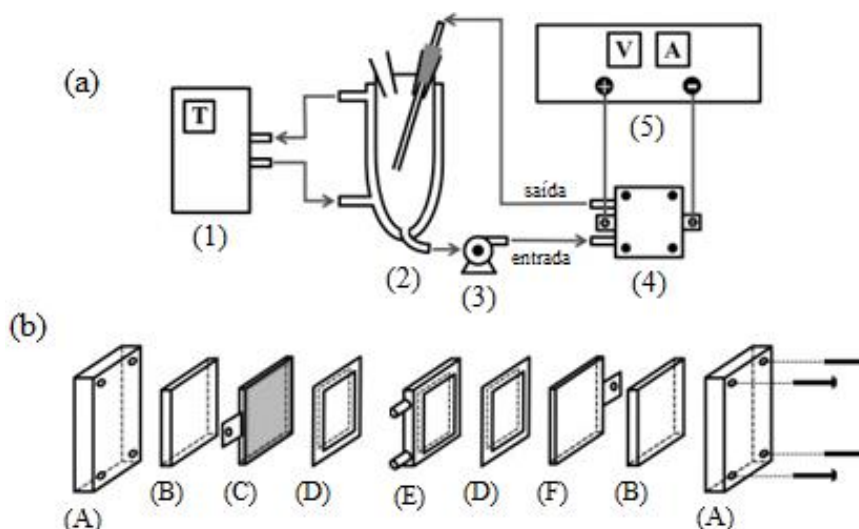


Figura 20. (a) Representação de um sistema usado no tratamento eletroquímico: (1) banho termostático, (2) vidro termo-regulador, (3) bomba centrífuga, (4) célula eletroquímica e (5) fonte de alimentação. (b) Croqui do compartimento do tipo filtro-prensa: (A) placas de aço, (B) juntas de silicone, (C) ânodo, (D) espaçadores com vedação de silicone, (E) espaçador com dois canais e (F) cátodo. Fonte: Adaptado de Costa et al., (2010).

Um dos sistemas de eletroadsorção-regeneração mais eficiente, mediante tecnologia eletroquímica, na qual foi aplicado neste trabalho, é o utilizado pelo Grupo de Pesquisa em Eletrocatalise e Eletroquímica de Polímeros (GEPE), do Instituto Universitário de Materiais de Alicante, da Universidade de Alicante, Espanha, coordenado pela Prof.^a Dr.^a Emília Morallón-Núñez, que fornecem algumas vantagens frente os processos comumente aplicados, que inclui: a) aumentar a capacidade de adsorção/cinética de adsorção do adsorvato; b) recuperar, destruir ou transformar o adsorvato em compostos menos tóxicos; e c) alcançar um elevado desempenho na regeneração (BAIN et al., 2010; BERALUS et al., 2014; TABTI, 2014; UA, 2014; LÓPEZ-BERNABEU et al., 2016).

Quanto aos processos envolvendo a regeneração, pode-se dizer que os mesmos são em geral caracterizados por serem caros ou até mesmo ineficazes, sendo que o processo de regeneração eletroquímica apresenta algumas vantagens quando comparado ao de regeneração térmica, que tem sido o mais aplicado. O processo de regeneração térmica a despeito de possuir uma alta eficiência de regeneração (85-90%), apresenta como desvantagens: a) o processo é realizado *ex situ*, devendo o material ser transportado até o local onde o mesmo é realizado; b) o custo energético do processo é elevado, tendo em vista que requer altas temperaturas (600-1000 °C); e c) ocorrem perdas de 5 a 20% do material, bem como a liberação de gases e alterações nas suas propriedades (UA, 2014).

2.6 Aplicações do Carvão Ativado

Desde o início deste trabalho tem-se buscado alçar o carvão ativado, como muito profícuo para aplicações ambientais, sendo vastamente empregado, mediante tecnologia da adsorção, na purificação de águas e gases, como catalisadores ou suporte para catalisadores, cumprindo um papel substancial nas indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias. Novas aplicações com este material estão surgindo constantemente, o que implica no consumo mundial desse produto que tem se tornado cada vez mais abrangente (HAYASHI et al., 2002; ROMERO-ANAYA et al., 2014).

Destarte, passemos a analisar agora como se dá em tese o processo de adsorção em meio aquoso, como melhor forma de entender a finalidade deste trabalho, qual seja a reparação de águas poluídas. Isso porque, muitos estudos, incluindo testes de laboratório e operações de campo, têm apontado que a adsorção sobre carvão ativado tem sido uma das tecnologias mais eficiente e moderna no que tange a remoção de poluentes ambientais em água (BANSAL; GOYAL, 2005).

A aplicação do carvão ativado precisa perpassar igualmente por uma análise dos poluentes que precisam ser removidos via processo de adsorção. Inopinadamente, há hoje os mais variados poluentes ambientais, cerca de 800, em média, identificados na água, seja eles orgânicos ou não. Como visto desde o início deste trabalho, quando da análise da problemática da água e seus agentes poluentes, a maioria destes compostos, são provenientes de descargas industriais e de efluentes domésticos, frutos de lixo urbano e rural, ou até mesmos da decomposição da matéria vegetal e animal, além de sinistros ambientais. Também são os mesmos cancerígenos, causando, pois, diversos males de intensidade variável (BANSAL; GOYAL, 2005; ARENA; LEE; CLIFT, 2016).

2.6.1 Adsorção em meio aquoso

A adsorção em meio aquoso tem recebida merecida atenção por parte dos estudiosos devido à importância crescente do controle ambiental envolvendo a purificação de águas residuais. À vista disso, a adsorção de determinado adsorvato sobre carvão ativado, com suporte em soluções aquosas, pode ser realizada com facilidade – experimentalmente –, pondo o material em comunicação direta ao adsorvato analisado em concentrações variadas. O conteúdo é agitado durante certo lapso temporal, de alguns minutos a horas, tudo a depender das propriedades texturais do CA e da natureza do adsorvato (BANSAL; GOYAL, 2005; ALI; GUPTA, 2006; AHMARUZZAMAN, 2008).

Alguns cuidados em relação ao processo de adsorção, realizado em laboratório, devem ser ponderados. A saber, caso em que o solvente seja um líquido volátil, por exemplo, imprescindível acautelar-se para que o solvente não evapore durante o processo de adsorção. Recomendável ainda, neste tocante, que um ensaio em branco seja utilizado para cada concentração, a fim de que resultados mais precisos acerca do processo sejam obtidos. Do mesmo modo, é salutar certificar que nem o solvente, nem tampouco o adsorvato contenha impurezas que possam ser preferencialmente adsorvidos pelo material, o contrário os resultados restariam viciados (BANSAL; GOYAL, 2005).

2.6.1.1 Sistemas de adsorção em batelada e em coluna

Os experimentos em laboratório podem ser dispostos essencialmente com sistemas em batelada (isto é, com banho finito) e em coluna de leito fixo ou expandido. Nos experimentos em batelada, em tese, simulam-se testes com um volume fixo da solução a ser tratada; conseqüentemente, relevantes informações acerca do equilíbrio de adsorção, cinética de adsorção e da termodinâmica são obtidas, as quais são fundamentais para descrição de todo processo de adsorção. Ainda, referidos experimentos, em geral, são imprescindíveis serem desenvolvidos, pois pode-se, a partir deles, serem alcançadas informações significativas, seja para a realização dos experimentos envolvendo coluna, seja também para a realização de experimentos envolvendo escala piloto. A

temperatura, a massa de adsorvente, a concentração do adsorvato e a velocidade de agitação são as principais variáveis envolvidas neste procedimento (ALI; GUPTA, 2006; RAULINO et al., 2014).

Já para os experimentos envolvendo coluna, o volume da solução muda com o tempo. Trata-se de um sistema dinâmico em que o adsorvente está confinado em uma coluna com dimensões conhecidas, e por ela é bombeada a solução a ser tratada. Existem muitas variáveis que podem ser avaliadas em estudos de adsorção em coluna, como: vazão, altura do leito, diâmetro da coluna, concentração inicial do adsorvato, presença de outros componentes, porosidade do leito e massa de adsorvente. Entretanto, as quatro primeiras são as mais estudadas (RAULINO et al., 2014).

2.6.1.2 Sistema para o tratamento de água

Sopesados os métodos convencionais já existentes para reutilização da água, os procedimentos de adsorção via carvões ativados conseguem, *a priori*, oferecer extraordinário potencial para o tratamento eficaz de águas eminentemente poluídas, além de ser um produto versátil para inúmeros poluentes, tais como compostos orgânicos (Figura 21) e inorgânicos, muito embora, conforme já asseverado outrora, este processo sofre influência dos mais variados fatores, sejam eles relativos ao poluente, sejam eles relativos aos CAs (YENER et al., 2006; GUPTA et al., 2009).

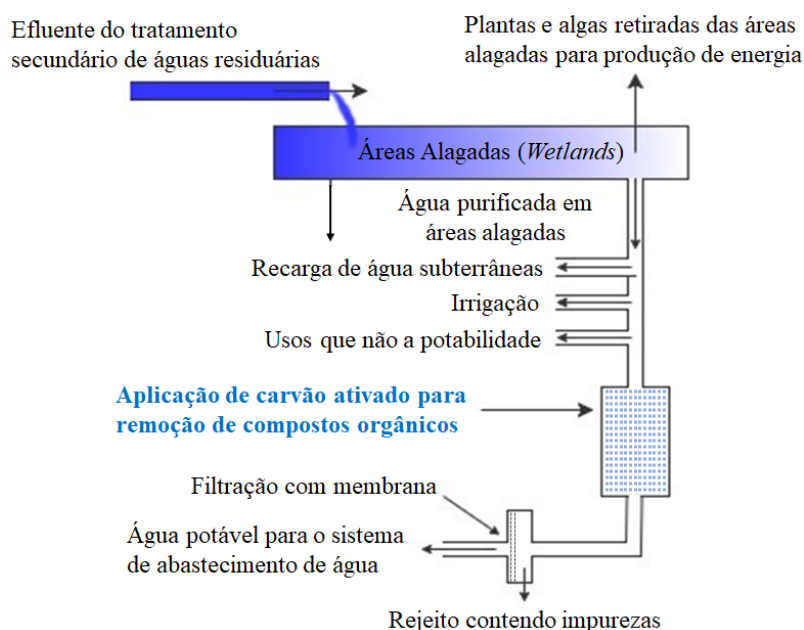


Figura 21. Sistema para reutilização da água em que o carvão ativado é aplicado para remoção de compostos orgânicos. Fonte: Adaptado de Manahan (2013).

A principal preocupação com o tratamento de águas é a presença de poluentes nocivos (MANAHAN, 2013). Logo, o uso de CAs, ainda que seja limitado, com claras vistas nos custos operacionais elevados relacionados a sua produção, tem se tornado muito promissor para remoção de poluentes ambientais (Figura 22), devido hoje aos avanços sobretudo dos estudos referentes a tecnologia de adsorção e pesquisas empregando processos otimizados e precursores de baixo custo.

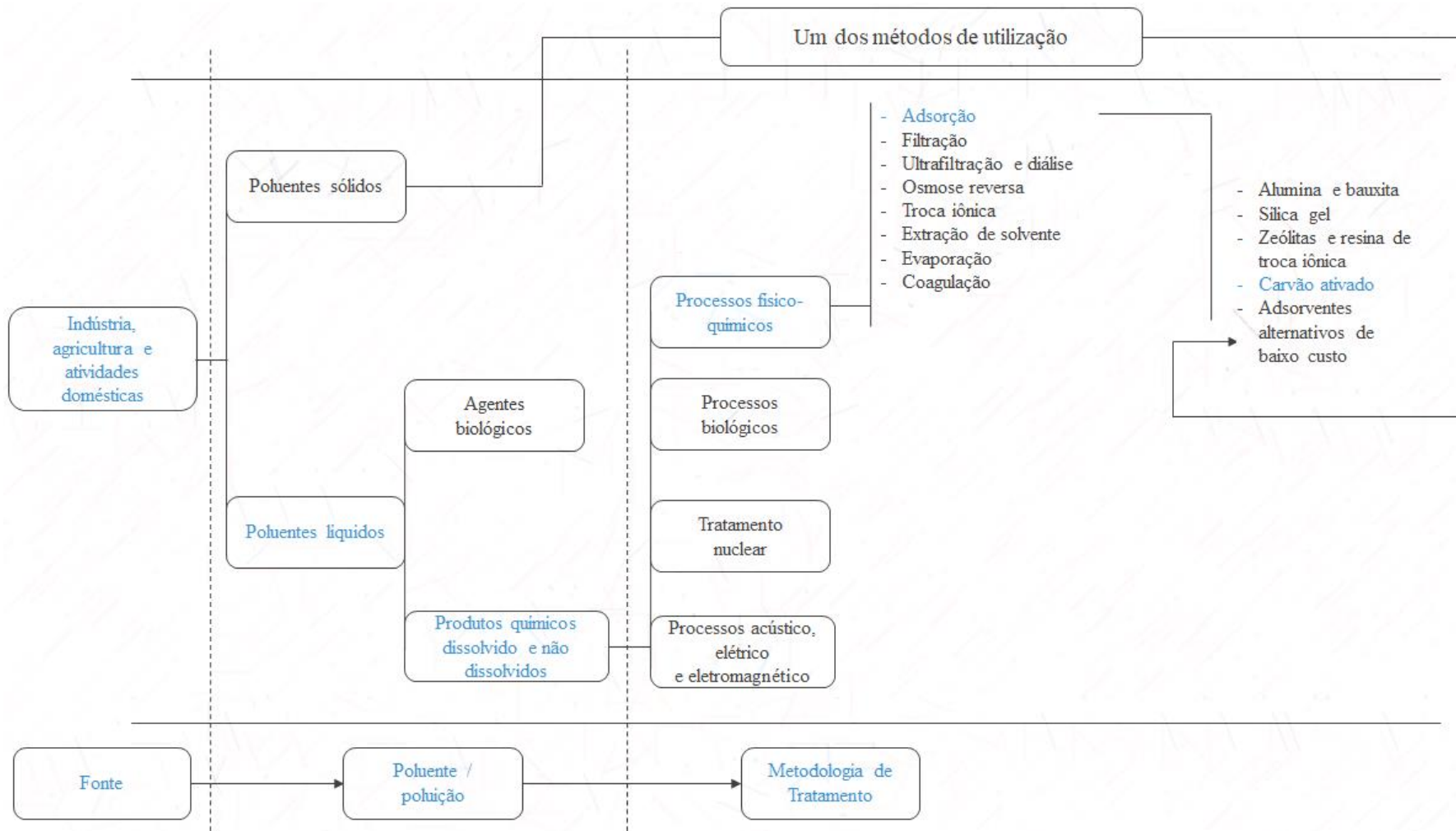


Figura 22. Diagrama esquemático que mostra formas de geração de poluentes e as diferentes metodologias de tratamento, entre elas, mediante o uso de carvão ativado. Fonte: Adaptado de Gupta et al., (2009).

2.6.2 Poluentes ambientais em meio aquoso

Como visto, uma das preocupações constantes sobre a água envolve a presença em potencial de poluentes ambientais, incluindo compostos orgânicos, inorgânicos e metais, procedentes de atividades industriais, urbanas e agrícolas (DIAS et al., 2007; MANAHAN, 2013). Passemos então a analisar os poluentes abordados neste trabalho, tais como corantes, pesticidas, metais e o fenol (SUBA; RATHIKA, 2016), os quais pode-se, em linhas gerais, destacá-los a seguir, senão vejamos:

2.6.2.1 Corantes das indústrias têxteis

Hoje, basicamente com a edição e introdução nos ordenamentos jurídicos supraleais de uma legislação rigorosa acerca da temática, a necessidade e a busca de um processo eficaz que busque remover eficientemente os índices de corantes em corpos d'água tem se tornado não só uma prioridade, como uma tônica a ser perseguida diuturnamente, sobretudo por países com vasta tradição no tingimento de tecidos, em especial os do Oriente Médio (AL-GHOUTI et al., 2003).

Fala-se aqui em indústria têxtil pois que este ramo tem ocupado o primeiro lugar no uso de corantes para a aplicação em tecidos, corantes estes, que, no índice de cores, atualmente, beiram à margem de 9000 tipos (GARG et al., 2003). O despejo inconsciente de corantes em mananciais aquáticos sem o cuidado devido tem despertado grande preocupação no que diz respeito à busca por alternativas aptas a remover, ainda que tardiamente, os resquícios de cor oriundos das descargas industriais (AL-GHOUTI et al., 2003; BANERJEE; CHATTOPADHYAYA, 2017). O Azul de metileno, analisado neste trabalho, é um entre muitos corantes, e possui as mais variadas aplicações, sendo usualmente conhecido por ser um corante catiônico empregado nas indústrias têxteis para o tingimento de algodão e seda. Não são eles muito biodegradáveis; portanto, tóxicos para a vida aquática, representando, pois, risco potencial para outras formas de vida (NAIR; VINU, 2016).

2.6.2.2 Pesticidas da agricultura

Diz-se que os pesticidas estão praticamente em todos os ambientes e habitats naturais – como o ar, água e solo – em função de sua variedade, ou seja, em práticas inevitáveis como pulverização, lixiviação e escoamento, a existência de pesticidas será praticamente onipresente. Justo por esta razão, afirma-se que sua problemática não é um desafio de uma simples nação ou de um mero continente, mas um fenômeno global, na maior parte das vezes excedendo os níveis permisíveis (FENOLL et al., 2014; REDDY; KIM, 2015; HAMADACHE et al., 2016). O Brasil possui um gigantesco mercado consumidor mundial de pesticidas, desde 2008, com 381 espécies aprovadas para uso de culturas, o que tem sido objeto de preocupação (ALBUQUERQUE et al., 2016).

Pesticidas da agricultura podem levar à contaminação da água e causar efeitos adversos sobre os organismos. Neste tocante, vários fatores acabam interferindo na degradação de pesticidas, sob condições ambientais normais, como, por exemplo, a intensidade da luz e outros componentes biológicos, podendo percorrer um delimitado pesticida até degradar totalmente um longo percurso após sua aplicação (REDDY; KIM, 2015; DELCOUR; SPANOGHE; UYTTENDAELE, 2015).

Ultimamente, no mundo, o uso de pesticidas é controlado, através de regulamentos precisos, que definem que substância pode ser utilizada, bem como a respectiva cultura que está autorizada a fazer tal uso. Não obstante, a concentração de resíduos de pesticidas da agricultura que podem permanecer nas culturas após a colheita é regulada por uma configuração dos limites máximos de resíduos (LMR). Esses regulamentos são, deste modo, importantes elementos que não só limitam, como, na medida do possível, claramente restringem o número e o alcance dos pesticidas que o

agricultor tem à disposição (DELCOUR; SPANOGHE; UYTTENDAELE, 2015). Apesar disso, no Brasil, os mecanismos existentes a respeito dessa temática têm sido pouco praticados.

2.6.2.3 Metais pesados

Diga-se de passagem, o advento da revolução industrial, bem como seu incremento nos séculos vindouros (mineração, pintura, fabricação de automóveis, curtumes), além do desenrolar das atividades agrícolas (em que há o uso intenso de fertilizantes e pesticidas praticamente de maneira desarrazoada e sem os cuidados devidos) são algumas das principais fontes que contêm metais, sobretudo presentes em águas as mais diversas. Em consequência ao desenvolvimento destas atividades esses elementos são indevidamente descarregados para o meio ambiente, nas quais são encontrados cromo, ferro, níquel, selênio, cobre, mercúrio, chumbo, zinco (RENU et al., 2017).

Os metais são tidos também como um dos agentes poluentes mais persistentes presentes corpos d'água contaminados (DIAS et al., 2007), tendo basicamente sua origem a partir da vertiginosa e cada vez mais frequente utilização dos mesmos ao longo das décadas, caso em que se levou inevitavelmente a um aumento do fluxo de substâncias metálicas na água, gerando, assim, sérios riscos ambientais e à saúde dos seres humanos e animais (WANG; WANG; MA, 2010).

As tecnologias comumente utilizadas para remoção de metais possuem em geral algumas limitações, tais como pouca eficiência no processo, condições operacionais sensíveis e muitas vezes dispendiosa. Assim, o método de adsorção empregando carvão ativado tem se destacado como uma alternativa para a remoção de metais em água (RENU et al., 2017; BURAKOV et al., 2018) e que associados a outros métodos já empregados os pesquisadores tem obtido muitas vantagens.

Por derradeiro, para finalizar o estudo dos metais, forçoso tecer certas considerações em específico acerca do cromo hexavalente, analisado neste trabalho, que é um metal pesado, de elevado grau tóxico, que pode ser encontrado em efluentes industriais variados, como na indústria do curtume, indústria de eletrônicos, fabricação de corantes e pigmentos, preservação de madeiras, fabricação de produtos químicos, entre outros (BANSAL; GOYAL, 2005; RENU et al., 2017).

No que tange por exemplo ao processo de curtimento de peles em couro, a maioria das indústrias adotam o cromo, devido à sua velocidade de processamento, os custos baixos e uma maior estabilidade do couro obtido do processo. Entretanto, neste referido processo, grande parte do cromo é despejado, implicando impactos ambientais gravíssimos (SARIN; PANT, 2006).

2.6.2.4 Fenol

O Fenol e seus derivados dizem respeito a um grupo de poluentes químicos nocivos, muitos deles cancerígenos, que invariavelmente estão presentes nos efluentes industriais envolvidos na produção de uma variedade de compostos químicos (plásticos), unidades petroquímicas, indústrias de papel e celulose, entre outros (BANSAL; GOYAL, 2005). Os fenóis são, em sua maior parte, biodegradáveis. Apresenta-se como uma substância tóxica e mutagênica e em altas concentrações pode ser absorvido através da pele causando graves problemas (AHMARUZZAMAN, 2008).

Apesar das propriedades tóxicas conhecidas do Fenol e seus derivados, sua liberação no meio ambiente tem sido contínua. Sua importância no desenvolvimento de pesticidas, além de produtos farmacêuticos e outros produtos químicos industriais, tem-se constituído uma barreira para redução de sua introdução nos ecossistemas. À vista disso, estudos para a remoção desse poluente ambiental da água é fundamental (BEKER et al., 2010; MORADI; GANJI; SARRAFI, 2018).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material Precursor

A espécie de bambu utilizada, *Bambusa vulgaris*, foi proveniente de plantios, com dois anos, da empresa Celulose e Papel de Pernambuco S.A. (CEPASA), pertencente ao Grupo Industrial João Santos, com sede no Município de Jaboatão dos Guararapes, Pernambuco, Brasil.

Os materiais, coletados na forma de cavacos, que seriam destinados ao processo de produção de papel e celulose, foram inicialmente lavados em água corrente, secos à sombra, moídos e classificados em peneiras de 4, 8, 30, 40, 60 e 100 mesh, sendo a fração utilizada para a produção dos carvões ativados a que passou na peneira de 8 e ficou retida na peneira de 30 mesh (Figura 23).

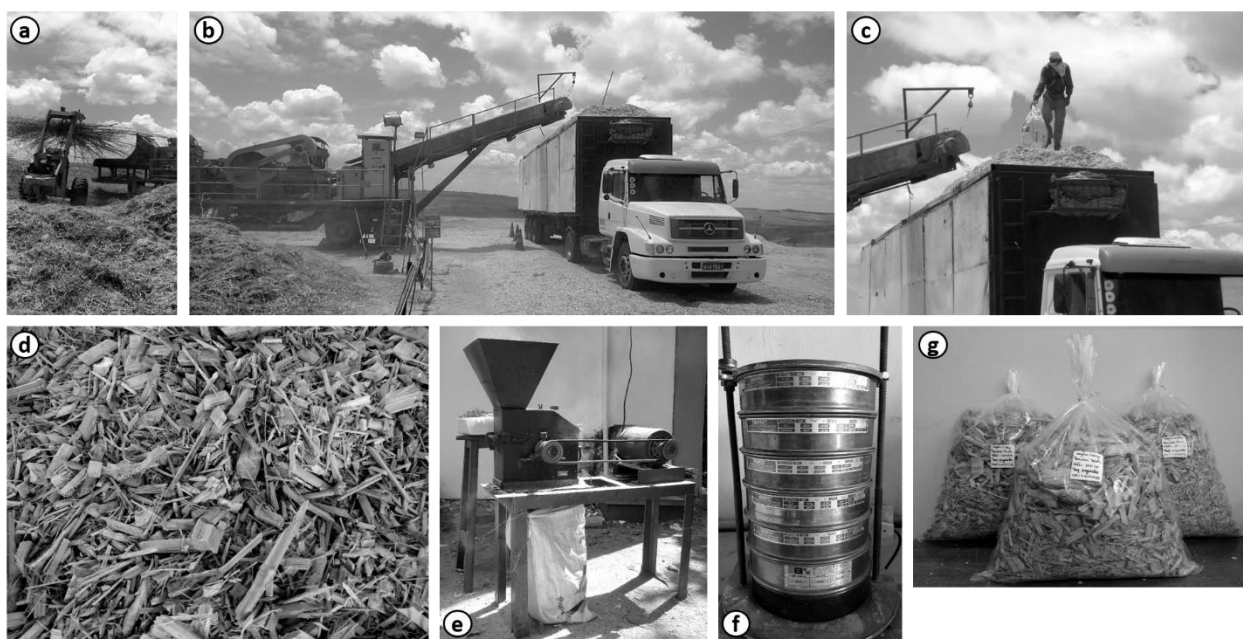


Figura 23. Coleta e preparo do material precursor (MP): MP sendo carregado (a); introdução do MP no picador (b); coleta do MP na forma de cavacos (c); material coletado (d); processo de moagem em moinho de martelo (e); conjunto de peneiras utilizadas para classificação do material (f); e material armazenado em sacos plásticos (g).

3.2 Materiais Produzidos e/ou Analisados, Variáveis do Processo e Forno Utilizado

Na Tabela 6 são apresentados os materiais produzidos e/ou analisados neste trabalho, com suas respectivas abreviações. Cinco variáveis do processo abrangeram todas as etapas de ativação, sendo controladas: 1. proporção do agente ativante; 2. temperatura de ativação; 3. taxa de aquecimento; 4. tempo de residência; e 5. atmosfera no reator. O processo foi realizado em uma planta de forno semi-industrial (forno elétrico rotativo tipo Chino, Takabayashi Rica, modelo RS-S, Japão), contendo um reator tubular de leito fixo (93 mm de diâmetro interno e 900 mm de comprimento), uma caldeira elétrica com vapor d'água e um recipiente dewar acoplado com N₂ (Figura 24).

Tabela 6. Materiais produzidos e/ou analisados com suas respectivas abreviações.

Procedimento	Materiais produzidos e/ou analisados	Abreviação
Materiais precursores	Bambu (<i>Bambusa vulgaris</i>)	MPb
	Endocarpo de coco (<i>Cocos nucifera</i>)	MPec
	<i>Eucalyptus dunnii</i>	MPed
	<i>Eucalyptus benthamii</i>	MPeb
Carbonização	Carvão vegetal a partir de bambu	CVb
Ativação por rota física	Carvão ativado fisicamente em forno Chino com vapor d'água a 800°C a partir de bambu	CAfcv800b
	Carvão ativado fisicamente em forno Chino com vapor d'água a 900°C a partir de bambu	CAfcv900b
	Carvão ativado fisicamente em forno Chino com vapor d'água a 900°C a partir de endocarpo de coco	CAfcv900ec
	Carvão ativado fisicamente em forno Chino com vapor d'água a 900°C a partir de <i>Eucalyptus dunnii</i>	CAfcv900ed
	Carvão ativado fisicamente em forno Chino com vapor d'água a 900°C a partir de <i>Eucalyptus benthamii</i>	CAfcv900eb
Ativação por rota química	Carvão ativado quimicamente em forno Chino com ZnCl ₂ na proporção 2:1 MPb:ZnCl ₂ a 500°C partir de bambu	CAqcZn(2:1)500b
	Carvão ativado quimicamente em forno Chino com H ₃ PO ₄ na proporção 2:1 MPb:H ₃ PO ₄ a 500°C a partir de bambu	CAqcHP(2:1)500b
	Carvão ativado quimicamente em forno Chino com H ₃ PO ₄ na proporção 1:1 MPb:H ₃ PO ₄ a 500°C a partir de bambu	CAqcHP(1:1)500b
	Carvão ativado quimicamente em forno Chino com H ₃ PO ₄ na proporção 1:1 MPec:H ₃ PO ₄ a 500°C a partir de endocarpo de coco	CAqcHP(1:1)500ec
	Carvão ativado quimicamente em forno Chino com H ₃ PO ₄ na proporção 1:1 MPeb:H ₃ PO ₄ a 500°C a partir de <i>Eucalyptus benthamii</i>	CAqcHP(1:1)500eb

Continuação...

Ativação por rota química	Carvão ativado quimicamente em forno Chino com NaOH na proporção 2:1 MPb:NaOH a 500°C a partir de bambu	CAqcNO(10:1)500b
	Carvão ativado quimicamente em forno Chino com NaCl na proporção 2:1 MPb:NaCl a 500°C a partir de bambu	CAqcNC(2:1)500b
Ativação por rota simultânea (química e física) direta	Carvão ativado simultaneamente em forno Chino com ZnCl ₂ na proporção 2:1 MPb:ZnCl ₂ + vapor d'água a 500°C a partir de bambu	CAscZn(2:1)v500b
	Carvão ativado simultaneamente em forno Chino com H ₃ PO ₄ na proporção 2:1 MPb:H ₃ PO ₄ + vapor d'água a 500°C a partir de bambu	CAscHP(2:1)v500b
	Carvão ativado simultaneamente em forno Chino com NaOH na proporção 2:1 MPb:NaOH + vapor d'água a 380°C a partir de bambu	CAscNO(10:1)v500b
	Carvão ativado simultaneamente em forno Chino com NaCl na proporção 2:1 MPb:NaCl + vapor d'água a 500°C a partir de bambu	CAscNC(2:1)v500b
Tratamento superficial	Carvão ativado fisicamente em forno Chino com vapor d'água a 900°C a partir de bambu modificado com HNO ₃ 0,2 mol L ⁻¹	CAfcv900bmd0,2HN
	Carvão ativado fisicamente em forno Chino com vapor d'água a 900°C a partir de bambu modificado com HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹	CAfcv900bmd1,0HN
Ativação por rota química em forno Microondas	Carvão ativado quimicamente em forno microondas com H ₃ PO ₄ na proporção 2:1 MPb:H ₃ PO ₄ a 300°C a partir de bambu	CAqmHP(2:1)300b
	Carvão ativado quimicamente em forno microondas com H ₃ PO ₄ na proporção 2:1 MPec:H ₃ PO ₄ a 300°C a partir de endocarpo de coco	CAqmHP(2:1)300ec
	Carvão ativado quimicamente em forno microondas com H ₃ PO ₄ na proporção 1:1 MPec:H ₃ PO ₄ a 300°C a partir de endocarpo de coco	CAqmHP(1:1)300ec
	Carvão ativado quimicamente em forno microondas com H ₃ PO ₄ na proporção 2:1 MPeb:H ₃ PO ₄ a 300°C a partir de <i>Eucalyptus benthamii</i>	CAqmHP(2:1)300eb
CAs comerciais	Carvão ativado comercial da empresa Dinâmica	CAcomdin
	Carvão ativado comercial da empresa Vetec	CAcomvet
	Carvão ativado comercial da empresa Carbomafra	CAcomcarb

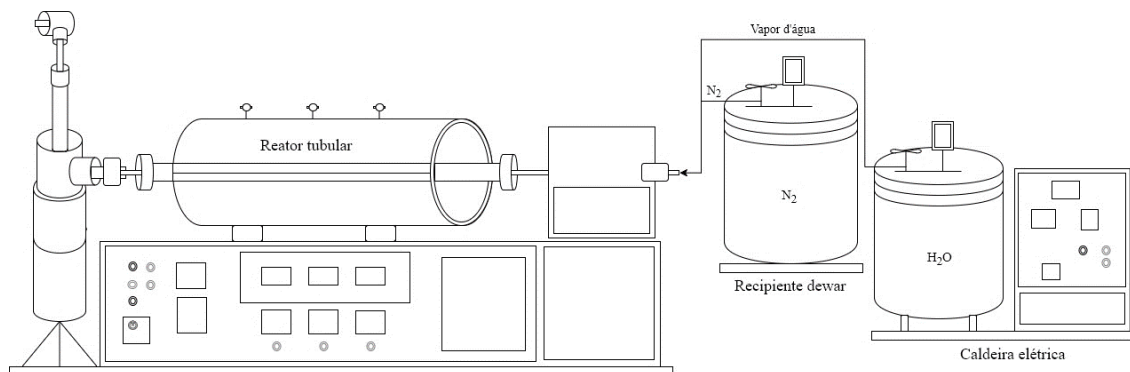


Figura 24. Planta de forno semi-industrial (CHINO) contendo um reator tubular de leito fixo, uma caldeira elétrica com vapor d'água e um recipiente dewar acoplado com N₂.

3.2.1 Ativação por rota física ou química

Para a ativação por rota física, aproximadamente 100 g do material precursor foram aquecidos em temperaturas de 800 °C e 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, tempo de residência de 60 minutos, fluxo de N₂ de 80 mL min⁻¹ e de vapor d'água de 100 mL min⁻¹. Ao final do processo, o forno foi desligado, o fluxo de N₂ mantido até a temperatura de 300 °C e o CA retirado do forno após 150 °C (foram realizadas seis repetições para cada processo).

Para a rota química, inicialmente, o material precursor (100 g) foi impregnado com soluções concentradas de cada agente ativante, sendo eles o cloreto de zinco (ZnCl₂), cloreto de sódio (NaCl), ácido fosfórico (H₃PO₄) e hidróxido de sódio (NaOH), em proporções de 1:1, 2:1 e 10:1, m/m, postos sob agitação e aquecidos em manta aquecedora, à temperatura de 80 °C, por duas horas.

Finalizada a impregnação, o material foi seco em estufa, a 103 ± 2 °C, por 24 horas, e em seguida levado ao forno. O processo de ativação foi efetivado a uma temperatura final de 500 °C (apenas para a ativação com NaOH que o material foi aquecido até a temperatura de 380 °C), com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, tempo de residência de 1h com fluxo de N₂ de 80 mL min⁻¹ para todas as ativações (seis repetições foram realizadas para cada processo). Findo o processo de ativação, o forno foi desligado, o fluxo de N₂ mantido até a temperatura de 300 °C e o CA retirado do forno após 150 °C (Figura 25). O CA obtido foi lavado com água destilada¹, alternadamente quente e fria, até pH neutro. Após a lavagem, seco em estufa a 103 ± 2 °C, por 24 horas.

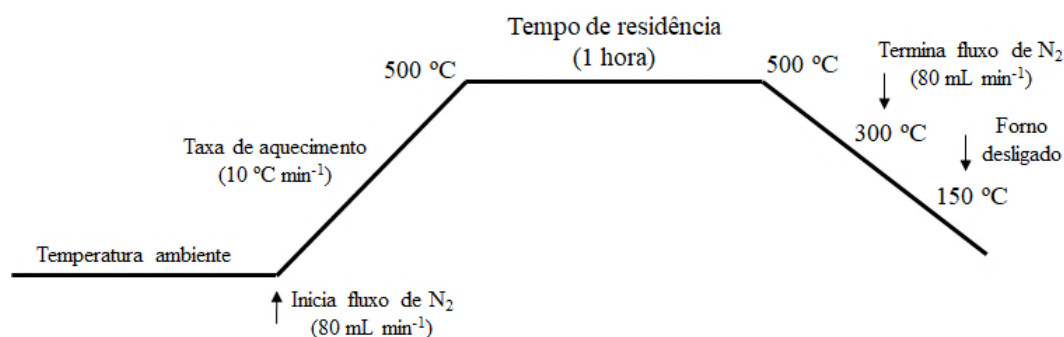


Figura 25. Rampa de aquecimento utilizada para a ativação por rota química.

¹ Os materiais ativados com ZnCl₂ foram lavados com solução de ácido clorídrico 1:1, v/v, por uma hora, a quente.

3.2.2 Ativação por rota simultânea química e física direta

Para o preparo dos CAs por rota simultânea química e física direta, foram aplicados os mesmos procedimentos obtidos para a ativação química, sendo que atingida a temperatura final de ativação, houve a introdução de vapor d'água (100 mL min^{-1}), conforme Figura 26.

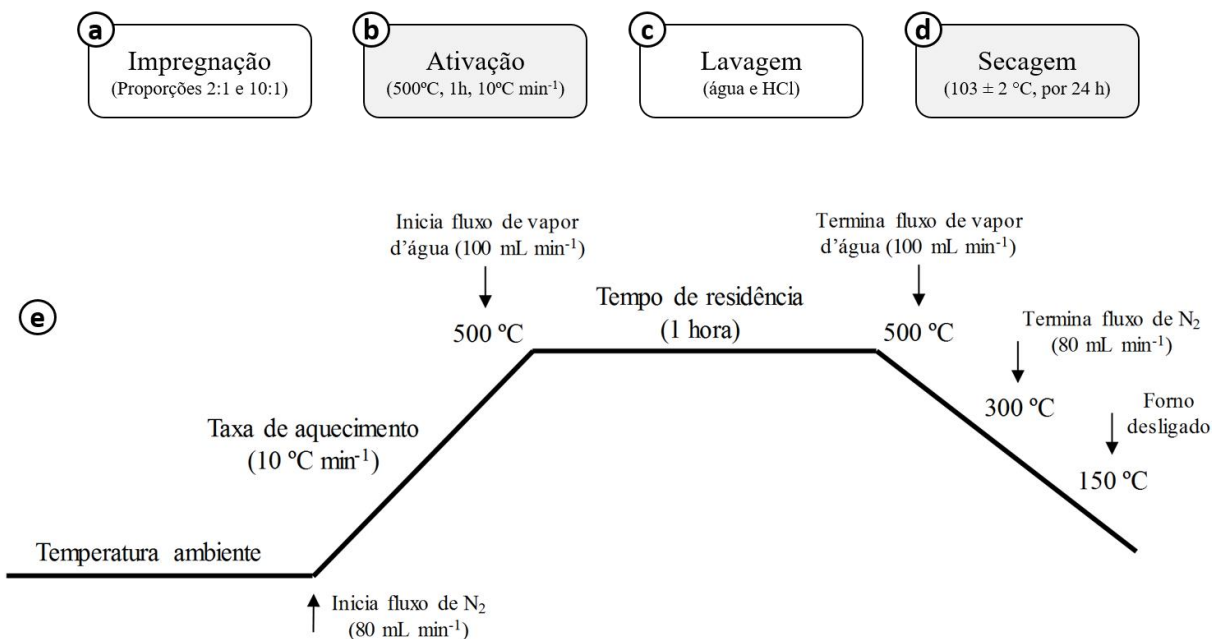


Figura 26. Etapas gerais do processo de ativação por rota simultânea química e física direta (a-d) e rampa de aquecimento utilizada para a ativação (e).

3.2.3 Tratamento superficial

Para o tratamento superficial, aproximadamente 18 g de CAfcv900b produzidos foram deixados imersos numa solução de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico (HNO_3), durante meia hora, sob agitação constante, à temperatura ambiente. Logo após foi filtrado e lavado alternadamente com água destilada quente e fria até que o filtrado atingisse pH aproximadamente a cinco. Os CAs modificados foram secos em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 24 horas, e denominados de CAfcv900bmd0,2HN e CAfcv900bmd1,0HN, *vide* Tabela 6.

3.2.4 Ativação por rota química em forno microondas

Foram realizadas algumas modificações na estrutura de um forno microondas (Brastemp Grill, 27 litros, Jet Defrost) com o objetivo de adaptá-lo ao processo de ativação (Figuras 27 e 28). Inicialmente, foi desativado o painel de controle original do aparelho e instalado um novo sistema de controle, que viabilizou a programação de rampas de aquecimento e controles de temperatura (Figura 27c). Foi produzido um reator cerâmico, equipado com um sensor de temperatura, para controlar a temperatura no interior do forno (Figura 27d-f). A função do reator cerâmico foi de alojar o material precursor a ser processado e evitar a fuga de gases provenientes da queima. Também foram feitas algumas aberturas na lateral do forno microondas para receber o fluxo de vapor

d'água ou gás inerte (N₂), assim como saídas para fuga de gases provenientes do processo (Figura 27b). Além do mais, entre a saída de gases do reator e o exaustor foi instalado um purgador para o escoamento do líquido pirolenhoso, que se condensa na tubulação de escape (BEZERRA, 2012).

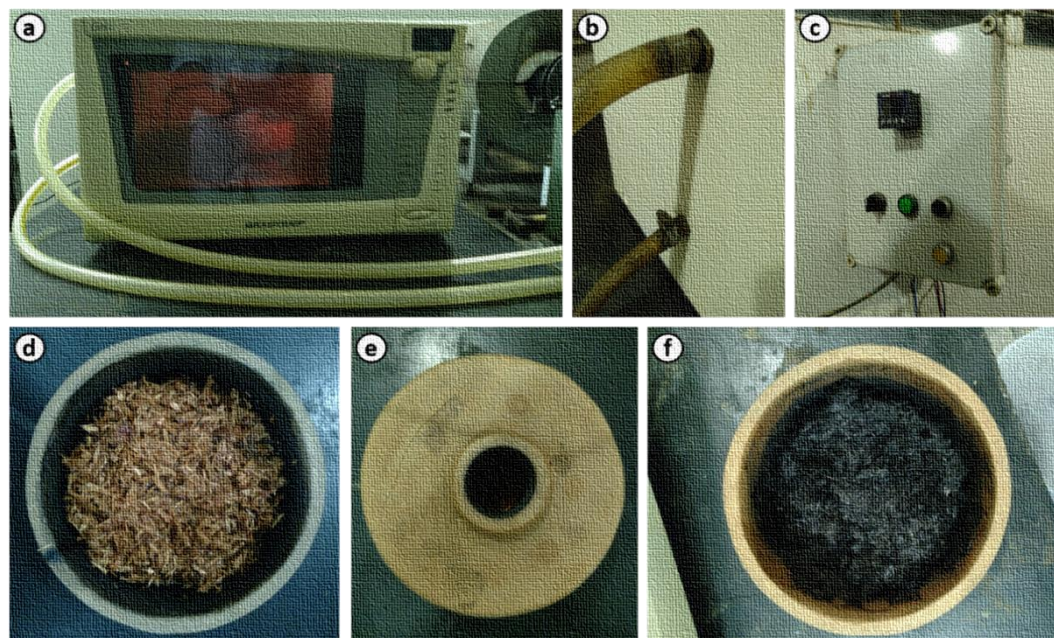


Figura 27. Forno microondas adaptado (a); mangueiras com entradas para fluxo de vapor d'água e saída de gases (b); novo painel de controle para programação das rampas de aquecimento (c); material precursor impregnado no reator cerâmico (c), reator cerâmico devidamente fechado (d) e (e) carvão ativado obtido após ativação em forno microondas.

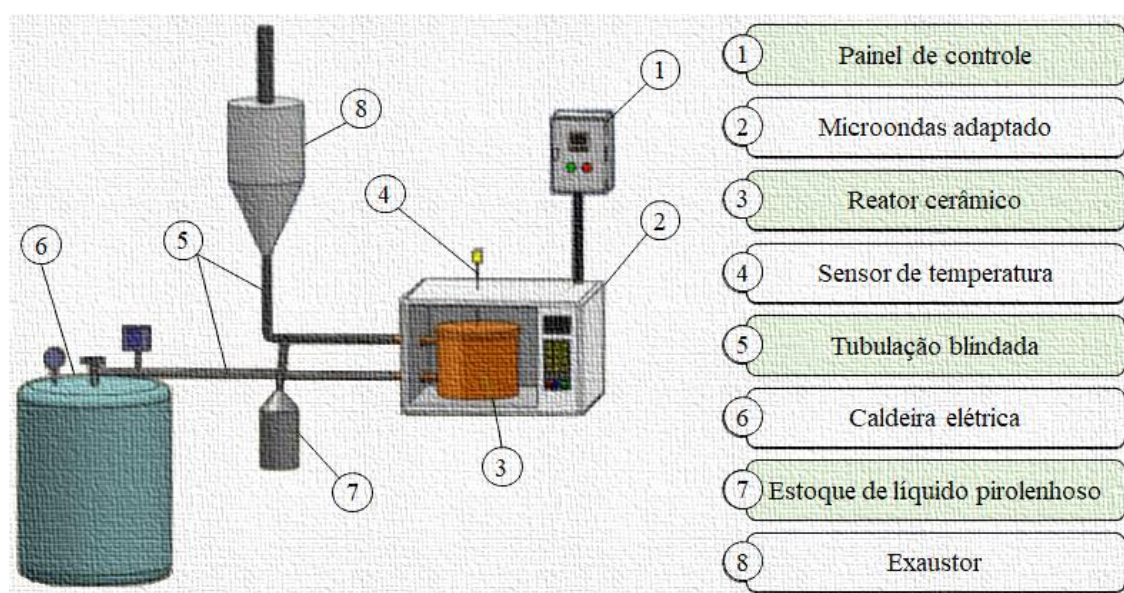


Figura 28. Componentes do forno microondas adaptado. Fonte: Adaptado de Bezerra (2012).

Foram produzidos CAs por rota química com H_3PO_4 no forno microondas (adaptado), nas proporções 2:1 e 1:1, até a temperatura de 300 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , tempo de residência de 60 minutos, em atmosfera de N_2 (80 mL min^{-1}), denominados de CAqmHP(2:1)300b, CAqmHP(2:1)300ec, CAqmHP(2:1)300eb e CAqmHP(1:1)300ec, *vide* Tabela 6.

3.2.5 Outros materiais precursores e CAs comerciais

Foram produzidos carvões ativados a partir de endocarpo de coco (oriundo do comércio local da cidade de João Pessoa, Paraíba) e duas espécies de eucalipto (obtidas na forma de lascas da empresa Terra Pinnus, localizada em Lages, Santa Catarina). Foram analisados também a título de comparação três carvões ativados comerciais das empresas Dinâmica, Vetec e Carbomafra.

3.3 Caracterizações dos Materiais Produzidos e/ou Analisados

As principais análises realizadas estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Análises realizadas para caracterizações dos materiais².

Caracterizações	Análises realizadas	Abreviações
Rendimento	Rendimento gravimétrico em CA	RG _{CA}
Análise térmica	Análise termogravimétrica	ATG
Caracterização BET	Área superficial BET	S _{BET}
	Área de microporos	S _M
	Área superficial de Langmuir	S _{Langmuir}
	Área superficial externa	S _{externa}
	Volume total do poro	V _P
	Volume de microporos	V _M
	Volume de mesoporos	V _{MS}
Áreas superficiais estimadas	Diâmetro médio de poros	D
	Índice de Azul de metileno	S _{AM}
Química de superfície	Índice de Iodo	I
	Espectroscopia de Infravermelho	FTIR
Morfologia superficial	Método titulométrico de Boehm	BOEHM
	Microscopia eletrônica de varredura	MEV
Outras caracterizações físico-químicas	Teor de cinzas	Cz
	Densidade aparente	d
	Análise de pH	pH
	pH do ponto de carga zero	pH _{PCZ}

² Outras análises complementares a estas foram realizadas e serão apresentadas ao longo do texto.

3.3.1 Rendimento gravimétrico em carvão ativado

O rendimento gravimétrico em carvão ativado (RG_{CA}) foi obtido conforme a Equação 2.

$$RG_{CA}(\%) = \frac{m_f}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

em que: m_f : massa seca final (g) do CA produzido e m_0 : massa seca inicial (g) do precursor.

3.3.2 Densidade aparente, teor de cinzas e análise termogravimétrica

Para a densidade aparente, os CAs foram inicialmente macerados, classificados em peneira de 40 *mesh*, e em seguida, introduzidos em uma proveta previamente pesada, que foi submetida a leves impactos laterais, até que não houvessem variações no volume compactado. A densidade aparente (d) foi obtida ao dividir a massa (g) de CA pesado, pelo volume (cm^{-3}) ocupado na proveta.

Para a avaliação do teor de cinzas, aproximadamente 1 g de CA foi posto em um cadinho sem tampa, que foi levado a uma estufa a 103 ± 2 °C, onde permaneceu por 1 h e 30 min. Em seguida, a amostra foi transferida para um dessecador para esfriar, sendo pesada, na sequência. O teor de cinzas (C_z) foi determinado pela combustão do material precursor utilizado a 750 °C, por 6 h, em forno elétrico tipo mufla, de acordo com a ABNT NBR 8112/1986. Concluído o processo, o material foi resfriado em um dessecador, por 20 min, quando se calculou o teor de cinzas, a partir da divisão do resíduo inorgânico pela massa seca do CA produzido, expresso em porcentagem.

O comportamento térmico dos materiais foi avaliado em uma balança termogravimétrica, modelo TGA-Q50, da TA Instruments (Figura 29). Para tanto, utilizaram-se, aproximadamente, 10 mg do material analisado, que foram dispostos em um cadinho de platina, sendo estes aquecidos a uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, de 25 a 900°C , sob fluxo de N_2 de 50 mL min^{-1} .



Figura 29. Balança TGA-Q50 (TA Instruments). Fonte: Adaptado de LCA (2018).

3.3.3 Área superficial BET, volume e diâmetro de poros

Com os dados de adsorção na fase gasosa obtidos com o uso de um microporosímetro modelo ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, Estados Unidos) interfaciado a um microcomputador, foram determinados a área superficial BET (S_{BET}), a de microporos (S_M), a área superficial de Langmuir ($S_{Langmuir}$), a superficial externa ($S_{externa}$), o volume total de poros (V_P), de microporos (V_M), de mesoporos (V_{MS}) e o diâmetro médio de poros (D) dos carvões ativados produzidos, cuja amostra havia sido desgaseificada, a vácuo, a 250 °C (Figura 30). O método emprega a técnica de adsorção de nitrogênio (N_2) a 77 K e está fundamentado nos trabalhos de BET - Brunauer, Emmett e Teller, (SKAAR, 1988; MEDEIROS, 2008), representado pela Equação 3.

$$V_a = \frac{V_m \times C \times P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]} \quad (3)$$

em que: V_a : a quantidade de gás adsorvido na pressão P (mL); V_m : é a quantidade de gás adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular (mL); C : constante relacionada à energia de interação com a superfície; e P_0 : é a pressão de saturação do gás.



Figura 30. Microporosímetro modelo ASAP 2020 (Micromeritics).

3.3.4 Áreas superficiais estimadas pelos índices de azul de metileno e de iodo

A área superficial formada por mesoporos e microporos maiores do CA (uma vez que a molécula de Azul de metileno tem diâmetro mínimo, aproximado, de 0,8 nm), foi estimada a partir da adsorção do Azul de metileno (AM) e calculada de acordo com a Equação 4.

$$S_{AM} = S_{AM}^{\circ} \times q_m \quad (4)$$

onde: S_{AM} : área superficial estimada pelo índice de Azul de metileno ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$); S_{AM}° : área superficial do Azul de metileno ($S_{AM}^{\circ} = 1,93 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$); e q_m : capacidade máxima de adsorção do Azul de metileno (mg g^{-1}) obtida no CA a partir das isotermas e parâmetros de Langmuir.

O índice, ou número de Iodo³ (I), avalia a área superficial de microporos do CA (sua molécula é considerada de diâmetro pequeno, aproximadamente igual a 0,56 nm). Na determinação do I, empregou-se um Erlenmeyer de 250 mL, previamente seco, ao qual foram adicionados 1,0 g de CA e 10 mL de HCl, a 20 %. O material foi agitado e a suspensão formada aquecida a, aproximadamente, 150 °C, e mantida por 30 s em ebulição. Na sequência, adicionaram-se 100 mL de solução de Iodo, a 0,1 N, sendo a solução obtida novamente agitada, vigorosamente, durante 30 s.

Após agitação, a amostra foi filtrada por gravidade, em funil de vidro, com papel de filtro qualitativo, tendo-se usado para tanto outro Erlenmeyer de 250 mL. Na continuação, foram transferidos 50 mL do filtrado para um Erlenmeyer de 250 mL, que foram titulados com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 N e 2 mL de solução indicadora de amido 0,5 %. A análise foi realizada em duplicata e de posse do volume total da solução de tiosulfato de sódio utilizada na titulação, calculou-se a quantidade de Iodo (mg) adsorvido por g de CA produzido.

3.3.5 Determinações do pH e do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Para a avaliação do pH, aproximadamente 1 g do CA produzido foi transferido para um Erlenmeyer de 250 mL e acrescentados em seguida 100 mL de água destilada. A mistura foi aquecida, mantida em ebulição, durante 5 minutos, e esfriada até a temperatura ambiente, quando se adicionaram mais 100 mL de água destilada, e medido o pH da suspensão, em um pH-metro digital de bancada, modelo DM-22, da DIGIMED (análise realizada em triplicata).

Para a determinação do pH do ponto de carga zero - pH_{PCZ} , aproximadamente 0,3 g do material produzido foi transferido para um recipiente de 100 mL e acrescentado em seguida 50 mL de solução de NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Foi ajustado o pH da solução de NaCl para os valores de 2, 3, 4, 5, 7 e 9 com soluções de HCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), a partir de um pH-metro de bancada, modelo MPA 210, da MS Tecnoyon.

O recipiente foi devidamente fechado e agitado em uma incubadora Shaker (modelo SL 221, da SOLAB), com controle de agitação de 100 rpm e temperatura de 25 °C, durante 24 h. Posteriormente foi medido o pH da solução de equilíbrio e construído um gráfico, dispondo o pH final (eixo das ordenadas) versus o pH inicial (eixo das abscissas). O pH_{PCZ} é o pH no qual a curva cruza a linha em que o pH inicial é igual ao final (a análise foi realizada em triplicata e retirada uma média dos resultados obtidos). Na Figura 31 é apresentado um modelo indicando as possíveis cargas de superfície dos CAs produzidos de acordo com o pH_{PCZ} , onde o $\text{pH} < \text{pH}_{PCZ}$ promove uma atração preferencial por ânions e o $\text{pH} > \text{pH}_{PCZ}$ uma atração preferencial por cátions.

³ No comércio, a área superficial dos carvões ativados é usualmente estimada pelo índice ou número de Iodo.

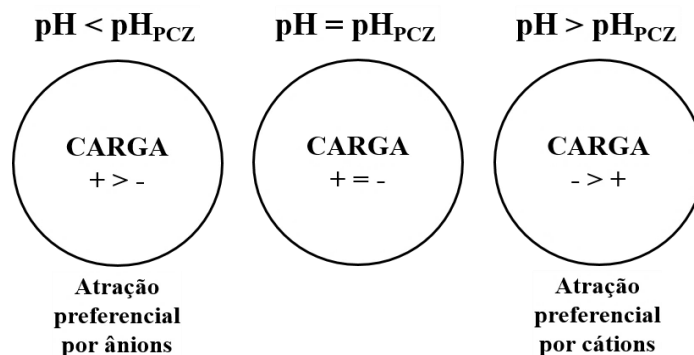


Figura 31. Cargas de superfícies conforme o pH_{PCZ} . Fonte: Adaptado de Fernandes (2008).

3.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho por transformada Fourier (FTIR) como ferramenta para a análise de grupos funcionais de superfície. A análise foi realizada com deposição do CA em um prisma de ZnSe (modelo MIRacle / MIRacle A, da SHIMADZU), ao utilizar um espectrofotômetro (modelo IRPrestige-21, da SHIMADZU), na faixa espectral de 600 a 4000 cm^{-1} , Scanns de 20 e resolução de 4 cm^{-1} .

A morfologia superficial do material foi obtida por microscopia eletrônica de varredura, em aparelho FEI Quanta 450, ao empregar tensão de 20 kV. Para tanto, as amostras foram montadas sobre plataforma de alumínio, com o uso de fita de carbono dupla com uma fina camada de ouro depositado por um metalizador Emitech K550X (Figura 32).

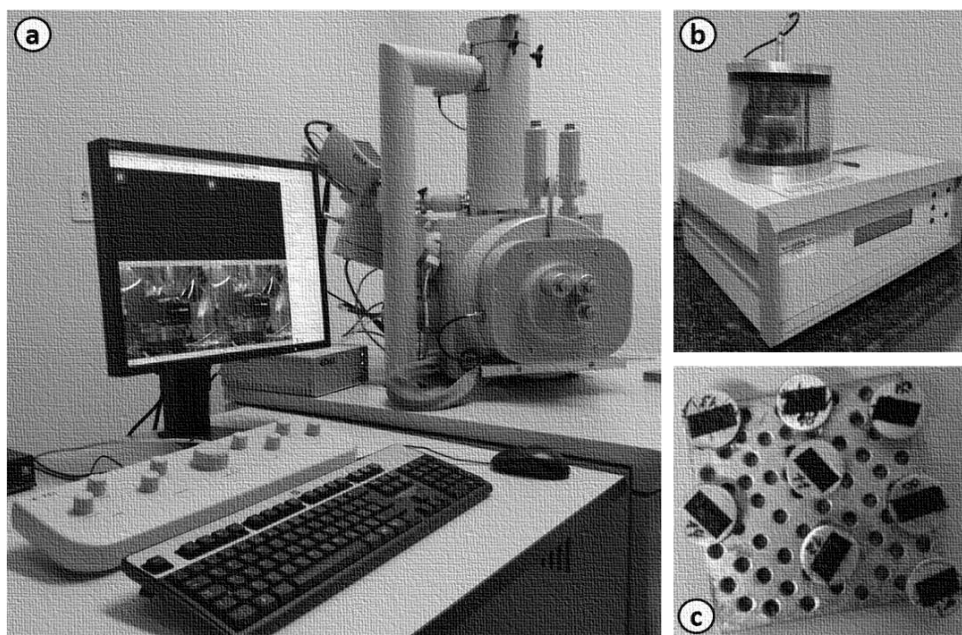


Figura 32. Microscópio Eletrônico de Varredura usado para obtenção das micrografias (a), metalizador Emitech (b) e (c) montagem das amostras sobre plataforma de alumínio.

3.3.7 Método titulométrico de Boehm

A determinação dos grupos funcionais ácidos de superfície seguiu o método titulométrico de Boehm (BOEHM, 1994). Dessa maneira, em 0,25 g do material analisado, foram adicionados 10 mL de soluções de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ (todos a 0,05 mol L⁻¹) e mantidos sob agitação à temperatura constante de 25 °C por 24 h em uma incubadora Shaker (modelo SL 221, da SOLAB).

Após agitação o material foi filtrado em papel de filtro (80 g m⁻² de gramatura, 205 µm de espessura, 14 µm de poros) e retiradas alíquotas de 5 mL. Foram adicionados nas alíquotas do NaOH e NaHCO₃ 10 mL de HCl (0,05 mol L⁻¹) e na de Na₂CO₃ 15 mL de HCl (0,05 mol L⁻¹).

Em seguida foram tituladas com NaOH (0,05 mol L⁻¹) e padronizados o NaOH e HCl. Os grupos ácidos foram determinados, ao considerar que o hidróxido de sódio, NaOH, neutraliza ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis; o carbonato de sódio, Na₂CO₃, incide sobre os ácidos carboxílicos e lactonas, e o bicarbonato de sódio, NaHCO₃, somente os ácidos carboxílicos (Figura 33).

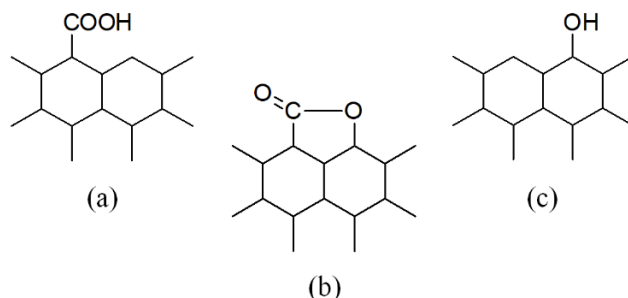


Figura 33. Grupos carboxílicos (a), lactonas (b) e (c) fenólicos.

3.4 Aplicações dos Carvões Ativados para Remoção de Poluentes Ambientais

Os materiais obtidos foram aplicados como materiais adsorventes na remoção de seis poluentes do meio ambiente (Figura 34; Tabela 8), sendo eles o Azul de metileno (corante com caráter catiônico muito utilizado na indústria têxtil), o Fenol (resíduo da indústria siderúrgica, petroquímica e de papel e celulose), o íon Cr⁺⁶ (metal pesado com efeito bioacumulante), o Metribuzin e 2,4-diclorofenoxiacético (herbicidas amplamente empregados na agricultura) e o Furadan (inseticida/nematicida carbomato sistêmico utilizado comumente em pragas de difícil controle).

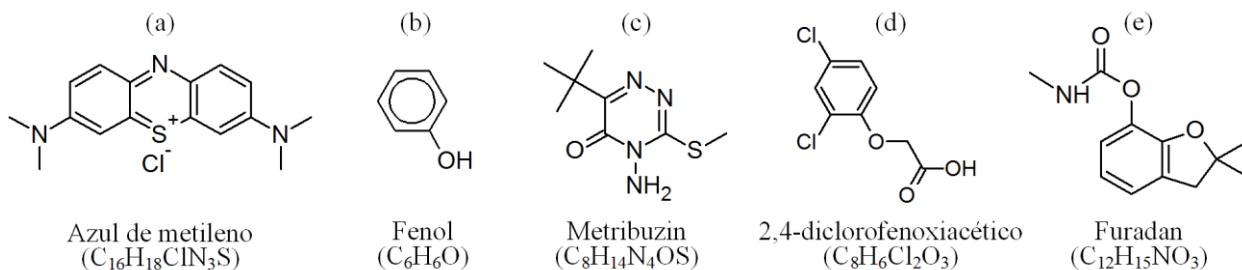


Figura 34. Estruturas dos poluentes (adsorvatos) estudados: Azul de metileno (a), Fenol (b), Metribuzin (c), 2,4-diclorofenoxiacético (d) e o Furadan (e).

Tabela 8. Características dos poluentes (adsorvatos) estudados.

Poluente	Abreviação	Natureza	M (g mol ⁻¹)	λ (nm)
Azul de metileno	AM	Corante	319,85	665
Fenol	FNL	Tóxico	94,12	270
Íon Cr ⁺⁶	Cr ⁺⁶	Metal	51,99	430
Metribuzin	MTZ	Herbicida	214,29	294
2,4-diclorofenoxiacético	2,4-D	Herbicida	221,04	283
Furadan	FRD	Inseticida	221,25	276

3.4.1 Cinética de adsorção

Para o estudo de cinética de adsorção (efeito do tempo de contato adsorvato/adsorvente) foram utilizados 10 mg de CA e 10 mL de soluções para os AM, FNL, Cr⁺⁶, MTZ, 2,4-D e FRD na concentração de 50 mg L⁻¹, os quais foram inseridos em um conjunto de recipientes de 20 mL, que foram devidamente fechados, e em seguida mantidos sob agitação em uma incubadora Shaker (modelo SL 221, da SOLAB), com controle de agitação de 100 rpm e temperatura ambiente (a análise foi realizada em duplicata e retirada uma média dos resultados obtidos).

Em intervalos predeterminados de 1, 3, 6, 12 e 24 h, alíquotas das soluções, com aproximadamente 3,5 mL, foram retiradas e suas concentrações determinadas, ao empregar o comprimento de onda (λ) característico para cada poluente ambiental. O aparelho espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu, modelo UV-mini 1240, Japão) e cubetas de quartzo foram utilizados para a determinação das concentrações dos poluentes. A quantidade de poluente (adsorvato) adsorvido no tempo t, q_t (mg g⁻¹), foi calculada de acordo com a Equação 5.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (5)$$

em que: C₀ e C_t = representam, respectivamente, as concentrações de adsorvato, inicial e nos intervalos de tempos predefinidos (mg L⁻¹); V = volume de adsorvato (L); e m = massa de CA (g).

3.4.2 Isotermas de adsorção

Para este ensaio foram realizados os mesmos procedimentos iniciais descritos para o estudo de cinética de adsorção. Sendo que, o conjunto de recipientes de 20 mL foram mantidos sob agitação na incubadora por 24h, à temperatura ambiente, até que atingissem o equilíbrio de adsorção. Após esse período, os mesmos foram retirados da incubadora, as amostras filtradas e a concentração de equilíbrio determinada em aparelho espectrofotômetro UV-VIS, em análise pontual de absorvância (λ). Foram preparadas curvas de calibração com soluções de concentrações de 25; 50; 100; 250; 500 e 1000 mg L⁻¹ para cada poluente (AM, Cr⁺⁶, FNL, MTZ, 2,4-D e FRD), sendo as soluções de Cr⁺⁶ preparadas a partir da dissolução do sal dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇).

Cabe ressaltar que não houve degradação ou adsorção dos poluentes nas paredes dos recipientes (realizados experimentos preliminares) e a análise foi realizada em duplicata sob condições

idênticas. A quantidade de poluente (adsorvato) adsorvida, por grama de adsorvente (CAs produzidos), q_{eq} ($mg\ g^{-1}$), foi calculada de acordo com a Equação 6.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})xV}{m} \quad (6)$$

em que: C_0 e C_{eq} : representam, respectivamente, as concentrações de adsorvato em fase líquida, inicial e no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$); V : o volume de adsorvato (L); e m : a massa de adsorvente (g).

3.4.3 Modelos aplicados para ajuste dos dados

Os dados obtidos nas isotermas de adsorção (q_{eq} e C_{eq}) foram ajustados segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, descritos na Tabela 9.

Tabela 9. Modelos aplicados para ajuste dos dados obtidos.

Modelos	Características	Equação	Equação Linearizada
Langmuir	Propõe a formação de uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente, na qual todos os sítios são idênticos e energeticamente equivalentes	$q_{eq} = \frac{q_m x K_L x C_{eq}}{1 + K_L + C_{eq}}$	$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m x K_L} + \frac{1}{q_m} x C_{eq}$
Freundlich	Sugere a adsorção em multicamada e descreve processos de adsorção em superfícies heterogêneas, onde, os sítios de adsorção possuem energias de adsorção diferentes	$q_{eq} = K_F x C_{eq}^{1/n}$	$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq}$

q_{eq} = a quantidade adsorvida para uma dada concentração do adsorvato ($mg\ g^{-1}$); q_m = a capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$); C_{eq} = concentração do adsorvato após ter atingido o equilíbrio ($mg\ L^{-1}$); K_L = constante de Langmuir; K_F = coeficiente de sorção e $1/n$ = medida da intensidade de sorção (constantes de Freundlich).

3.5 Processos de Eletroadsorção e Regeneração Eletroquímica

Foram realizados estudos de eletroadsorção de Fenol e regeneração eletroquímica com o CAscHP(2:1)v500b ($pH_{PZC} = 2,39$, Mesh: 8 x 30) saturado com Fenol, por meio de processos eletroquímicos (reações de oxirredução), com corrente constante, em uma célula eletroquímica.

As variáveis do processo analisadas foram a polaridade do eletrodo (catódica ou anódica), a intensidade da corrente aplicada (circuito aberto, 0,5 A, 1,0 A e 2,0 A), o tipo de eletrólito empregado (base - NaOH, ácido - H_2SO_4 e sal - Na_2SO_4); a conformação da célula eletroquímica (dividida e não dividida) e o tempo de eletrólise (3 e 6 horas). Todos os reagentes utilizados (Fenol, NaOH, H_2SO_4 e Na_2SO_4) foram preparados a partir de soluções obtidas com água ultrapura.

Nas Tabelas 10 e 11 são apresentados os principais tratamentos analisados, com suas respectivas abreviações, sendo a letra “E” referente ao processo de eletroadsorção e “R” ao processo de regeneração eletroquímica, que foram acompanhadas das letras “c” ou “a” para indicar a polaridade do eletrodo (catódica ou anódica), os números “0,5”, “1,0” e “2,0” indicando a intensidade das correntes aplicadas (0,5, 1,0 ou 2,0 A) e de “OH⁻”, “SO₄⁻” e “Na₂” referindo-se aos eletrólitos NaOH, H₂SO₄ e Na₂SO₄, respectivamente. Os tratamentos realizados à circuito aberto foram praticados sem corrente (avaliando o efeito do eletrólito). Também, para o tratamento Ra2,0AOH⁻/6h, houve uma troca da solução inicial do eletrólito após 3 horas, sendo permanecido por mais 3 horas. Ademais, a conformação de célula do tipo dividida quando utilizada foi expressa por “DIV”.

Tabela 10. Tratamentos de eletroadsorção, com suas respectivas abreviações.

Eletroadsorção	Tratamentos realizados	Abreviação
Circuito aberto	Eletroadsorção à circuito aberto com H ₂ SO ₄	ESO ₄ ⁻
	Eletroadsorção à circuito aberto com NaOH	EOH ⁻
	Eletroadsorção à circuito aberto com Na ₂ SO ₄	ENa ₂
Anódica	Eletroadsorção anódica à 0,1 A com Na ₂ SO ₄	Ea0,1ANa ₂
	Eletroadsorção anódica à 0,5 A com Na ₂ SO ₄	Ea0,5ANa ₂
Catódica	Eletroadsorção catódica à 0,1 A com Na ₂ SO ₄	Ec0,1ANa ₂
	Eletroadsorção catódica à 0,5 A com Na ₂ SO ₄	Ec0,5ANa ₂

Tabela 11. Tratamentos de regeneração eletroquímica, com suas respectivas abreviações.

Regeneração	Tratamentos realizados	Abreviação
Circuito aberto	Regeneração à circuito aberto com NaOH	ROH ⁻
Anódica	Regeneração anódica à 0,5 A com NaOH	Ra0,5AOH ⁻
	Regeneração anódica à 1,0 A com NaOH	Ra1,0AOH ⁻
	Regeneração anódica à 2,0 A com NaOH	Ra2,0AOH ⁻
	Regeneração anódica à 2,0 A com NaOH com célula dividida	Ra2,0AOH ⁻ /DIV
Catódica	Regeneração catódica à 0,5 A com NaOH	Rc0,5AOH ⁻
	Regeneração catódica à 1,0 A com NaOH	Rc1,0AOH ⁻
	Regeneração catódica à 2,0 A com NaOH	Rc2,0AOH ⁻
	Regeneração catódica à 2,0 A com NaOH com célula dividida	Rc2,0AOH ⁻ /DIV
	Regeneração catódica à 2,0 A com NaOH com o tempo de 6 horas	Ra2,0AOH ⁻ /6h

3.5.1 Célula eletroquímica

A eletroadsorção e regeneração eletroquímica do CAsHP(2:1)v500b foi realizada em uma célula eletroquímica do tipo filtro-prensa, com uma área de eletrodo de 20 cm² (Figura 35).

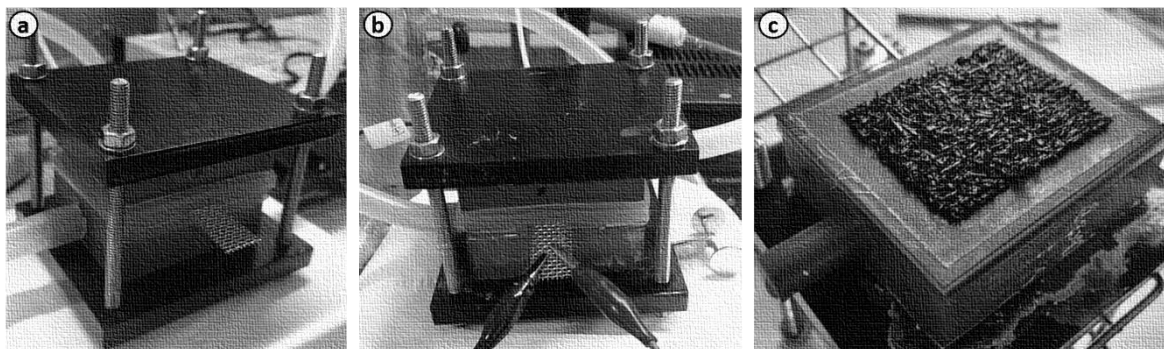


Figura 35. Célula eletroquímica do tipo filtro-prensa (a e b) e disposição do CAsHP(2:1)v500b no eletrodo catódico ou anódico (c).

A célula pode apresentar uma conformação dividida e não dividida (Figura 36). A célula dividida é composta por dois compartimentos separados por uma membrana de troca iônica apropriada. Cada compartimento é composto por um eletrodo, um distribuidor de fluxo e a membrana iônica (Figura 36a), permitindo que o processo eletroquímico seja realizado no eletrodo desejado. Na célula não dividida (Figura 36b), a membrana iônica é removida e existe apenas um compartimento com um distribuidor de fluxo comum entre os dois eletrodos (BERENGUER et al., 2010a).

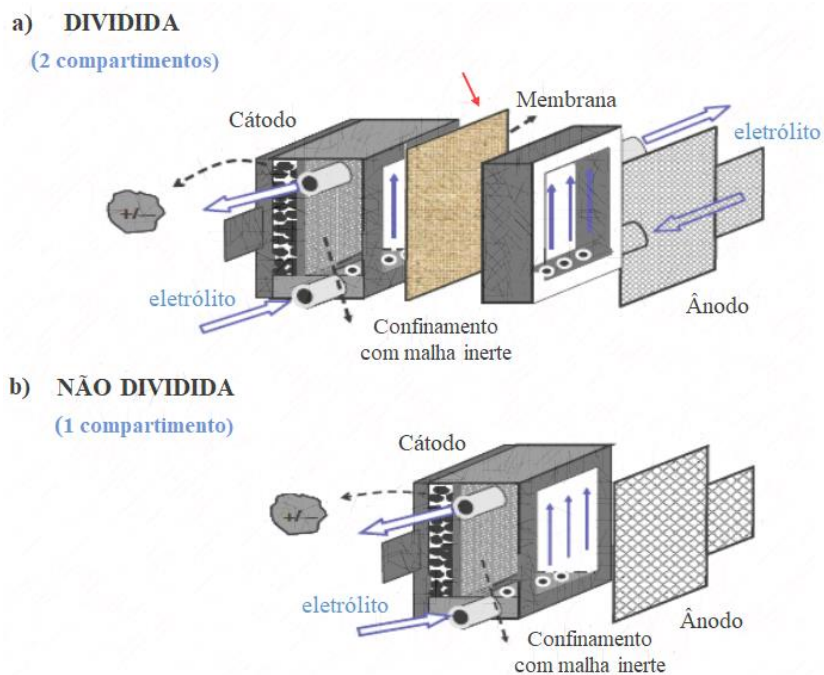


Figura 36. Representação esquemática da célula filtro-prensa na conformação dividida (a) e (b) conformação não dividida. Fonte: Adaptado de Berenguer et al. (2010a).

3.5.2 Saturação do CAscHP(2:1)v500b com fenol

Para a saturação, 5 g de CAscHP(2:1)v500b foram deixados imersos em 100 mL de uma solução de Fenol altamente concentrada ($20\ 000\ \text{mg L}^{-1}$). Os recipientes foram hermeticamente fechados e colocados em um banho termostático sob agitação constante e temperatura controlada de $30\ ^\circ\text{C}$, durante 12 dias para atingir o equilíbrio de adsorção. Logo após, o CAscHP(2:1)v500b saturado foi devidamente filtrado e posto para secar em estufa a $40\ ^\circ\text{C}$ (até massa constante). A concentração de Fenol foi obtida em aparelho espectrofotômetro UV-Vis-NIR (Jasco V-670), usando o software Spectra ManagerTM com análise pontual de absorvância ($\lambda = 270\ \text{nm}$).

3.5.3 Descrição dos processos eletroquímicos

Tanto para o processo de eletroadsorção quanto regeneração eletroquímica foi empregado 1 g de CAscHP(2:1)v500b na célula eletroquímica, sendo no processo de regeneração eletroquímica utilizado o CAscHP(2:1)v500b saturado com Fenol. O sistema eletroquímico utilizado com a célula eletroquímica e os demais compartimentos anexos é apresentado na Figura 37. A solução eletrolítica (200 mL) foi continuamente agitada e recirculada através dos compartimentos (pelas bombas centrífugas) e a temperatura foi controlada a $25\ ^\circ\text{C}$ (durante todo o processo).

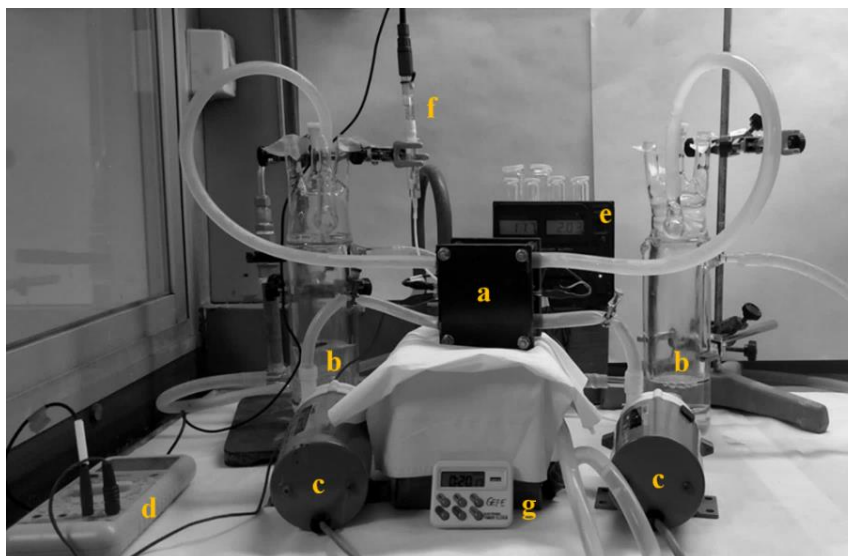


Figura 37. Sistema eletroquímico: célula eletroquímica do tipo filtro-prensa na conformação dividida (a), depósitos de eletrólito (b), bombas centrífugas (c), multímetro (d), fonte de alimentação (e), contra-eletródo de referência (f) e (g) cronômetro digital.

Os potenciais do eletrodo foram medidos em um contra-eletródo de referência Ag / AgCl / Cl⁻ (3 M). Utilizou-se um eletrodo de aço inoxidável como cátodo e um eletrodo de titânio platinado (Pt/Ti) como ânodo para todos os tratamentos de eletroadsorção e regeneração eletroquímica. Para o tratamento anódico, o material foi mantido próximo ao ânodo e para o catódico, próximo ao cátodo. As soluções eletrolíticas foram preparadas com NaOH, H₂SO₄ e Na₂SO₄ (todas a 0,5 M). Durante os tratamentos realizados, pequenas alíquotas das soluções eletrolíticas foram retiradas em tempos pré-determinados para medir a concentração/conversão do Fenol, que foi monitorada mediante espectrofotômetro UV-VIS-NIR (Jasco V-670) e uso do software Spectra ManagerTM.

3.5.4 Readsorção de fenol e eficiência de regeneração do CAscHP(2:1)v500b

Após os tratamentos de regeneração eletroquímica, os materiais obtidos foram novamente aplicados para readsorção de Fenol, nas mesmas condições iniciais em que foi realizada a saturação (*vide* item 3.9.2). A capacidade de adsorção obtida pelo CAscHP(2:1)v500b regenerado foi obtida utilizando 0,5 g de material obtido em cada tratamento de regeneração eletroquímica e 10 mL de solução concentrada de Fenol (20 g L^{-1}), mantendo a mesma razão massa/volume constante (1:20).

Os recipientes com o CAscHP(2:1)v500b regenerado (para cada tratamento) foram hermeticamente fechados, colocados em um banho termostático, sob agitação constante e temperatura controlada de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 12 dias, até atingir o equilíbrio de adsorção (Figura 38).

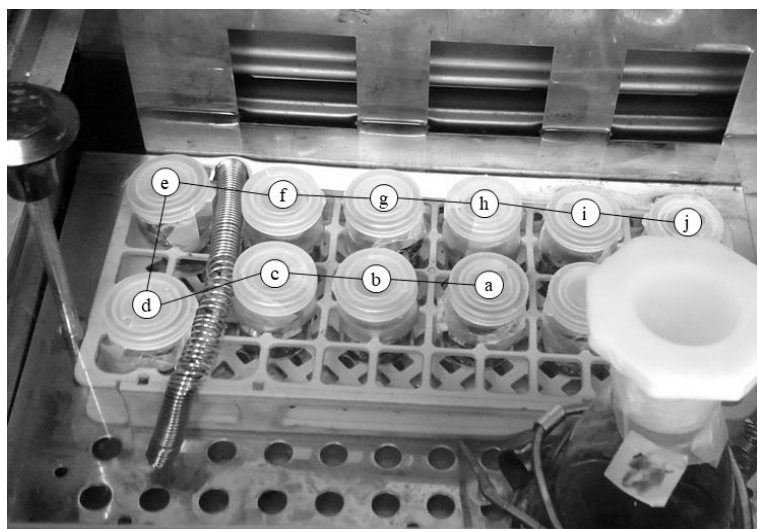


Figura 38. Amostras de CAscHP(2:1)v500b regenerado (a-j) para readsorção de Fenol.

A Eficiência de Regeneração Eletroquímica, $ER_{ELET} (\%)$, foi obtida a partir da relação entre a capacidade de adsorção do CAscHP(2:1)v500b regenerado (após cada tratamento) e a capacidade de adsorção inicial do CAscHP(2:1)v500b determinada pela isoterma de adsorção (Equação 7).

$$ER_{ELET} (\%) = \frac{\text{Capacidade de adsorção do CAscHP (2:1)v500b regenerado}}{\text{Capacidade de adsorção inicial do CAscHP (2:1)v500b}} \times 100 \quad (7)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais produzidos e/ou analisados apresentaram excelentes propriedades texturais que variaram em função dos múltiplos fatores estudados tais como as diferentes rotas de ativação aplicadas (física, química e simultânea direta); a natureza dos agentes ativantes (ZnCl_2 , NaCl , H_3PO_4 , NaOH e H_2O); as variáveis do processo de ativação (proporção do agente ativante, temperatura de ativação, taxa de aquecimento, tempo de residência, atmosfera no reator); o processo de modificação química com ácido inorgânico HNO_3 ; o tipo de forno aplicado (semi-industrial e microondas adaptado); e os diferentes precursores estudados (*Bambusa vulgaris*, *Cocos nucifera*, *Eucalyptus dunnii* e *Eucalyptus benthamii*), as quais são, em linhas gerais, destacadas na Tabela 12.

Tabela 12. Propriedades texturais dos materiais produzidos e/ou analisados⁴.

Materiais	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_M (m ² g ⁻¹)	S_{Lang.} (m ² g ⁻¹)	S_{ext.} (m ² g ⁻¹)	V_P (cm ³ g ⁻¹)	V_M (cm ³ g ⁻¹)	V_{MS} (cm ³ g ⁻¹)	D (Å°)
CVb	332,062	238,735	441,003	93,326	0,172	0,111	0,034	20,738
CAfcv800b	814,873	554,329	1082,121	260,544	0,522	0,257	0,247	25,625
CAfcv900b	919,446	610,837	1217,899	308,609	0,562	0,282	0,250	24,448
CAfcv900ec	831,242	703,963	1098,915	127,279	0,422	0,326	0,081	20,309
CAfcv900ed	920,566	475,468	1226,098	445,098	0,605	0,218	0,355	26,306
CAfcv900eb	852,659	705,030	1127,677	147,629	0,413	0,328	0,050	19,395
CAqcZn(2:1)500b	1020,271	732,490	1360,625	287,781	0,510	0,334	0,118	20,000
CAqcHP(2:1)500b	1018,803	723,192	1355,477	295,612	0,513	0,328	0,122	20,132
CAqcHP(1:1)500b	1138,846	885,102	1509,326	253,745	0,585	0,404	0,134	20,553
CAqcHP(1:1)500ec	1283,008	925,909	1708,531	357,099	0,621	0,422	0,124	19,353
CAqcHP(1:1)500eb	767,885	508,475	1027,134	259,411	0,372	0,231	0,075	19,402
CAqcNO(10:1)500b	630,054	455,414	837,294	174,640	0,353	0,208	0,125	22,383
CAqcNC(2:1)500b	469,257	379,643	618,920	89,614	0,257	0,176	0,070	21,868
CAscZn(2:1)v500b	1155,029	910,115	1532,675	244,914	0,571	0,416	0,106	19,791
CAscHP(2:1)v500b	1196,300	884,879	1593,249	311,421	0,613	0,405	0,155	20,502
CAscNO(10:1)v500b	516,852	401,708	682,033	115,143	0,267	0,185	0,066	20,686
CAscNC(2:1)v500b	474,313	397,167	624,621	77,146	0,262	0,183	0,076	22,104
CAfcv900bmd0,2HN	709,070	577,563	937,362	131,506	0,344	0,269	0,043	19,388
CAfcv900bmd1,0HN	703,442	573,066	927,645	130,376	0,341	0,266	0,043	19,373
CAqmHP(2:1)300b	1077,142	530,952	1449,166	546,189	0,547	0,244	0,176	20,312
CAqmHP(2:1)300ec	770,392	513,175	1023,768	257,216	0,401	0,238	0,106	20,834
CAqmHP(1:1)300ec	1140,057	807,512	1527,500	332,545	0,573	0,363	0,167	20,111
CAqmHP(2:1)300eb	852,528	546,519	1140,202	306,009	0,432	0,246	0,124	20,277
CAcomdin	909,202	787,231	1201,040	121,971	0,467	0,363	0,092	20,561
CAcomvet	899,659	515,377	1193,792	384,282	0,645	0,237	0,382	28,671
CAcomcarb	823,370	604,666	1089,736	218,704	0,450	0,280	0,130	21,874

S_{BET} = área superficial BET; S_M = área superficial de microporos; S_{Lang.} = área superficial de Langmuir; S_{ext.} = área superficial externa; V_P = volume total de poros; V_M = volume de microporos; V_{MS} = volume de mesoporos; D = diâmetro médio de poros; CV = carvão vegetal; CA = carvão ativado; b = bambu; f = fisicamente; q = quimicamente; s = simultaneamente; com = comercial; c = forno CHINO; m = forno microondas; din = Dinâmica; vet = Vetec; carb = Carbomafra; v = vapor d'água; Zn = ZnCl₂; HP = H₃PO₄; NO = NaOH; NC = NaCl; 800, 900, 500 e 300 = temperaturas; 2:1, 1:1 e 10:1 = precursor (g) / agente ativante (g); ec = endocarpo de coco; ed = *Eucalyptus dunnii*; eb = *Eucalyptus benthamii*; md = modificado; 0,2HN e 1,0HN = concentrações de HNO₃ a 0,2 mol L⁻¹ e 1,0 mol L⁻¹.

⁴ Uma descrição mais detalhada para cada abreviação dos materiais está apresentada na Tabela 8.

Os materiais obtidos a partir de *Bambusa vulgaris* apresentaram resultados, na maioria das vezes, superiores aos resultados encontrados para os três carvões ativados comerciais analisados (CAcomdin, CAcomvet e CAcomcarb) e para os materiais preparados a partir de endocarpo de coco (*Cocos nucifera*) e as duas espécies de eucalipto (*Eucalyptus dunnii* e *Eucalyptus benthamii*); utilizados como comparativo de qualidade neste trabalho. O endocarpo de coco é o principal precursor utilizado para a produção de carvão ativado no mundo e apesar de amplamente utilizado e o material obtido ser de excelente qualidade, a disponibilidade deste precursor está relacionada diretamente com o mercado consumidor de coco, sendo ora abundante e ora escasso, gerando prejuízos nas unidades de produção que dependem apenas dessa matéria prima (MORAIS, 2017).

Os materiais obtidos por rota simultânea química e física direta apresentaram as melhores propriedades texturais (CAAscZn(2:1)v500b e CAAscHP(2:1)v500b), seguidos pelos obtidos por rota química (CAqczn(2:1)500b, CAqcHP(2:1)500b e CAqcHP(1:1)500b) e pela rota física (CAfcv800b e CAfcv900b). O CAAscHP(2:1)v500b apresentou a maior S_{BET} (1196,300 m² g⁻¹) seguido do CAAscZn(2:1)v500b (1155,029 m² g⁻¹). Os CAAscNO(10:1)v500b e CAAscNC(2:1)v500b não obtiveram propriedades texturais competitivas, isto é, não obtiveram uma $S_{BET} > 600$ m² g⁻¹.

Como já relatado, em geral, os carvões ativados amplamente empregados no mercado como adsorventes possuem uma área superficial (S_{BET}) na faixa de 600 a 1500 m² g⁻¹ e um volume de poros (V_P) da ordem de 0,20 a 0,60 cm³ g⁻¹ (BANSAL; GOYAL, 2005; UTRILLA et al., 2011).

Para os materiais obtidos por rota química, as variáveis tais como razão de impregnação e a natureza dos agentes ativantes resultaram em diferentes propriedades. Os materiais preparados com H₃PO₄ (CAqcHP(2:1)500b) e ZnCl₂ (CAqczn(2:1)500b) foram os que apresentaram melhores resultados, quando considerada a proporção de agente ativante utilizada (2:1), que reduz a quantidade de agente ativante empregado pela metade, logo também os custos de sua produção. Já o CAqcNC(2:1)500b preparado com NaCl apresentou resultados próximos aos obtidos pelo CVb.

Para os materiais obtidos por rota física, o CAfcv900b (bambu) apresentou S_{BET} próxima ao CAfcv900ed (*Eucalyptus dunnii*) e superior aos CAfcv900eb (*Eucalyptus benthamii*) e CAfcv900ec (endocarpo de coco). Só o efeito da variável temperatura de ativação promoveu um incremento de S_{BET} do CAfcv900b ($S_{BET} = 919,446$ m² g⁻¹) e CAfcv800b ($S_{BET} = 814,873$ m² g⁻¹). Expressivamente, a evolução da área superficial e o grau de porosidade atingido são influenciados bastante pelas variáveis do processo de ativação e a rota de ativação (BHATNAGAR et al., 2013). Morais (2017) obteve valores menores de S_{BET} para as espécies *Bambusa Vulgaris* e *Eucalyptus dunnii*, iguais a 684,692 m² g⁻¹ e 532,323 m² g⁻¹, respectivamente, utilizando o mesmo processo de ativação, todavia empregando uma temperatura (800 °C) e tempo de residência (30 min) menores.

Para os materiais modificados com HNO₃ (CAfcv900bmd0,2HN e CAfcv900bmd1,0HN) houve uma diminuição na área S_{BET} quando comparado ao CAfcv900b inicial. Isso ocorreu, pois, a área superficial do CAfcv900b antes livre foi impregnada com o ácido, modificando a superfície do material, resultando em outras características e afinidades adsorptivas específicas. Ademais, não houve um decréscimo da S_{BET} com o aumento da concentração de HNO₃ de 0,2 para 1,0 mol L⁻¹.

A rota química utilizando forno microondas empregou uma temperatura menor para a ativação (300 °C) que possibilitou um maior rendimento gravimétrico (RG_{CA}), conforme Tabela 13. Os resultados em geral obtidos, para as propriedades texturais, foram iguais e em alguns casos superiores aos obtidos em forno semi-industrial, com destaque para área superficial externa ($S_{ext.}$). O CAqmHP(1:1)300ec (com endocarpo de coco) apresentou S_{BET} ligeiramente superior ao CAqmHP(2:1)300b (bambu), porém na proporção 1:1, utilizando 50% a mais de agente ativante. Em suma, estudos complementares devem ser realizados utilizando este método de ativação em forno microondas, que demonstrou amplo potencial, uma vez que neste estudo os carvões ativados obtidos em forno microondas foram caracterizados apenas quanto suas propriedades texturais.

Tabela 13. Rendimento gravimétrico em carvão ativado (RG_{CA}) para os materiais produzidos em forno semi-industrial e microondas.

Materiais	RG_{CA} (%)
CAqcHP(2:1)500b	32,40
CAqmHP(1:1)300ec	54,42
CAqmHP(2:1)300b	51,76
CAqmHP(2:1)300eb	50,57
CAqmHP(2:1)300ec	53,48

Classificando todos os materiais produzidos a partir de bambu por classes S_{BET} (Tabela 14), verificou-se que a maioria apresentou $S_{BET} > 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, apropriados para o processo de adsorção. Ainda, levando em consideração os resultados apresentados e características em geral obtidas para um bom adsorvente, tais como S_{BET} elevada, volume de poros na faixa de $0,20$ a $0,60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, microporosidade significativa e processo otimizado, destacaram-se os CAscHP(2:1)v500b, CAscZn(2:1)v500b, CAqmHP(2:1)300b, CAqcZn(2:1)500b, CAqcHP(2:1)500b e CAfcv900b, que podem ser aplicados na remoção de inúmeros poluentes. Observou-se ainda um aumento no volume de poros (V_P) em função do aumento de S_{BET} e uma distribuição dos poros por faixas específicas.

Tabela 14. Classificação dos diferentes materiais produzidos a partir de bambu por classes S_{BET} .

Classe de S_{BET}	Materiais	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_M ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_P ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
$> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	CAscHP(2:1)v500b	1196,300	884,879	0,613
	CAscZn(2:1)v500b	1155,029	910,115	0,571
	CAqcHP(1:1)500b	1138,846	885,102	0,585
	CAqmHP(2:1)300b	1077,142	530,952	0,547
	CAqcZn(2:1)500b	1020,271	732,490	0,510
	CAqcHP(2:1)500b	1018,803	723,192	0,513
$600-1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	CAfcv900b	919,446	610,837	0,562
	CAfcv800b	814,873	554,329	0,522
	CAfcv900bmd0,2HN	709,070	577,563	0,344
	CAfcv900bmd1,0HN	703,442	573,066	0,341
	CAqcNO(10:1)500b	630,054	455,414	0,353
$< 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	CAscNO(10:1)v500b	516,852	401,708	0,267
	CAscNC(2:1)v500b	474,313	397,167	0,262
	CAqcNC(2:1)500b	469,257	379,643	0,257
	CVb	332,062	238,735	0,172

Pelas isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2), verificou-se que a maioria dos materiais apresentaram uma elevada adsorção de N_2 em baixas pressões relativas, característica de materiais microporosos, sendo os valores obtidos superiores ao do CVb. Os materiais ativados por rota física a partir de bambu e *Eucalyptus dunnii* apresentaram uma histerese bem desenvolvida (região hachurada), que indica a presença de mesoporos, diferentemente dos CAs obtidos com endocarpo de coco e *Eucalyptus benthamii* (Figura 39) e os obtidos por rota química (Figura 40).

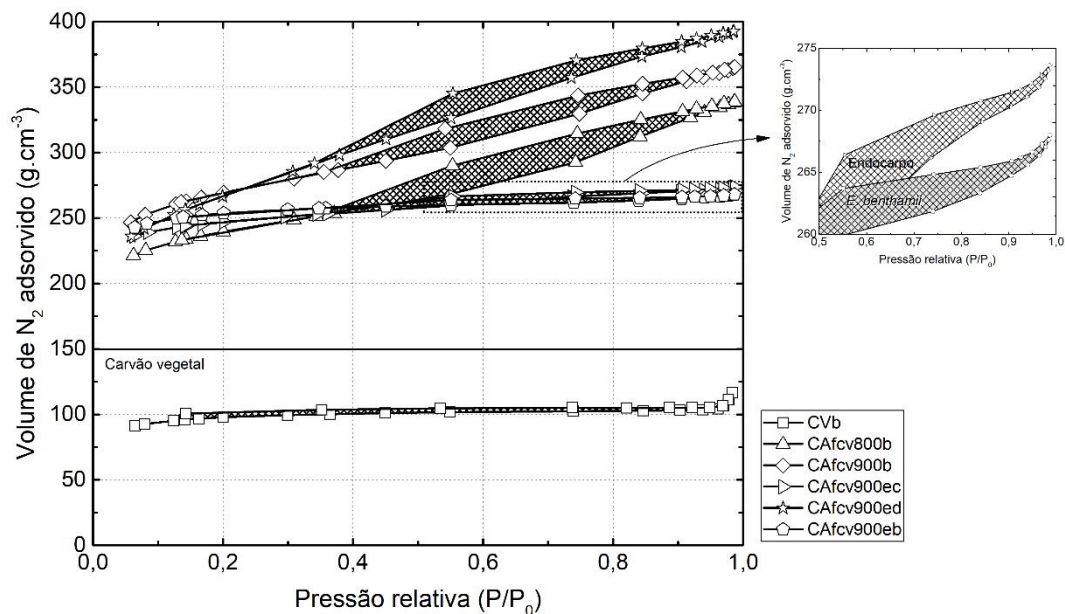


Figura 39. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2), a 77 K, para o carvão vegetal e os materiais ativados por rota física a partir dos diferentes precursores analisados.

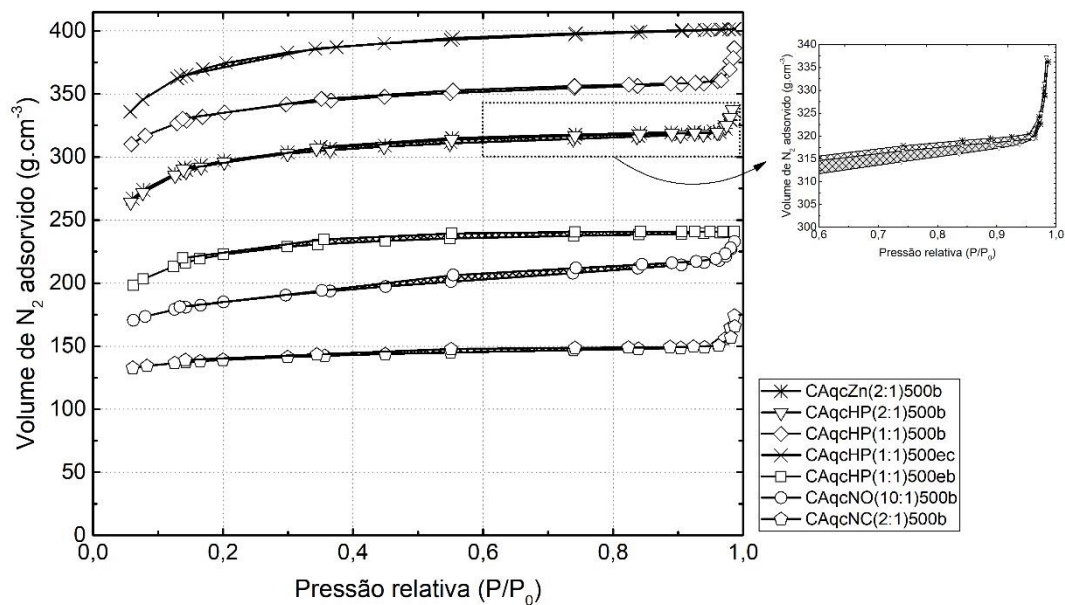


Figura 40. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2), a 77 K, para os materiais ativados por rota química a partir dos diferentes precursores analisados.

Os materiais ativados com ZnCl_2 e H_3PO_4 por rota simultânea (química e física) direta apresentaram elevada adsorção de N_2 , diferentemente dos materiais ativados com NaOH e NaCl que apresentaram uma baixa adsorção (Figura 41). O NaCl tratava-se de um novo agente ativante aplicado neste trabalho, pensado por ser de baixo custo, no entanto não apresentou bons resultados. Em relação aos CAs em forno microondas, observa-se um efeito significativo da proporção do agente ativante, pela qual na proporção 2:1, o CA de bambu obteve melhor resultado (Figura 42).

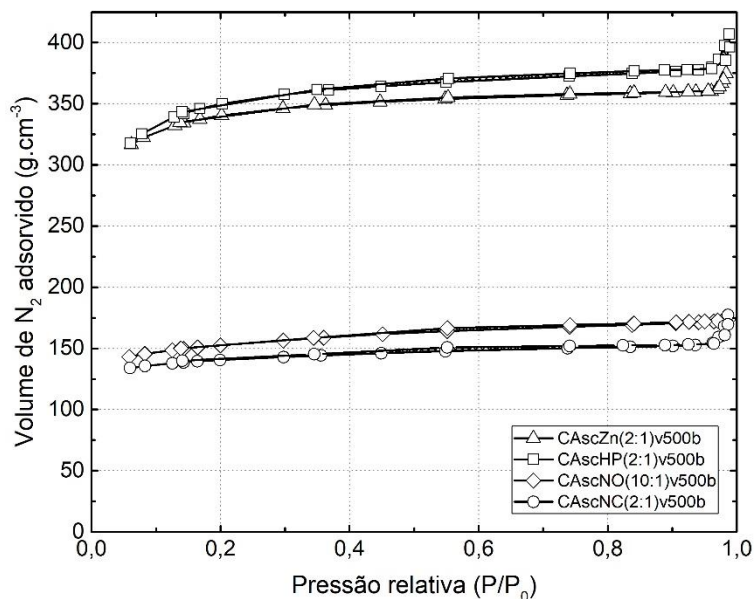


Figura 41. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2), a 77 K, para os materiais ativados por rota simultânea (química e física) direta.

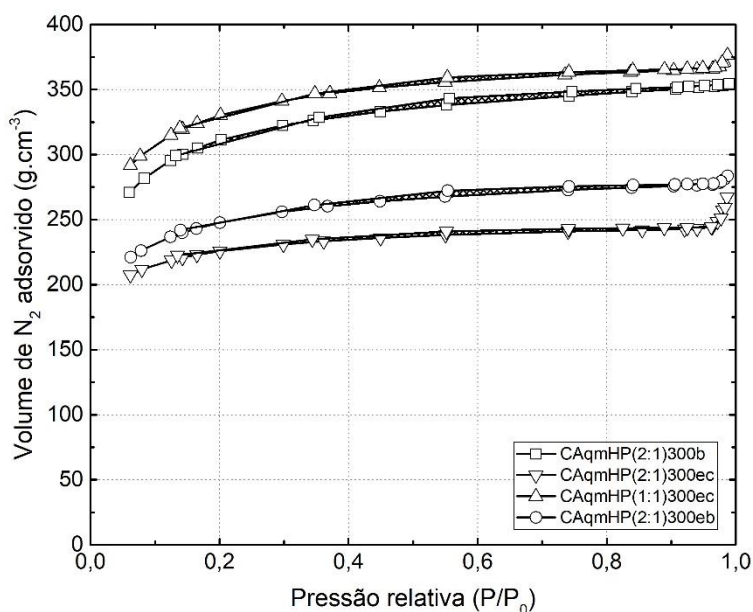


Figura 42. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2), a 77 K, para os materiais ativados por rota química usando o forno microondas adaptado.

Para os CAs modificados, o que se observa é uma diminuição da região da histerese quando o CAfv900b (Figura 39; Tabela 12) é tratado com o HNO_3 (Figura 43), como se a impregnação do ácido inorgânico HNO_3 ocorresse apenas na região de mesoporos, uma vez que os volumes de microporos (V_p), conforme obtidos na Tabela 12, praticamente não foram alterados. Em relação aos carvões ativados comerciais, o CAcomvet obteve uma histerese bem desenvolvida (Figura 44), com mesoporos, o que é confirmado com o valor de D obtido igual a $28,671 \text{ \AA}$ (Tabela 12).

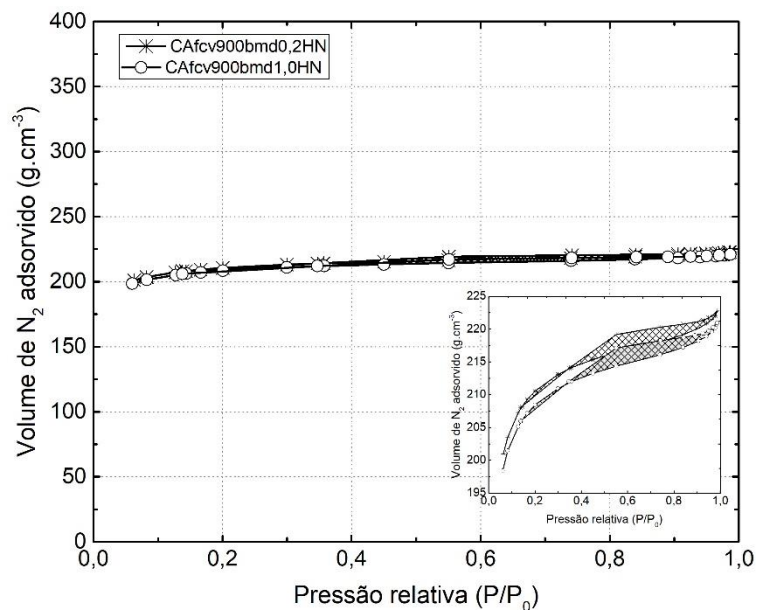


Figura 43. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2), a 77 K, para os materiais modificados com ácido inorgânico HNO_3 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

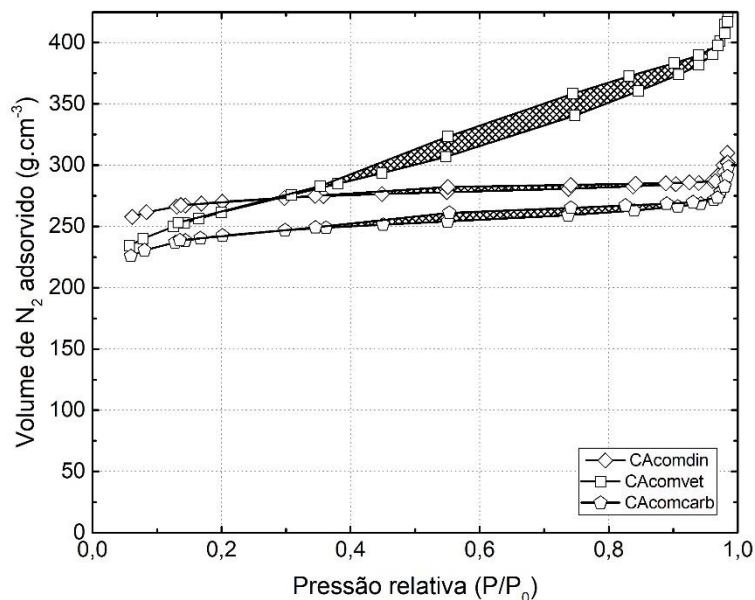


Figura 44. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2), a 77 K, para os carvões ativados comerciais das empresas Dinâmica, Vetec e Carbomafra.

Pela análise de MEV, revelou-se de forma inequívoca a superfície porosa dos carvões ativados obtidos a partir de bambu (Figura 45). Logo, observa-se que: a) a morfologia do material é modificada após o processo de ativação; b) há a formação de uma estrutura do tipo colmeia presente nos materiais produzidos que consiste em uma rede bem desenvolvida de poros; c) a presença de muitos poros de abertura permite a difusão rápida do adsorvato até a superfície interna dos materiais; e d) a ativação com $ZnCl_2$ e H_3PO_4 promoveu maior asseamento de superfície dos materiais.

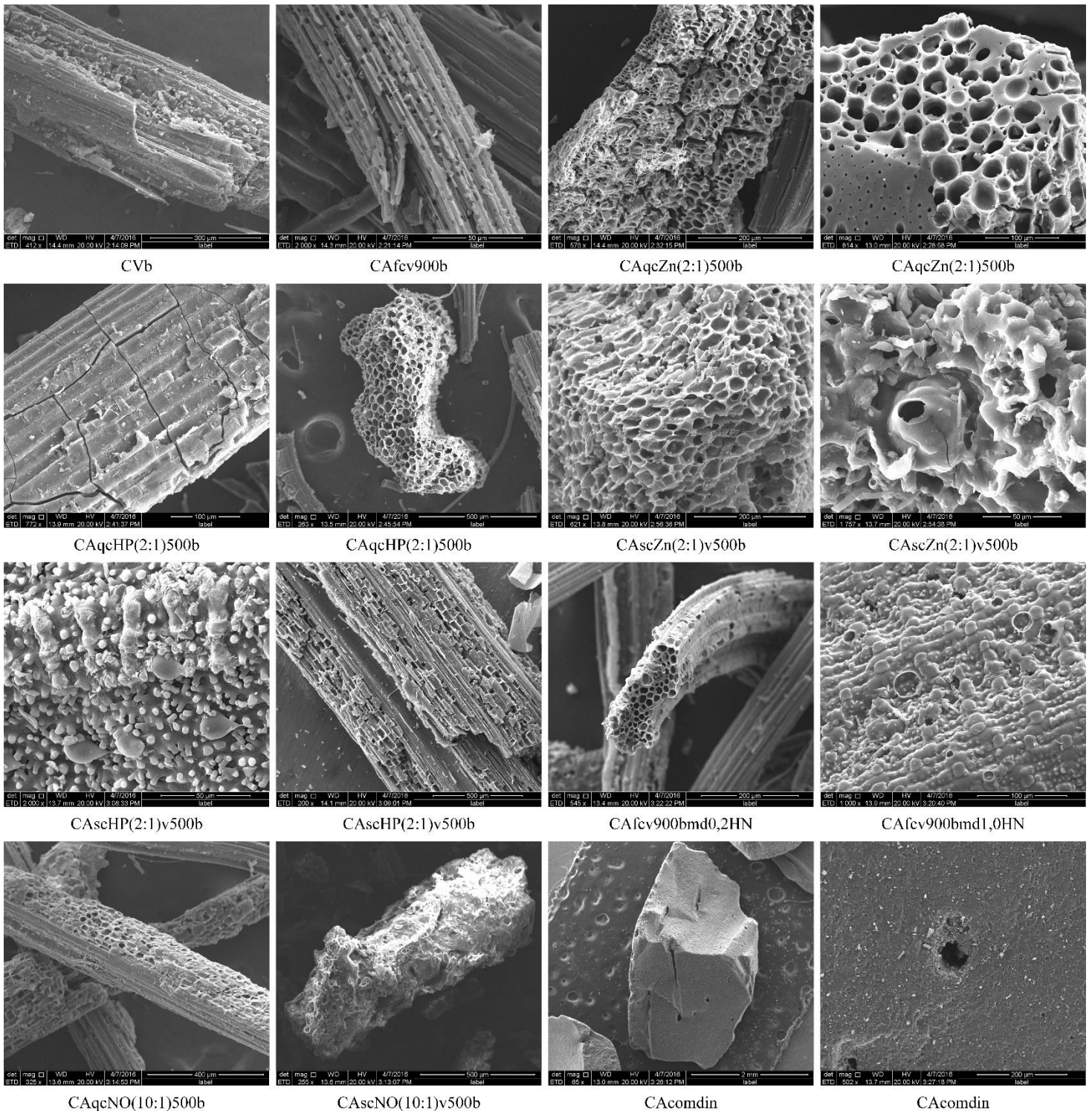


Figura 45. Morfologias superficiais de alguns carvões ativados produzidos a partir de bambu e do CAcomdin obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, empregando tensão de 25 kv.

4.1 Aplicação do CAqcHP(2:1)500b para Remoção de Seis Poluentes Ambientais

Foram realizados testes preliminares de adsorção com os diferentes materiais produzidos tanto por rota física quanto química (Tabela 12), avaliando o potencial de aplicação dos mesmos na remoção dos diferentes poluentes estudados, na qual em geral, os CAs produzidos a partir de bambu com as melhores propriedades texturais foram os que apresentaram maior capacidade de adsorção, a saber: CAfcv900b, CAqcZn(2:1)500b e CAqcHP(2:1)500b.

4.1.1 Rendimento gravimétrico, densidade aparente e cinzas

Na Tabela 15 são apresentados os valores de rendimento gravimétrico em CA (RG_{CA}), densidade aparente (d) e teor de cinzas (C_z) para os CAs produzidos a partir de bambu tendo em vista a ativação por rota física ou química com melhores potenciais de aplicação.

Tabela 15. Características de RG_{CA} , d e C_z para os carvões ativados físico ou quimicamente.

Materiais	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	RG_{CA} (%)	d ($g m^{-3}$)	C_z (%)
CAfcv900b	919,446	10,36	0,34	3,22
CAqcZn(2:1)500b	1020,271	25,00	0,49	3,40
CAqcHP(2:1)500b	1018,803	32,40	0,52	3,59

Em função dos dados apresentados, mesmo o CAqcZn(2:1)500b apresentando uma área superficial S_{BET} levemente superior, nota-se que o CAqcHP(2:1)500b obteve o maior RG_{CA} igual a 32,40% e densidade aparente relativamente alta igual a 0,52 $g cm^{-3}$. Os resultados estão dentro do esperado, sendo considerados elevados quando comparados por exemplo aos valores obtidos para o carvão ativado produzido por ativação física (CAfcv900b) e com qualidade adsorptiva semelhante, em que são empregadas temperaturas de ativação bem mais elevadas (900 °C).

Em geral, o teor de cinzas (C_z) para o carvão ativado comercial é superior a 5%. Neste estudo, o maior C_z foi obtido para o CAqcHP(2:1)500b (preparado a 500 °C por 1 hora), sendo igual a 3,59%, que mesmo em menor percentagem, pode prejudicar o processo de adsorção, adsorvendo preferencialmente água, por causa de seu caráter hidrofílico (RAMOS et al., 2009).

Desse modo, apresentou o CAqcHP(2:1)500b o maior valor de S_{BET} conjuntamente com os ótimos resultados obtidos para o rendimento gravimétrico (RG_{CA}), densidade aparente (d) e teor de cinzas (C_z), dentre os materiais com melhores potenciais de aplicação. Em vista disso, foram realizados estudo de caracterizações mais abrangentes, ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção em sistema batelada com o CAqcHP(2:1)500b para avaliar sua influência na adsorção de seis poluentes, usando os modelos de Langmuir e Freundlich para entender o processo de adsorção, sendo os parâmetros obtidos, mediante as isotermas, calculados e os resultados discutidos.

4.1.2 Áreas superficiais (S_{AM} , I , e os valores da análise BET) e porosidade

O CAqcHP(2:1)500b apresentou S_{AM} de 525,63 $mg g^{-1}$ e de I igual a 740,250 $mg g^{-1}$, sendo o Azul de metileno adsorvido na região de mesoporos e microporos maiores do carvão ativado, enquanto o Iodo, com dimensões menores, adsorvido na região microporosa. O resultado obtido

para o I foi satisfatório, uma vez que a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT EB 2133 (1991) dispõe que o índice de Iodo (I) seja no mínimo de 600 mg g⁻¹ para o CA.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (Figura 46) indicou elevada adsorção a baixas pressões de N₂, evidenciando a formação de microporos. Além disso, o material possui área S_{BET} de 1018,803 m² g⁻¹; de microporos de 723,192 m² g⁻¹; de Langmuir de 1355,477 m² g⁻¹; e de externa de 295,612 m² g⁻¹; volume total de poros de 0,513 cm³ g⁻¹; de microporos de 0,328 cm³ g⁻¹; de mesoporos de 0,122 cm³ g⁻¹; e diâmetro dos mesmos de 20,132 Å (Tabela 12).

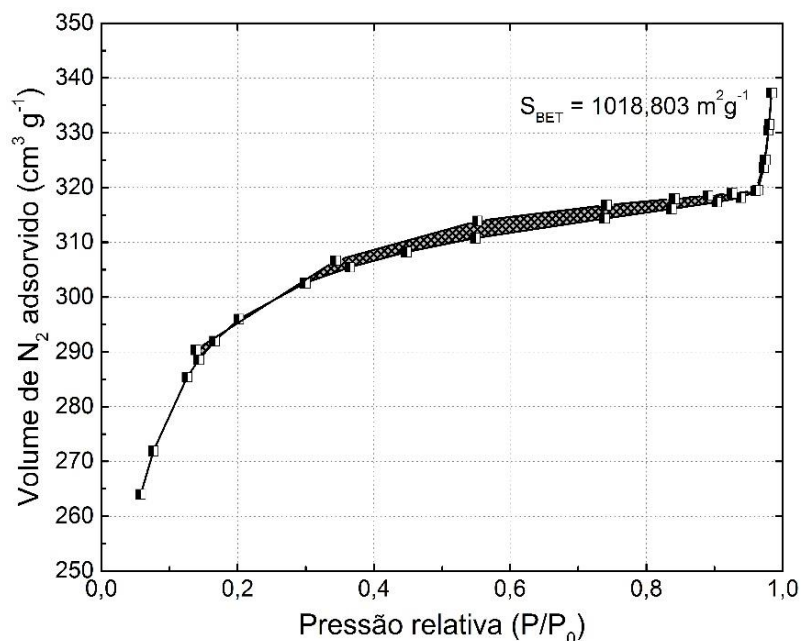


Figura 46 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂), a 77 K, para o CAqcHP(2:1)500b.

4.1.3 Análise do pH e do ponto de carga zero

O CAqcHP(2:1)500b obtido a partir de *Bambusa vulgaris* apresentou pH ácido (2,90) e está relacionado com a utilização do H₃PO₄, como agente ativante. O pH é um parâmetro importante, uma vez que controla as interações eletrostáticas entre adsorvato e adsorvente que influenciam no processo de adsorção (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005).

O gráfico de pH final vs. pH inicial para o CAqcHP(2:1)500b foi elaborado para a obtenção do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), tendo o cruzamento entre as duas retas determinado que o pH_{PCZ} foi de 2,39. Assim, o material tende a apresentar cargas negativas em soluções com pH maior do que o pH_{PCZ} (2,39) e cargas positivas quando o pH do meio for menor do que 2,39.

4.1.4 Análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho e método titulométrico de Boehm

Para análise termogravimétrica do CAqcHP(2:1)500b (Figura 47), observa-se, que o primeiro declive de massa ocorreu próximo a 100 °C, sendo decorrente da perda de umidade (RAMOS et al., 2009). Em seguida, ocorre a decomposição do material próximo a temperatura final de ativação (500 °C) e a percentagem residual após o término da análise foi de aproximadamente 50%.

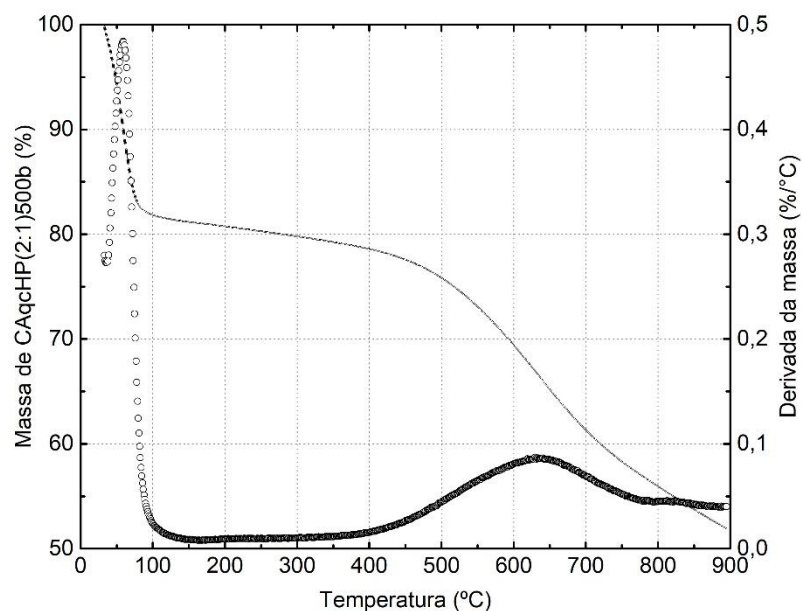


Figura 47. Análise termogravimétrica para o CAqHP(2:1)500b produzido.

A análise de MEV revelou a ocorrência de fissuras (A) nas paredes dos feixes fibrovasculares e também a presença de uma região bem organizada de poros (B) que, juntas, permitem a difusão dos poluentes até as regiões mais internas do CAqHP(2:1)500b (Figura 48). Ademais, a ativação correlacionada com as variáveis de processo escolhidas (agente ativante, temperatura final e tempo de residência) promoveu um maior asseamento de superfície do CA.

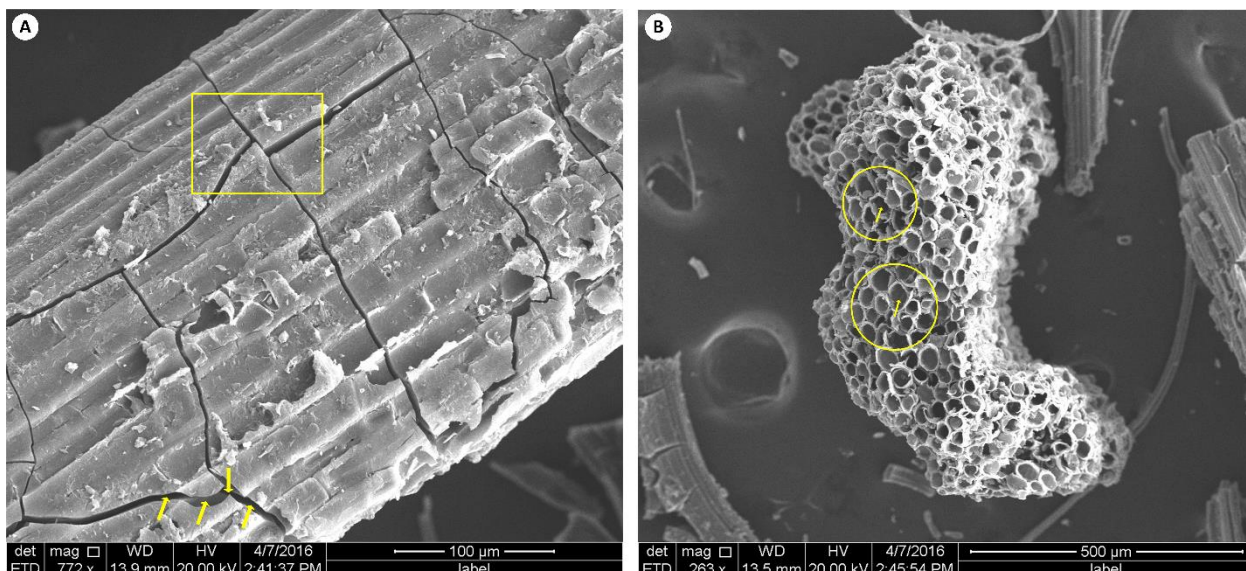


Figura 48. Morfologia superficial do CAqHP(2:1)500b obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, para tensão de 20 kv. Fissuras na parede do feixe fibrovascular (A) e presença de uma rede bem organizada de poros no CAqHP(2:1)500b (B).

Houve o desaparecimento de várias bandas referentes a grupos funcionais comumente presentes no material precursor utilizado (bambu) em decorrência da ativação (Figura 49). É o caso da banda em torno de 3400 cm^{-1} , característica de estiramento vibracional de grupos O-H e da banda em 2920 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos de grupos C-H (RAMOS et al., 2009). Foi observada uma banda próxima a 1600 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das ligações C=C de grupos aromáticos, que é uma característica de materiais carbonáceos (PEREIRA et al., 2008) e uma banda em 1700 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O, que é um indicativo da presença de grupos carboxílicos (COSTA JÚNIOR, 2014).

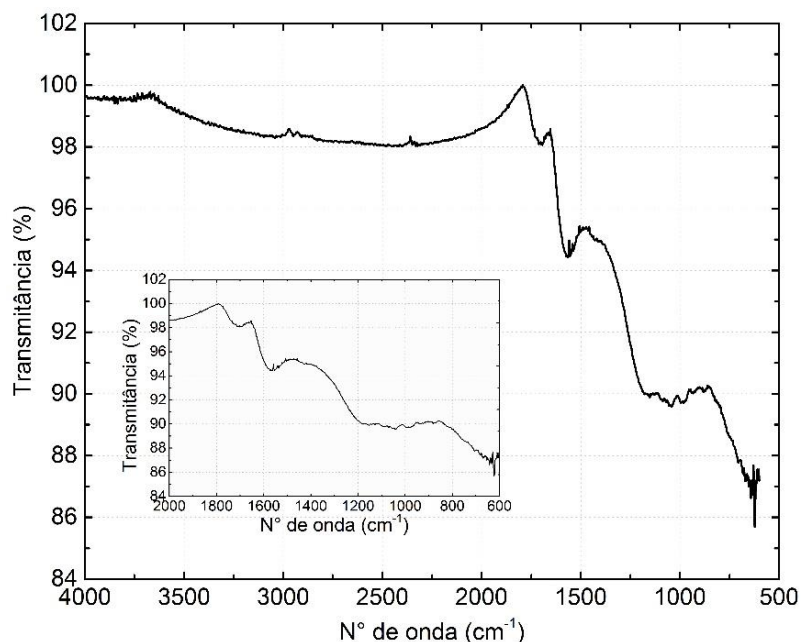


Figura 49. Espectro de infravermelho para o CAqHP(2:1)500b produzido.

O CAqHP(2:1)500b produzido apresentou grupos funcionais ácidos em sua superfície, com acidez total de $1,848\text{ mmol g}^{-1}$. Em termos de maiores quantidades presentes destacaram-se os ácidos carboxílicos com $1,702\text{ mmol g}^{-1}$ e os grupos fenólicos com $0,146\text{ mmol g}^{-1}$.

4.1.5 Aplicações do CA e cinética de adsorção

Para o Cr^{+6} , Metribuzin (MTZ), 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e Furadan (FRD), o CAqHP(2:1)500b apresentou percentagem de remoção, em 3 h, superior a 50 %, ocorrendo o preenchimento dos sítios ativos do CA produzido de forma rápida. Para os demais poluentes Azul de metileno (AM) e Fenol (FNL), houve uma remoção inicial mais lenta, requisitando, todavia, um tempo maior para efetiva remoção dos mesmos (Tabela 16; Figura 50).

Tabela 16. Cinética de adsorção para o AM, FNL, Cr⁺⁶, MTZ, 2,4-D e FRD pelo CAqHP(2:1)500b para cada tempo de exposição.

Poluentes	Remoção (%)				
	1h	3h	6h	12h	24h
AM	31,20	42,04	85,34	99,58	99,74
FNL	30,72	45,00	52,94	72,42	85,88
Cr ⁺⁶	42,16	53,02	63,86	72,28	85,54
MTZ	48,08	50,82	81,42	85,24	89,08
2,4-D	45,72	72,18	77,96	89,80	95,60
FRD	48,86	63,64	78,40	85,22	89,32

AM: Azul de metileno; FNL: Fenol; Cr⁺⁶: íon Cr⁺⁶; MTZ: Metribuzin; 2,4-D: 2,4-dicloro-fenoxiacético; FRD: Furanan.

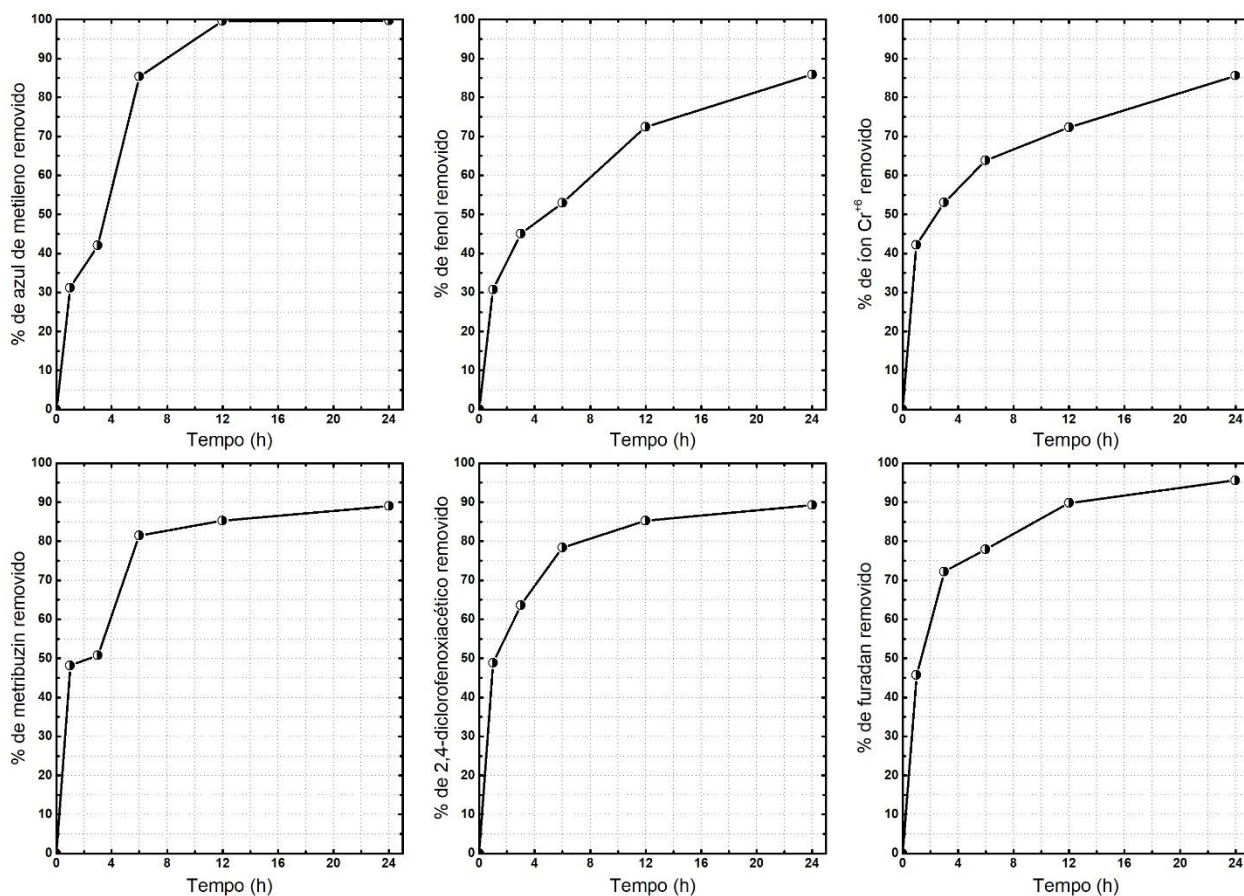


Figura 50. Cinética de adsorção para AM, FNL, Cr⁺⁶, MTZ, 2,4-D e FRD para o tempo de contato adsorvato/adsorvente (10 mg de CA; 10 mL de solução 50 mg L⁻¹; 25 °C).

A taxa de adsorvato removido foi aumentada com o tempo de contato adsorvato/adsorvente. O equilíbrio é atingido em diferentes tempos, mas, com 24 horas de reação, verificou-se que os sistemas estavam em equilíbrio para o AM (99,73%) e 2,4-D (95,59%). Já para o FRD, MTZ, FNL e Cr^{+6} , o CAqHP(2:1)500b havia removido 89,32%, 89,07%, 85,87% e 85,54%, respectivamente.

4.1.6 Isotermas de adsorção e modelos aplicados

O CAqHP(2:1)500b foi eficiente na remoção de todos os poluentes testados (Figura 51). Na maior concentração analisada (1000 mg L^{-1}), apresentou valores elevados de q_{eq} para o AM ($272,92 \text{ mg g}^{-1}$), FNL ($232,14 \text{ mg g}^{-1}$), Cr^{+6} ($130,72 \text{ mg g}^{-1}$), MTZ ($477,92 \text{ mg g}^{-1}$), 2,4-D ($271,71 \text{ mg g}^{-1}$) e FRD ($530,30 \text{ mg g}^{-1}$), iniciando a saturação dos poros do CAqHP(2:1)500b.

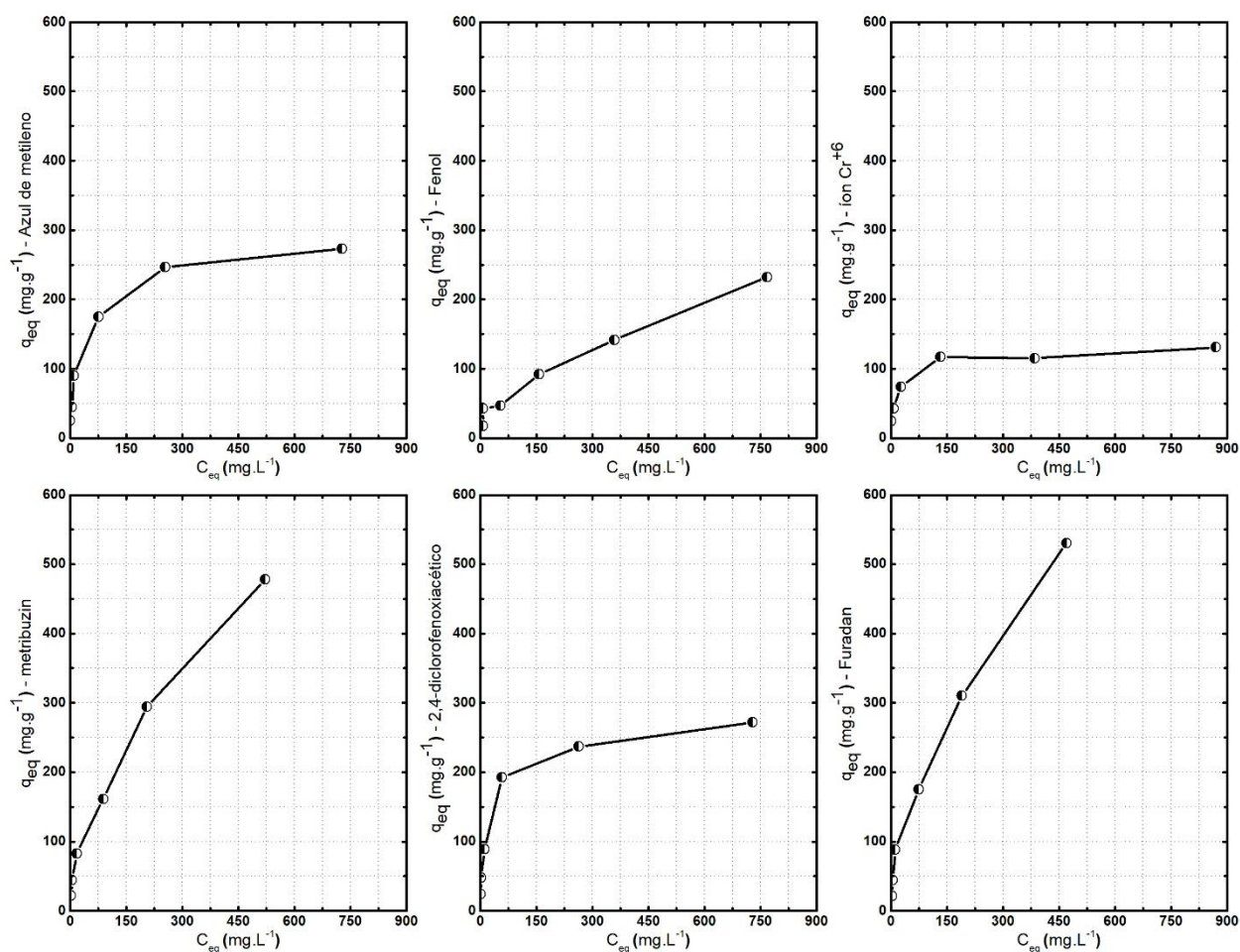


Figura 51. Isotermas de adsorção para o (a) AM, (b) FNL, (c) Cr^{+6} , (d) MTZ, (e) 2,4-D e (f) FRD pelo CAqHP(2:1)500b (q_{eq} = quantidade de adsorvato adsorvido; C_{eq} = concentração de equilíbrio; 10 mg de CA; 10 mL de soluções em diferentes concentrações; 25 °C).

Nota-se na Tabela 17, pelos valores do coeficiente de determinação (R^2), que o FNL, MTZ e FRD tiveram melhor ajuste para o modelo de Freundlich e já o AM, Cr^{+6} e 2,4-D tiveram melhor ajuste para o de Langmuir. O CAqHP(2:1)500b apresentou maior capacidade máxima de adsorção

(q_m), respectivamente, para o FRD (850,55 mg g⁻¹), MTZ (739,85 mg g⁻¹), FNL (370,98 mg g⁻¹), AM (272,35 mg g⁻¹), 2,4-D (267,13 mg g⁻¹) e Cr⁺⁶ (126,96 mg g⁻¹).

Tabela 17. Parâmetros físico-químicos de adsorção obtidos a partir dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich para todos os poluentes (adsorvatos) empregados.

Poluentes	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	1/n	KF [(mg L ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}]	R^2
AM	272,35	0,035	0,96	0,272	48,72	0,92
FNL	370,98	0,002	0,92	0,549	5,88	0,97
Cr ⁺⁶	126,96	0,064	0,93	0,199	36,13	0,90
MTZ	739,85	0,003	0,97	0,554	14,88	0,99
2,4-D	267,13	0,047	0,98	0,263	51,51	0,92
FRD	850,55	0,003	0,97	0,568	15,98	0,99

q_m = Capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L = Constante de Langmuir; R^2 = Coeficiente de determinação; 1/n = Parâmetro de Freundlich; e K_F = Constante de Freundlich. AM: Azul de metileno; FNL: Fenol; Cr⁺⁶: íon Cr⁺⁶; MTZ: Metribuzin; 2,4-D: 2,4-diclorofenoxiacético; FRD: Furadan.

O CAqHP(2:1)500b apresentou uma capacidade máxima de adsorção para remoção dos seis poluentes bem mais elevada que os limites máximos consentidos pela legislação. A Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), dispõe que os limites máximos permitidos para o AM/LAS e FNL em água para o consumo humano sejam de 0,5 mg L⁻¹ e 0,003 mg L⁻¹, respectivamente (CONAMA, 2005).

Já a Portaria do Ministério da Saúde Nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelece que o limite máximo permitido para o íon Cr⁺⁶, o 2,4-D e o FRD sejam 0,05 mg L⁻¹, 30 µg L⁻¹ e 7 µg L⁻¹, respectivamente (BRASIL, 2011).

Para o MTZ, não foi encontrada legislação sobre o limite permitido para este poluente no País. Entretanto a Agência de Proteção Ambiental (EPA), dos Estados Unidos, estabelece níveis aceitáveis de 200 µg L⁻¹ de MTZ, com base na concentração desse pesticida em água potável, onde não se espera causar efeitos adversos à saúde humana ao longo de uma vida (EPA, 2003).

4.2 Aplicação do CAscHP(2:1)v500b para Remoção de Três Pesticidas

Os materiais com maiores valores de S_{BET} foram os obtidos por rota simultânea química e física direta preparados com ZnCl₂ (CAscZn(2:1)v500b) e H₃PO₄ (CAscHP(2:1)v500b). Foram realizados estudos preliminares de adsorção com estes materiais, avaliando seus potenciais de aplicação na remoção de pesticidas, na qual o CAscHP(2:1)v500b apresentou excelente desempenho. Apresentando ainda os melhores resultados para RG_{CA}, d e Cz conforme serão mostrados a seguir.

Dessa forma, foram realizados estudo de caracterizações mais abrangentes, ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção com o CAscHP(2:1)v500b para avaliar sua influência na adsorção de três pesticidas, usando os modelos de Langmuir e Freundlich para entender o processo, sendo os parâmetros obtidos, mediante as isotermas, calculados e os resultados discutidos.

4.2.1 Rendimento gravimétrico, densidade aparente e cinzas

Na Tabela 18 são apresentados os valores de rendimento gravimétrico (RG_{CA}), densidade aparente (d) e cinzas (C_z) para os CAs produzidos a partir de bambu tendo em vista a ativação por rota simultânea química e física direta com melhores potenciais de aplicações.

Tabela 18. Características de RG_{CA} , d e C_z para os carvões ativados simultaneamente.

Materiais	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	RG_{CA} (%)	d ($g m^{-3}$)	C_z (%)
CAscZn(2:1)v500b	1155,029	31,50	0,45	3,01
CAscHP(2:1)v500b	1196,300	39,00	0,50	2,82

O CAscHP(2:1)v500b apresentou valores elevados de RG_{CA} (39,00 %) e densidade aparente ($0,50 g cm^{-3}$) e baixo teor de cinzas igual a 2,82%. O baixo teor de cinzas, como já dito, é um fator positivo para a produção do CA, visto que a matéria mineral, devido ao caráter hidrofílico, promove a adsorção de água, competindo com outros compostos de interesse (BRUM et al., 2008).

4.2.2 Áreas superficiais (S_{AM} , I , e os valores da análise BET) e a porosidade

O CAscHP(2:1)v500b obteve S_{AM} de $723,28 mg g^{-1}$ e I de $747,510 mg g^{-1}$ ($> 600 mg g^{-1}$). As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 52) indicaram elevada adsorção a baixas pressões de N_2 , evidenciando a formação de microporos (RAMOS et al., 2009). Além disso, o CA produzido possui área S_{BET} de $1196,300 m^2 g^{-1}$; de microporos de $884,879 m^2 g^{-1}$; de Langmuir de $1593,249 m^2 g^{-1}$; e de externa de $311,421 m^2 g^{-1}$; volume total de poros de $0,613 cm^3 g^{-1}$; de microporos de $0,405 cm^3 g^{-1}$; de mesoporos de $0,155 cm^3 g^{-1}$; e diâmetro médio dos mesmos de $20,502 \text{ \AA}$. O valor de S_{BET} foi elevado e possui grande influência na adsorção, pois, normalmente, grandes áreas superficiais significam alta capacidade de adsorção (BARBOSA et al., 2014).

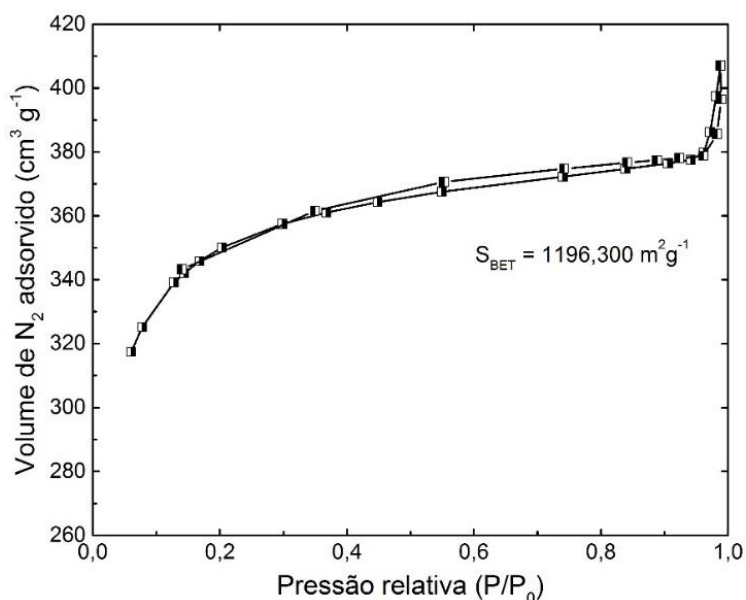


Figura 52. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2), a 77 K, para o CAscHP(2:1)v500b.

4.2.3 Análise do pH, ponto de carga zero e método titulométrico de Boehm

O CAscHP(2:1)v500b obtido apresentou pH ácido (2,90) que está relacionado diretamente com o uso do ácido fosfórico (H_3PO_4), como agente ativante, no processo de ativação por rota química. Já o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) obtido pelo CAscHP(2:1)v500b foi igual a 2,41, o que indica que o material tende a apresentar cargas negativas em soluções com pH maior do que o pH_{PCZ} (2,41) e cargas positivas quando o pH do meio for menor do que 2,41.

Pelo método de Boehm, o CAscHP(2:1)v500b apresentou grupos funcionais ácidos de superfície, com acidez total de $1,804 \text{ mmol g}^{-1}$. Em termos de maiores quantidades presentes destacaram-se os ácidos carboxílicos com $1,454 \text{ mmol g}^{-1}$ e os grupos fenólicos com $0,140 \text{ mmol g}^{-1}$.

4.2.4 Análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura

A análise termogravimétrica (ATG) registra a perda de massa do material quando submetido a um programa de aquecimento, com variação de tempo e temperatura (SANTOS et al., 2012). Pela análise termogravimétrica do CAscHP(2:1)v500b produzido, em função da temperatura, observa-se, que o primeiro declive de massa ocorreu próximo a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, ocorreu a decomposição do material próximo a temperatura final de ativação ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) e a percentagem residual de CAscHP(2:1)v500b após o término da análise foi de aproximadamente 62 % (Figura 53).

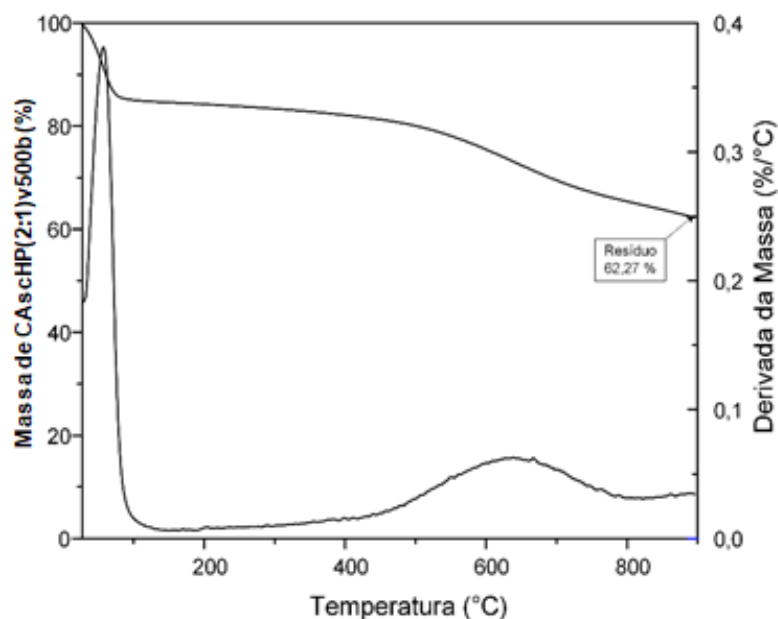


Figura 53. Análise termogravimétrica para o CAscHP(2:1)v500b produzido.

A análise de MEV (Figura 54) revelou a presença de uma região organizada de poros na parede do feixe fibrovascular após ativação que permite a difusão dos poluentes de maneira mais rápida até as regiões mais internas do CAscHP(2:1)v500b produzido (A). Além disso, quando a escala é aumentada, verifica-se na parede do feixe a ocorrência de regiões com protuberâncias que aumentam a superfície de contato do CAscHP(2:1)v500b com os poluentes (B).

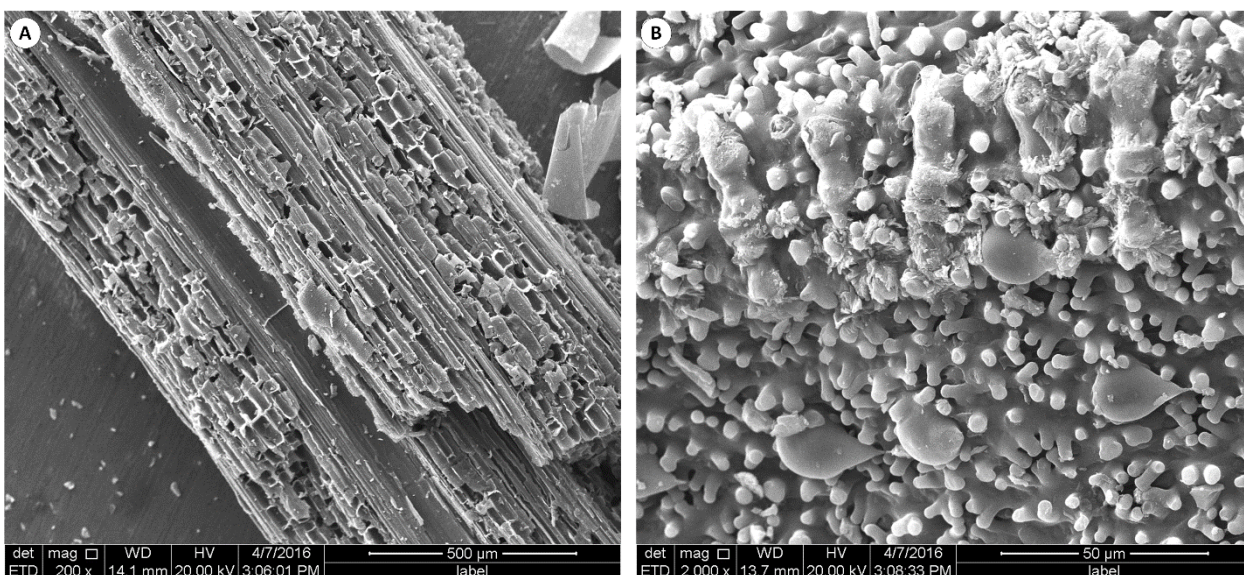


Figura 54. Morfologia superficial do CAsHP(2:1)v500b obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, para tensão de 20 kv. Presença de uma rede organizada de poros (A) e regiões com protuberâncias na parede do feixe fibrovascular do CA (B).

4.2.5 Aplicações do CA e cinética de adsorção

Para o MTZ e 2,4-D, o CAsHP(2:1)v500b apresentou percentagem de remoção, em 1 h, superior a 50 %, ocorrendo o preenchimento dos sítios ativos do CA produzido de forma rápida. Para o FRD, houve uma remoção mais lenta, requisitando, todavia, um tempo maior (Tabela 19).

Tabela 19. Cinética de adsorção para o MTZ, 2,4-D e FRD para o tempo de contato adsorvato/adsorvente (10 mg de CA; 10 mL de solução 50 mg L⁻¹; 25 °C).

Tempo (h)	Remoção (%)		
	MTZ	2,4-D	FRD
1	63,93	55,37	48,86
3	68,31	75,48	70,45
6	89,62	85,67	86,36
12	92,35	92,84	89,77
24	92,90	96,69	92,27

MTZ = Metribuzin; 2,4-D = 2,4-diclorofenoxiacético e FRD = Furadan.

A taxa de poluente removido foi aumentada com o tempo de contato pesticidas/carvão ativado. O equilíbrio é atingido em diferentes tempos, mas, com 24 horas de reação, verificou-se que os sistemas estavam em equilíbrio para o 2,4-D (96,69 %), MTZ (92,90 %) e FRD (92,27 %).

Segundo Jesus (2014), no processo de adsorção de um poluente em fase aquosa podem ser consideradas as seguintes etapas: a) transferência de massa, ou seja, o transporte externo das mo-

lúculas do poluente desde a solução até à superfície das partículas do adsorvente; b) difusão intrapartícula, desde a superfície externa do adsorvente até aos centros ativos de adsorção; e c) adsorção das moléculas sob a superfície dos poros internos do adsorvente (até o equilíbrio).

4.2.6 Isotermas de adsorção e parâmetros de adsorção aos modelos ajustados

As isotermas de adsorção para os três pesticidas estão apresentadas na Figura 55 e os parâmetros de Langmuir e Freundlich descritos na Tabela 20. O CAscHP(2:1)v500b apresentou elevada capacidade máxima de adsorção (q_m) para o FRD ($868,98 \text{ mg g}^{-1}$), MTZ ($756,47 \text{ mg g}^{-1}$) e 2,4-D ($274,70 \text{ mg g}^{-1}$). Ademais, na maior concentração analisada (1000 mg L^{-1}) apresentou valores elevados de q_{eq} para o FRD ($590,67 \text{ mg g}^{-1}$), MTZ ($519,31 \text{ mg g}^{-1}$) e 2,4-D ($280,11 \text{ mg g}^{-1}$).

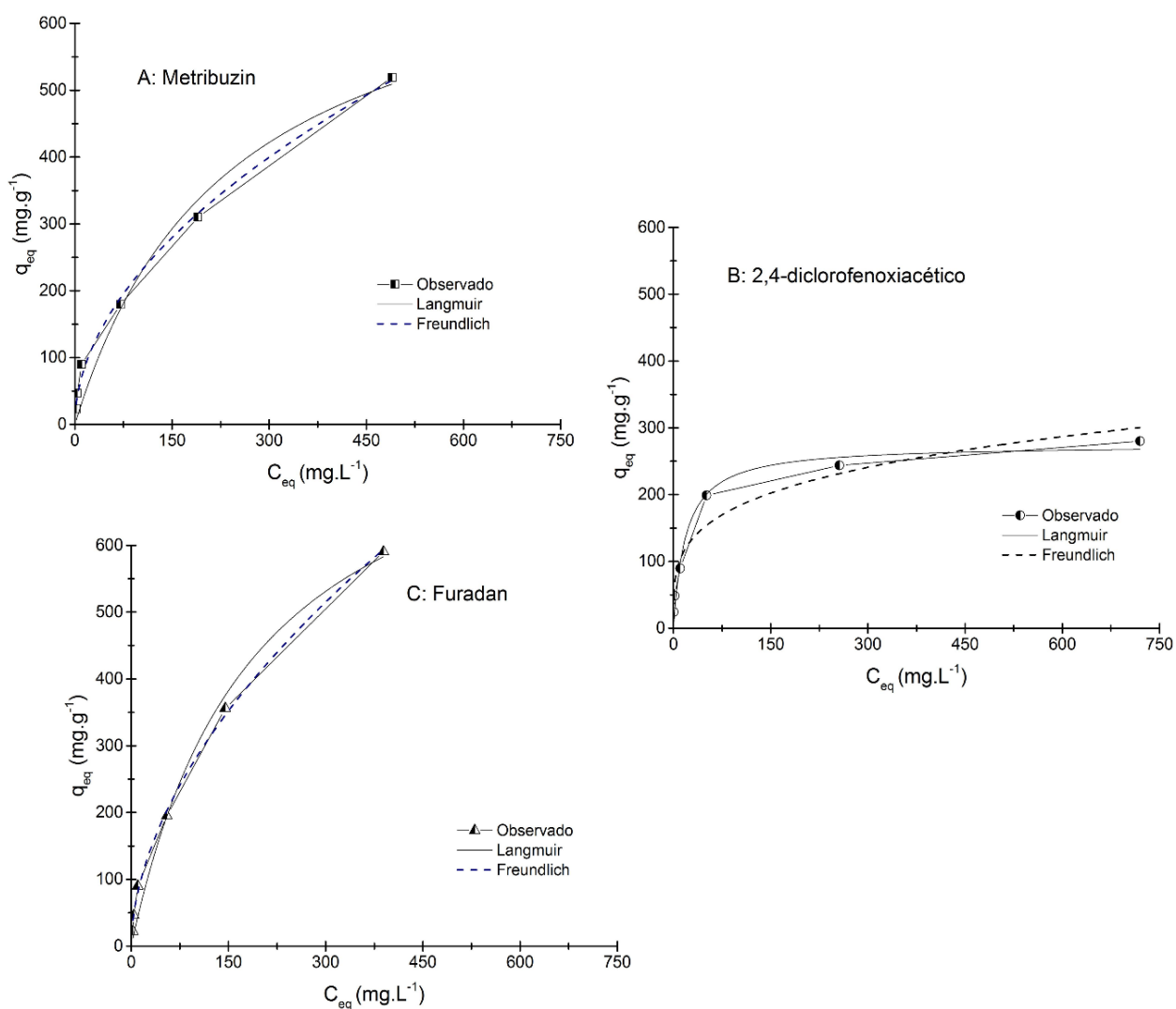


Figura 55. Isotermas de adsorção para os herbicidas Metribuzin (A), 2,4-diclorofenoxiacético (B) e (C) inseticida Furadan pelo CAscHP(2:1)v500b (10 mg de CAscHP(2:1)v500b; 10 mL de soluções em diferentes concentrações; 25 °C; q_{eq} = quantidade de poluente adsorvido; C_{eq} = concentração de equilíbrio).

Tabela 20. Parâmetros físico-químicos de adsorção obtidos a partir dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich para os três pesticidas empregados.

Pesticidas	Langmuir		Freundlich			
	q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	$1/n$	K_F [(mg L^{-1})(L mg^{-1}) $^{1/n}$]	R^2
MTZ	756,47	0,004	0,960	0,516	21,050	0,995
2,4-D	274,70	0,053	0,971	0,251	57,34	0,922
FRD	868,98	0,005	0,982	0,549	22,499	0,997

q_m = Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L = Constante de Langmuir; R^2 = Coeficiente de determinação; $1/n$ = Parâmetro de Freundlich; K_F = Constante de Freundlich; MTZ = Metribuzin; 2,4-D = 2,4-diclorofenoxiacético e FRD = Furadan.

As isotermas de adsorção são requisitos básicos para o entendimento do processo de adsorção. A isoterma indica como as moléculas se distribuem entre o líquido e a fase sólida quando a adsorção atinge o estado de equilíbrio (MEZOHEGYI et al., 2012). Pelas isotermas de adsorção e os valores de R^2 obtidos, nota-se que o MTZ e FRD tiveram melhor ajuste para o modelo de isoterma de Freundlich e o 2,4-D melhor ajuste para o de Langmuir (Figura 55, Tabela 20).

O melhor ajuste para o modelo de Freundlich mostra que a adsorção ocorre em sítios heterogêneos e não específicos do CAscHP(2:1)v500b (BARBOSA et al., 2014). Já o melhor ajuste ao de Langmuir propõe a formação de uma monocamada do pesticida 2,4-D na superfície do CAscHP(2:1)v500b, na qual todos os sítios são idênticos e energeticamente equivalentes. Em síntese, as características mais importantes do carvão ativado para adsorção de poluentes ambientais são a área superficial, distribuição de poros e química de superfície (DIAS et al., 2007).

4.3 Caracterização Textural do CAscHP(2:1)v500b, Aplicações para Remoção do Corante AM e Fenol e Estudos de Eletroadsorção e Regeneração Eletroquímica

Nesta parte foram realizadas comparações entre o CAscHP(2:1)v500b e outros CAs obtidos na literatura e avaliados as vantagens do processo de ativação empregado em relação a outros processos já realizados. Além disso, o CAscHP(2:1)v500b foi analisado de maneira mais aprofundada quanto a remoção do corante Azul de metileno (AM) e Fenol por meio de ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção, usando os modelos de Langmuir e Freundlich para entender o processo, sendo os parâmetros obtidos, mediante as isotermas, calculados e os resultados discutidos.

Foram realizados estudos de eletroadsorção de Fenol e regeneração eletroquímica com o CAscHP(2:1)v500b ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 2,39$, Mesh: 8 x 30) saturado com Fenol, por meio de tratamentos eletroquímicos, em função da polaridade do eletrodo (catódica ou anódica), intensidade da corrente aplicada (0,5, 1,0 ou 2,0 A), o tipo de eletrólito empregado (NaOH, H_2SO_4 e Na_2SO_4), a conformação da célula filtro-prensa (dividida e não dividida) e o tempo de eletrólise (3 e 6 horas).

4.3.1 Caracterização textural do CAscHP(2:1)v500b

O CAscHP(2:1)v500b apresentou uma área superficial (S_{BET}) igual a $1196,30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, podendo ser comparado a outros adsorventes encontrados na literatura obtidos a partir de diferentes materiais precursores e processos de ativação, como mostra a Tabela 21.

Tabela 21. Área superficial (S_{BET}) obtida para vários adsorventes.

Precursor	Carbonização		Ativante	Ativação		S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Referência
	Temperatura	Tempo		Temperatura	Tempo		
Bambu	-	-	H ₃ PO ₄ /H ₂ O	500 °C	1h	1196,30	Este trabalho
Bambu	700 °C	1h	KOH/CO ₂	850 °C	2h	1896,00	Hameed et al. (2007)
Bambu	500 °C	1h	K ₂ CO ₃ /CO ₂	850 °C	2h	1724,00	Hameed e El-Khaiary (2008)
Piaçava	-	-	ZnCl ₂	500 °C	3h	1190,00	Avelar et al. (2010)
<i>Eucalyptus sp</i>	800 °C	4	CO ₂	800 °C	4h	1034,07	Grima-Olmedo et al. (2016)
Endocarpo de Coco	-	-	Al ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ O	900 °C	1h	1009,00	Costa Junior (2014)
Acácia Negra	-	-	H ₃ PO ₄	500 °C	2h	905,68	Linhares et al. (2016)
Algodoeiro	-	-	KOH	700°C	1h	997,00	El-Hendawy et al. (2008)
Coco babaçu	-	-	CO ₂	900 °C	2,3 h	809,00	Vilella et al. (2017)
Piaçava	-	-	H ₃ PO ₄	500 °C	3h	747,00	Avelar et al. (2010)
Seringueira	-	-	H ₃ PO ₄	800 °C	4h	693,00	Thubsuang et al. (2017)
Piaçava	500 °C	3h	H ₂ O	850 °C	1h	658,00	Avelar et al. (2010)
Aguapé	-	-	ZnCl ₂	700 °C	1h	640,00	Barbosa et al. (2014)
Folhas de Salgueiro	-	-	ZnCl ₂	800 °C	3h	587,00	Liu et al. (2016)
<i>Eucalyptus sp.</i>	-	-	K ₂ CO ₃	500 °C	3h	539,00	Couto et al. (2012)
<i>Eucalyptus sp.</i>	500 °C	3h	CO ₂	850 °C	1h	528,00	Couto et al. (2012)
Pecíolo de Coco	-	-	H ₃ PO ₄	500 °C	2h	483,64	Njoku et al. (2014)
Talo de uva	-	-	ZnCl ₂	700 °C	2h	482,22	Ozdemir et al. (2014)
Candeia	500 °C	1h	CO ₂	900 °C	3h	409,00	Borges et al. (2016)
Casca de amendoim	350 °C	1h	CO ₂	600 °C	2h	402,60	Silva et al (2018)
Macaúba	-	-	H ₃ PO ₄	500 °C	1h	371,13	Silva et al. (2015)
<i>Pinus pinea</i>	-	-	H ₃ PO ₄	500 °C	1h	296,01	Silva et al. (2015)

Como pode ser notado, o CAscHP(2:1)v500b apresentou uma área superficial S_{BET} relativamente alta quando comparado aos valores de S_{BET} disponíveis na literatura, que estão na faixa de 296 a 1896 $m^2 g^{-1}$. Este desempenho possui grande influência na adsorção, pois, normalmente, grandes áreas superficiais significam em elevada capacidade de adsorção para os poluentes, sendo a área superficial S_{BET} um importante aspecto a ser utilizado para seleção de adsorventes (p.ex. carvão ativado) em processos de separação de poluentes ambientais (BARBOSA et al., 2014).

A área superficial S_{BET} do CAscHP(2:1)v500b foi inferior às obtidas para o bambu nos trabalhos desenvolvidos por Hameed et al. (2007) e Hameed e El-Khaiary (2008). Isto ocorreu devido às melhorias implementadas no processo de produção do CAscHP(2:1)v500b obtido neste trabalho, em que foi utilizada uma ativação por rota simultânea química e física direta, onde as etapas de carbonização e ativações ocorreram de forma concomitantes, resultando em um menor custos de produção do carvão ativado, e mantendo uma $S_{BET} > 1000 m^2 g^{-1}$, considerada excelente.

Cabe salientar que o desenvolvimento da estrutura porosa do CAscHP(2:1)v500b é dependente do processo de ativação empregado (ABBAS; KADDOUR; TRARI, 2014) e que a ativação simultânea química e física direta promoveu um maior incremento em poros e consequentemente da área superficial (HAMEED; EL-KHAIARY, 2008), como observado na Tabela 12 e Figura 54.

Também, quanto maior o tempo de residência e a temperatura de ativação empregados no processo, maior serão os custos de produção do carvão ativado e inclusive suscitando maiores desgastes ao forno. Diante disto, objetivando diminuir os custos, foram utilizados um tempo de residência (1h) e temperatura de ativação (500 °C) bem inferiores aos obtidos na literatura. Estudos sobre o tempo de residência e temperatura de ativação são de extrema importância na viabilidade energética, pois grandes temperaturas demandam um custo energético alto e dependendo da finalidade que o material irá ser aplicado a ativação se torna inviável (BORGES et al., 2016).

Com destaque, o uso do vapor d'água (H_2O) como gás oxidante empregado neste estudo para o CAscHP(2:1)v500b possui um custo bem inferior ao dióxido de carbono (CO_2) usado por Hameed et al. (2007) e Hameed e El-Khaiary (2008). Por fim, quando relacionamos o resultado de S_{BET} obtida com as melhorias no processo implementadas, conclui-se que o CAscHP(2:1)v500b é um proeminente adsorvente que pode ser obtido a um custo de produção relativamente mais baixo.

4.3.2 Efeito do tempo de contato e a concentração inicial do corante AM e Fenol

Este experimento foi realizado com o desígnio de avaliar o efeito da concentração inicial do corante AM ($C_0 = 50 mg L^{-1}$) e Fenol ($C_0 = 50 mg L^{-1}$) em virtude do tempo de contato adsorvato/adsorvente em temperatura ambiente (Figura 56 e Figura 57). Dessa forma, foram observadas uma adsorção vertiginosa para o corante AM e Fenol até um intervalo de tempo de 6h e após esse período uma adsorção mais branda. O tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção para os dois poluentes corante AM e Fenol foi de 12h ($q_t = 49,85 mg g^{-1}$ e $q_t = 49,91 mg g^{-1}$, respectivamente) e a quantidade de poluente adsorvido, q_t , foi aumentada com o tempo de contato adsorvato/adsorvente. Com 24h de reação, o CAscHP(2:1)v500b havia adsorvido praticamente todo o corante AM e Fenol presente na solução inicial.

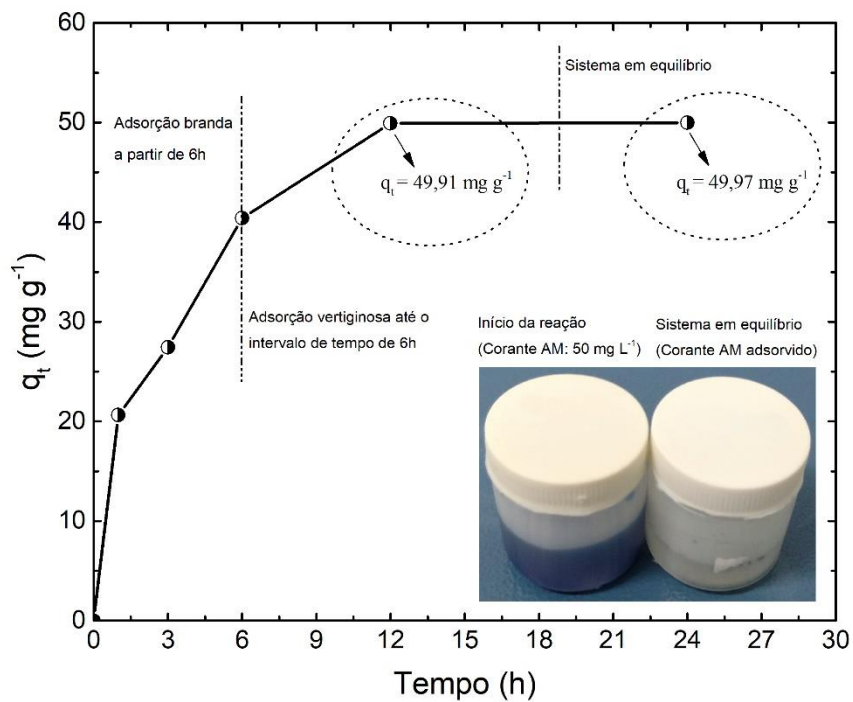


Figura 56. Efeito do tempo de contato sobre a concentração inicial do corante AM (10 mg de CAscHP(2:1)v500b; 10 mL de solução 50 mg L⁻¹; q_t = quantidade de corante AM adsorvido no tempo t ; em temperatura ambiente).

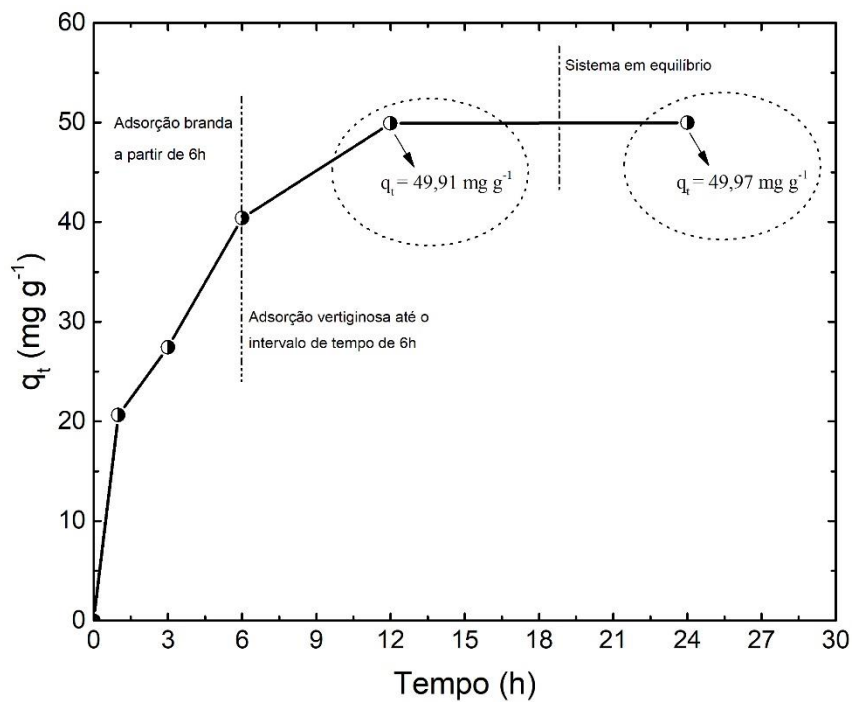


Figura 57. Efeito do tempo de contato sobre a concentração inicial de Fenol (10 mg de CAscHP(2:1)v500b; 10 mL de solução 50 mg L⁻¹; q_t = quantidade de Fenol adsorvido no tempo t ; em temperatura ambiente).

Um grande número de sítios ativos do CAscHP(2:1)v500b estavam vazios nos estágios iniciais de adsorção, resultando em uma adsorção mais célere. Com o tempo, a competição pelos sítios ativos do CAscHP(2:1)v500b é suavizada, delongando a adsorção (ISLAM et al., 2015). Hameed et al. (2007) conseguiu resultado similar para o corante AM, partindo-se de CA de bambu preparado com K_2CO_3/CO_2 , sendo que o tempo necessário até atingir o equilíbrio foi de 6h.

O percentual de remoção de poluente, $R(\%)_t$, foi obtido de acordo com a Equação 8.

$$R(\%)_t = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (8)$$

em que: C_0 e C_t representam, respectivamente, as concentrações em fase líquida do corante AM e Fenol, inicial e nos intervalos de tempos predefinidos ($mg L^{-1}$).

Observa-se que o CAscHP(2:1)v500b proporcionou um percentual de remoção do corante AM e Fenol em 3h, em torno de 50%, o que confirma o preenchimento de seus sítios ativos de forma rápida. E, com 12h de tempo de reação, o CAscHP(2:1)v500b já havia removido praticamente 100% dos poluentes analisados (Tabela 22).

Tabela 22. Percentual de remoção do corante AM e Fenol (FNL) em temperatura ambiente.

Tempo (hora)	Remoção AM (%)	Remoção FNL (%)
1	36,09	41,29
3	49,52	54,83
6	86,84	80,83
12	99,70	99,82
24	99,86	99,95

4.3.3 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção é uma espécie de reprodução de como se desempenhou a adsorção, ou seja, é um diagrama que mostra a variação da concentração de equilíbrio no adsorvente com a concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura (MELO et al., 2014). As isotermas de adsorção deste trabalho foram obtidas ao considerar a relação entre a concentração de equilíbrio (C_{eq}) e a quantidade de adsorvato (corante AM ou Fenol) que foi adsorvida pelo CAscHP(2:1)v500b (q_{eq}), em temperatura ambiente (Figura 58 e Figura 59).

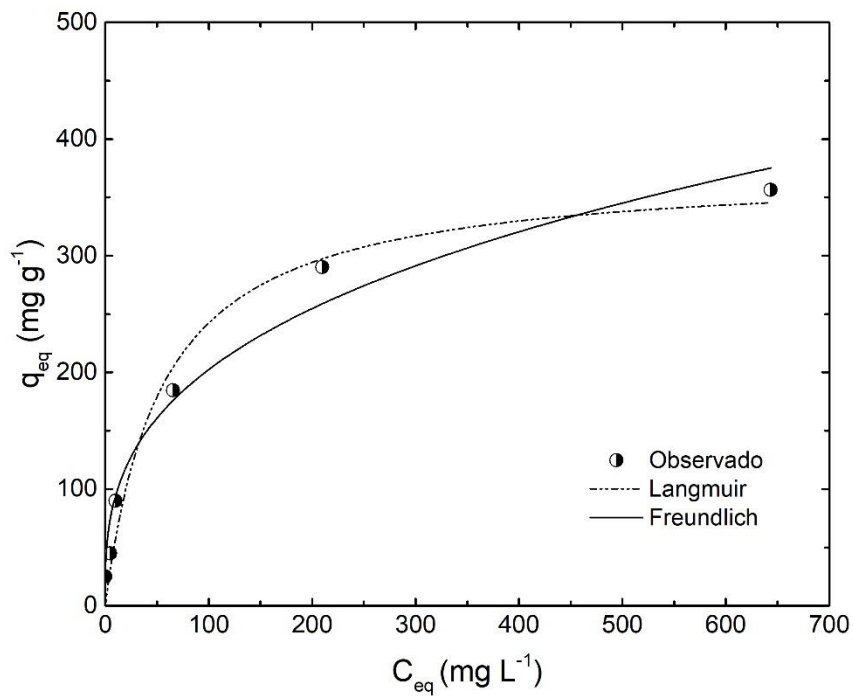


Figura 58. Isotherma de adsorção para o corante AM (10 mg de CAscHP(2:1)v500b; 10 mL de soluções em diferentes concentrações; q_{eq} = quantidade de AM adsorvida; C_{eq} = concentração de equilíbrio; em temperatura ambiente).

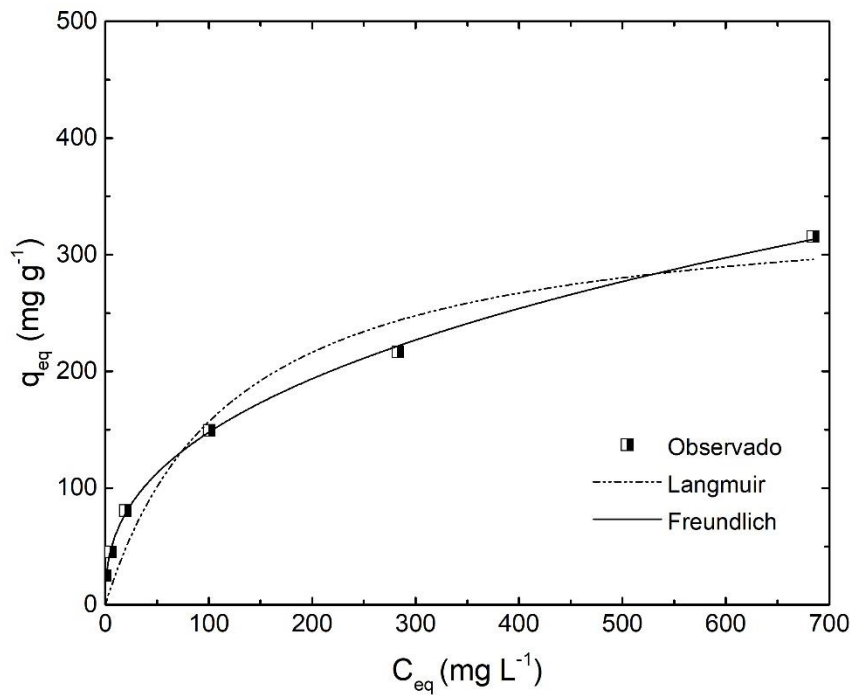


Figura 59. Isotherma de adsorção para o Fenol (10 mg de CAscHP(2:1)v500b; 10 mL de soluções em diferentes concentrações; q_{eq} = quantidade de Fenol adsorvida; C_{eq} = concentração de equilíbrio; em temperatura ambiente).

Os modelos de Langmuir e Freundlich são comumente aplicados em estudos de adsorção. O modelo de Langmuir, que possuiu melhor ajuste ao corante Azul de metileno (AM), pressupõe a formação de uma monocamada do corante Azul de metileno na superfície do CAscHP(2:1)v500b, na qual todos os sítios são idênticos e energeticamente equivalentes. Enquanto o modelo de Freundlich, que possuiu melhor ajuste para o Fenol, pressupõe que a adsorção ocorre em sítios heterogêneos e não específicos do CAscHP(2:1)v500b (BARBOSA et al., 2014).

4.3.3.1 Modelo de isoterma de Langmuir

A forma linearizada do modelo de isoterma de Langmuir é descrita conforme a Equação 9 e os valores dos parâmetros de Langmuir calculados por regressão linear mostrados na Tabela 23.

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{1}{q_m} \times C_{eq} \quad (9)$$

em que: q_{eq} representa a quantidade de poluente adsorvida (mg g^{-1}) em uma dada concentração; C_{eq} a concentração de poluente após atingido o equilíbrio (mg L^{-1}); e q_m e K_L são os parâmetros associados a capacidade máxima de adsorção do CAscHP(2:1)v500b (mg g^{-1}) e constante de Langmuir (L mg^{-1}), respectivamente.

Tabela 23. Parâmetros de adsorção obtidos a partir dos ajustes dos dados aos modelos de isoterma de Langmuir para o corante AM e Fenol em temperatura ambiente.

Parâmetros de Langmuir	Corante AM	Fenol
q_m (mg g^{-1})	374,755	349,115
K_L (L mg^{-1})	0,018	0,008
R^2	0,968	0,923
R_L	0,052	0,111

q_m = Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L = Constante de Langmuir; R^2 = Coeficiente de determinação; R_L = Parâmetro de equilíbrio adimensional.

A capacidade máxima de adsorção (q_m) obtida pelo CAscHP(2:1)v500b para o corante AM neste trabalho foi de $374,755 \text{ mg g}^{-1}$ e para o Fenol de $349,115 \text{ mg g}^{-1}$ e estão em conformidade com os valores máximos apresentados nas isotermas de adsorção (*vide* Figura 58 e Figura 59). O valor de q_m permite avaliar a capacidade máxima de adsorção identificando a potencialidade do CAscHP(2:1)v500b de reter determinado poluente, o que possibilita a estimativa da extensão de seu movimento na fase líquida. Assim, este parâmetro pode ser entendido como uma medida da distribuição de equilíbrio entre as fases sólida e líquida. Logo, quanto maior a capacidade adsorviva do CAscHP(2:1)v500b, maior será o valor de q_m obtido (BORGES et al., 2016).

A natureza da adsorção pode ser expressa em termos de um parâmetro de equilíbrio adimensional, R_L , de acordo como é apresentado pela Equação 10. O valor expresso por R_L pode ser de natureza irreversível ($R_L = 0$), de natureza favorável ($0 < R_L < 1$), natureza linear ($R_L = 1$) ou de natureza desfavorável ($R_L > 1$) (ABBAS; KADDOUR; TRARI, 2014).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (10)$$

em que: K_L é a constante de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$) e C_0 a concentração inicial do poluente na maior concentração analisada (mg L^{-1}).

Destarte, o valor de R_L obtido para o corante AM foi de 0,052 e para o Fenol de 0,111, o que atestam que o processo de adsorção do corante AM e Fenol pelo CAscHP(2:1)v500b foram de natureza favorável nas condições experimentais em que foi realizado este trabalho.

4.3.3.2 Modelo de isoterma de Freundlich

A forma linearizada do modelo de isoterma de Freundlich é descrita de acordo com a Equação 11 e os valores calculados dos parâmetros de Freundlich apresentados na Tabela 24.

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (11)$$

em que: q_{eq} representa a quantidade de poluentes adsorvida (mg g^{-1}) em uma dada concentração; C_{eq} a concentração do poluente após atingido o equilíbrio (mg L^{-1}); K_F e $1/n$ são os parâmetros associados a capacidade de adsorção do CAscHP(2:1)v500b [$(\text{mg L}^{-1})(L \text{ mg}^{-1})^{1/n}$] e a intensidade da sorção, respectivamente; e n representa a constante de Freundlich (ROCHA et al., 2012).

Tabela 24. Parâmetros de adsorção obtidos a partir dos ajustes dos dados aos modelos de isoterma de Freundlich para o corante AM e Fenol em temperatura ambiente.

Parâmetros de Freundlich	Corante AM	Fenol
n	3,021	2,564
1/n	0,331	0,390
$K_F [(\text{mg L}^{-1})(L \text{ mg}^{-1})^{1/n}]$	43,985	24,476
R^2	0,955	0,999

K_F = Parâmetro associado a capacidade de adsorção do material [$(\text{mg L}^{-1})(L \text{ mg}^{-1})^{1/n}$]; $1/n$ = intensidade de sorção; R^2 = Coeficiente de determinação.

O ajuste dos dados observados ao modelo de isoterma empregado deu-se tendo em vista os valores dos coeficientes de determinação, R^2 , obtidos nos parâmetros de Langmuir e Freundlich. Destarte, os valores de R^2 expostos na Tabela 23 ratificam que o modelo de isoterma de Langmuir expôs um ajuste melhor ao corante AM ($R^2 = 0,968$) do que o adquirido pelo modelo de isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,955$). Já para o Fenol, o modelo de Freundlich expôs um melhor ajuste ($R^2 = 0,999$) do que o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,923$). Essa conjuntura tão-somente corrobora que a adsorção para o corante AM se sucedeu em sítios ativos homogêneos e específicos do CAscHP(2:1)v500b, indicando, não obstante, que a adsorção foi de natureza eminentemente química (DOTTO et al., 2011). Enquanto para o Fenol a adsorção química não é de natureza dominante.

O expoente n (constante de Freundlich) acusa se a isoterma é favorável ou desfavorável em relação ao modelo de isoterma de Freundlich, sendo o valor de n , no intervalo de 1 a 10, expressivo

de condições de adsorção favoráveis, que estão relacionadas também à magnitude da interação adsorvato/adsorvente (ROCHA et al., 2012). A partir das informações experimentais observadas neste trabalho, o valor de n alcançado para o corante AM foi de 3,021 e para o Fenol de 2,564 (Tabela 24), o qual denota que o método de adsorção almejado para os compostos orgânicos corante AM e Fenol foi de natureza favorável nas condições experimentais em que o estudo foi efetivado. Entretanto, nota-se que para o corante AM o valor de R^2 foi de 0,955, iterando que o modelo de Langmuir se assentou melhor aos dados de adsorção analisados.

4.3.4 Fração de porosidade acessível ao corante AM

A área superficial estimada a partir da adsorção do corante AM foi calculada de acordo com a Equação 12 e o valor obtido igual a $723,28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A relação S_{AM}/S_{BET} é uma indicação da fração da porosidade acessível ao corante AM (BRUM et al., 2008). Neste estudo, esta relação foi igual a 0,60, o que indica que as moléculas de corante AM ocupam cerca de 60% da porosidade total encontrada para a S_{BET} do CAscHP(2:1)v500b.

$$S_{AM} = S_{AM}^{\circ} \times q_m \quad (12)$$

em que: S_{AM} : área superficial estimada pelo índice de AM ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$); S_{AM}° : área superficial do corante AM ($S_{AM}^{\circ} = 1,93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); e q_m : capacidade máxima de adsorção de corante AM (mg g^{-1}) obtida pelo CAscHP(2:1)v500b produzido.

4.3.5 Comparação da capacidade de adsorção obtida com outros adsorventes

A adsorção empregando CA é um processo eficiente e econômico (ABBAS; KADDOUR; TRARI, 2014). A capacidade máxima de adsorção, q_m , obtida para o corante AM pelo CAscHP(2:1)v500b em comparação a outros adsorventes da literatura é apresentada na Tabela 25.

Tabela 25. Capacidade máxima de adsorção (q_m) do corante AM por vários adsorventes.

Variáveis do processo			q_m (mg g^{-1})	Referência
Precursor	Ativante	m/m		
Bambu	H ₃ PO ₄ /H ₂ O	2:1	374,75	Este trabalho
Rattan	NaOH	-	359,00	Islam et al (2017b)
Piaçava	ZnCl ₂	1:1	276,40	Avelar et al. (2010)
Buriti	ZnCl ₂	-	274,62	Pezoti Jr et al. (2014)
Piaçava	H ₃ PO ₄	1:1	239,12	Avelar et al. (2010)
Cacau	CO ₂	-	212,77	Ahmad et al. (2012)
Café	ZnCl ₂	1:1	188,70	Brum et al. (2008)
<i>Eucalyptus</i> sp.	K ₂ CO ₃	1:1	81,00	Couto et al. (2012)
<i>Eucalyptus</i> sp.	CO ₂	-	32,00	Couto et al. (2012)
Candeia	CO ₂	-	16,10	Borges et al. (2016)

m/m = proporção de material precursor usado (g) / agente ativante químico (g).

A literatura mostra que o valor de q_m em ensaios de equilíbrio de adsorção para alguns corantes por vários adsorventes pode variar de 16,10 a 276,40 mg g^{-1} . Em vista disso, pode-se afirmar que o CAscHP(2:1)v500b configurou-se como um extraordinário adsorvente para remoção de corantes em meio aquoso, que tem sido um problema ambiental ($q_m = 374,75 \text{ mg g}^{-1}$). Também, como já relatado, este excelente resultado está relacionado ao valor relativamente alto obtido na análise de S_{BET} (*vide* Tabela 21) que possui grande influência com o aumento de q_m .

A capacidade máxima de adsorção, q_m , obtida para o Fenol pelo CAscHP(2:1)v500b em comparação a outros adsorventes disponíveis na literatura são apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26. Capacidade máxima de adsorção (q_m) de Fenol por vários adsorventes.

Variáveis do processo			q_m (mg g^{-1})	Referência
Precursor	Ativante	m/m		
Bambu	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$	2:1	349,11	Este trabalho
Bambu	NaOH	1:1	239,65	Santana (2014)
Café	KOH	1:1	238,00	Laksaci et al. (2017)
Aguapé	ZnCl_2	2:1	163,70	Barbosa et al. (2014)
Rattan	KOH	1:1	149,25	Hameed e Rahman (2008)
Piaçava	H_3PO_4	1:1	147,37	Avelar et al. (2010)
Coco	H_2O	-	120,48	Zhang; Huo e Liu (2016)
Candeia	CO_2	-	98,20	Borges et al. (2016)
Banana	H_3PO_4	1:1	71,43	Ingole; Lataye e Dhorabe (2017)

m/m = proporção de material precursor usado (g) / agente ativante químico (g).

A literatura mostra que o valor de q_m em ensaios de equilíbrio de adsorção para o Fenol por vários adsorventes pode variar de 71,43 a 239,65 mg g^{-1} , configurando-se o CAscHP(2:1)v500b também como um excelente adsorvente para remoção de Fenol ($q_m = 349,11 \text{ mg g}^{-1}$).

Segundo Abbas, Kaddour e Trari (2014) as diferenças nos valores de adsorção obtidos estão relacionadas às propriedades de cada adsorvente estudado, como estrutura, grupos funcionais e porosidade. Além destas, Mezohegyi et al., (2012) cita outros numerosos fatores que incluem a interação entre o adsorvato (poluente) e adsorvente (carvão ativado), a química de superfície, as características da molécula do corante, pH da solução, temperatura e tempo de contato.

Ademais, a comparação entre o valor de q_m obtido pelo CAscHP(2:1)v500b com outros adsorventes mostra seu interesse econômico e industrial (ABBAS; KADDOUR; TRARI, 2014), principalmente quando levado em conta a quantidade de agente ativante químico usado na ativação por rota simultânea química e física direta que foi reduzido neste estudo pela metade (m/m = 2:1).

4.3.6 Eletroadsorção de Fenol pelo CAscHP(2:1)v500b

Este estudo foi realizado com o desígnio de potencializar ainda mais a capacidade de adsorção do Fenol sobre a estrutura do CAscHP(2:1)v500b, mediante potencial elétrico controlado, simulando diferentes condições de adsorção em uma célula eletroquímica do tipo filtro-prensa, na conformação não dividida e tempo de eletrólise de três horas, avaliando, portanto, o melhor eletrólito (base - NaOH, ácido - H_2SO_4 e sal - Na_2SO_4), a polaridade do eletrodo (catódica ou anódica) e

a intensidade da corrente aplicada (circuito aberto, 0,5 A e 1,0 A), conforme Figura 60. Isto posto, conforme os estudos de eletroadsorção à circuito aberto verificou-se que tanto os tratamentos com solução eletrolítica de H_2SO_4 (ácido) quanto de Na_2SO_4 (sal) apresentaram bom desempenho na adsorção do Fenol (Figura 61A), diferentemente do tratamento realizado em meio alcalino (eletrólito de $NaOH$) que suscitou em um bloqueio da adsorção pelo CAscHP(2:1)v500b ($pH_{PZC} = 2,39$). O tratamento com Na_2SO_4 obteve resultado superior e, portanto, foi usado nos testes sob correntes.

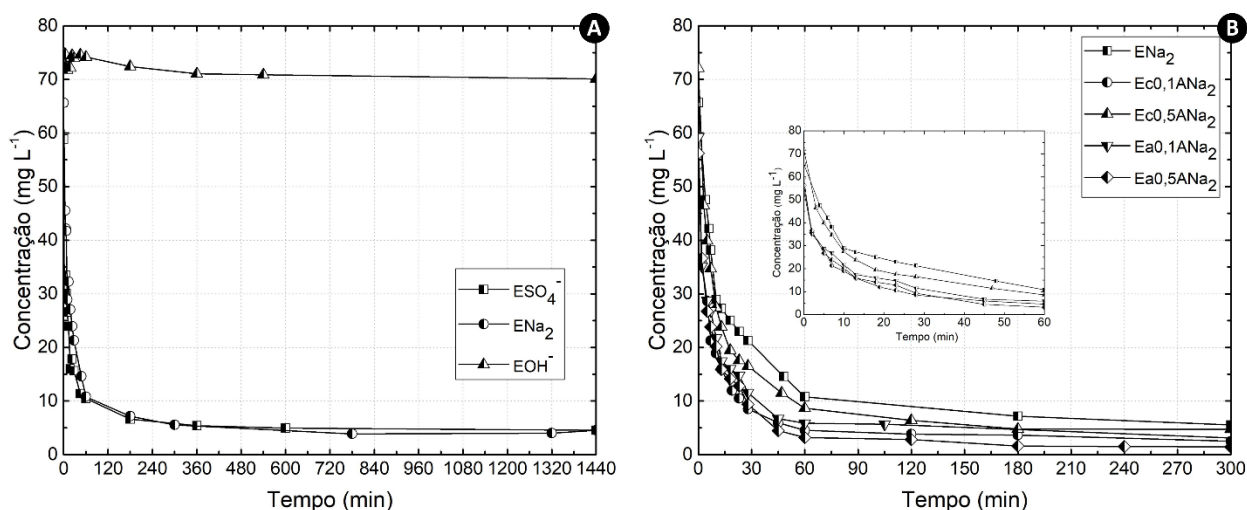


Figura 60. Tratamentos à circuito aberto com eletrólitos de $NaOH$, H_2SO_4 e Na_2SO_4 (A) e (B) tratamentos com eletrólito de Na_2SO_4 sob correntes constantes de 0,1 A e 0,5 A.

Todos os tratamentos, obtidos sob correntes constantes (0,1 A e 0,5 A), obtiveram um melhor desempenho de adsorção que o obtido apenas a circuito aberto, sem corrente (Figura 60B). O melhor tratamento obtido foi com polaridade do eletrodo anódica e intensidade de corrente de 0,5 A ($Ea0,5ANa_2$). Quando comparado os resultados obtidos sob corrente com os testes de cinética de adsorção de Fenol já realizados (*vide* Figura 57), verifica-se que a cinética de adsorção é melhorada com a presença do potencial aplicado (LÓPEZ-BERNABEU et al., 2016), de modo que, para o melhor tratamento empregado, $Ea0,5ANa_2$, em apenas 60 minutos, praticamente todo o Fenol já havia sido removido pelo CAscHP(2:1)v500b. Ademais, verifica-se que os resultados obtidos (sob corrente e à circuito aberto) são muito próximos, isso acontece pois o próprio CAscHP(2:1)v500b já possui uma excelente capacidade adsorptiva para o Fenol, não carecendo potencializar a adsorção.

4.3.7 Regeneração eletroquímica do CAscHP(2:1)v500b saturado com Fenol

Os métodos eletroquímicos são muito versáteis e permitem a regeneração do CA ao final de sua vida útil como também a transformação/eliminação do poluente dessorvido em compostos menos tóxicos em um só passo. Ademais, como já dito, pode potencializar o desempenho da adsorção, mediante potencial elétrico controlado, através do processo de eletroadsorção (UA, 2014).

Para os estudos de regeneração, as variáveis analisadas foram a polaridade do eletrodo (catódica ou anódica), a intensidade da corrente (circuito aberto, 0,5 A, 1,0 A e 2,0 A), a conformação da célula (não dividida e dividida) e o tempo de eletrólise (3 e 6 horas), conforme Figura 61. Denota-se do presente estudo que independente da polaridade do eletrodo (catódica ou anódica), o aumento da intensidade da corrente aplicada promove uma maior dessorção do Fenol presente

no CAscHP(2:1)v500b (Figuras 61A e 61B), tendo o tratamento catódico (Rc2,0AOH-) obtido maior eficiência nesse sentido (LÓPEZ-BERNABEU et al., 2016; BERENGUER et al., 2010a). Ademais, os tratamentos na conformação de células não divididas apresentaram melhores desempenho do que os tratamentos em células divididas (Figura 61C) e a troca da solução eletrolítica após 3 horas (Rc2,0AOH-/6h) possibilitou apenas um pequeno acréscimo na concentração de fenol.

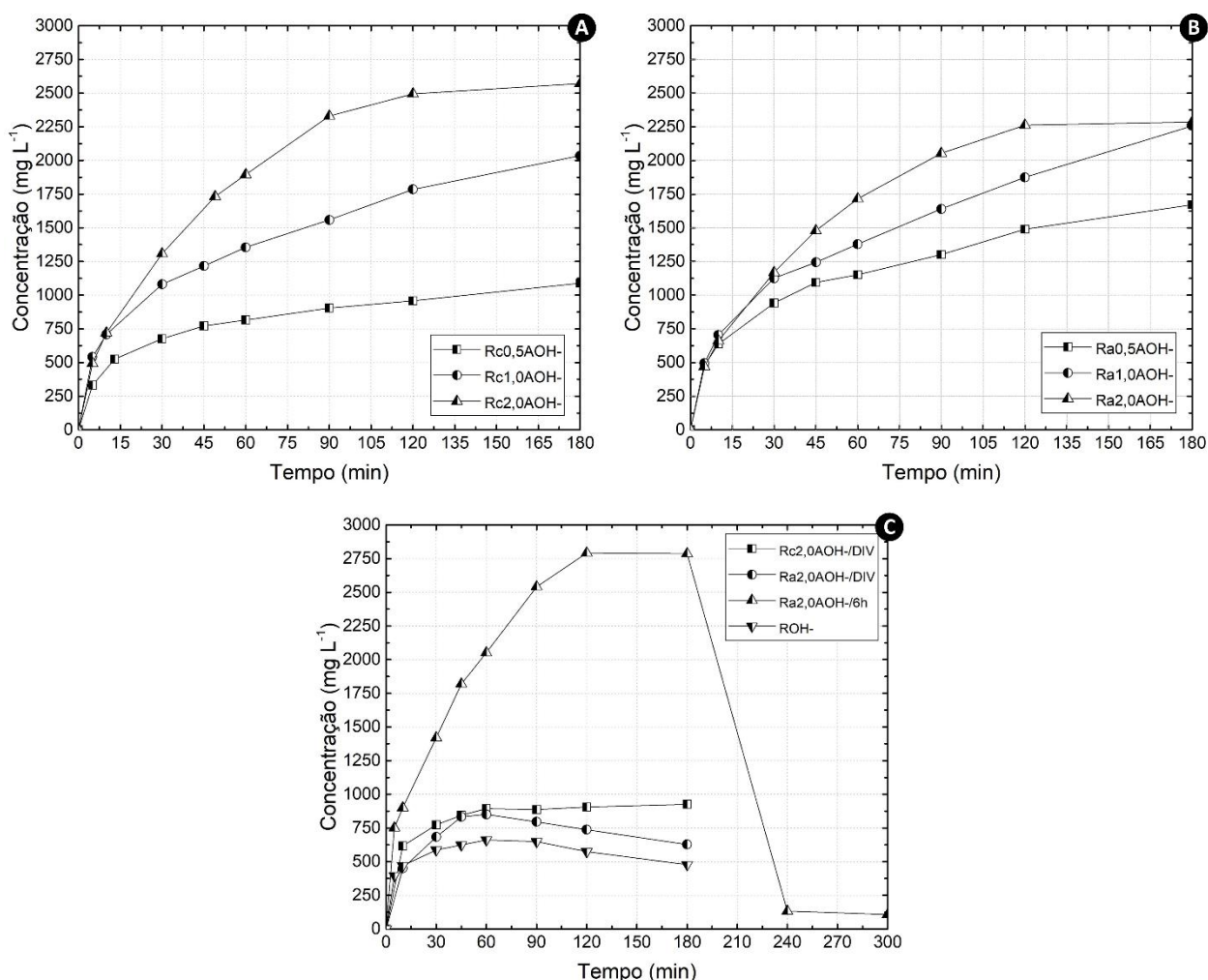


Figura 61. Regeneração eletroquímica catódica (A) e (B) anódica em célula não dividida com intensidade de correntes de 0,5; 1,0 e 2,0 A (eletrólito de NaOH); e (C) regeneração à circuito aberto, efeito da conformação da célula (dividida e não dividida) e tempo de eletrólise de 6 horas (com troca da solução eletrolítica após 3 horas).

É possível verificar, a partir da mudança de coloração da solução eletrolítica após os tratamentos em célula não dividida, o efeito da regeneração do fenol, sendo que na medida em que se aumenta a intensidade da corrente aplicada, obtêm-se uma coloração mais escura (Figura 62). Já ao analisar a coloração das soluções eletrolíticas antes e após os testes de regeneração em células divididas, foi possível verificar que o tratamento anódico (Ra2,0AOH-/DIV) é o responsável pela oxidação e transformação do fenol, mudando, portanto, a coloração da solução (Figura 63). Assim,

durante os experimentos de regeneração há um aumento das concentrações de fenolato e benzoquinona, que são tidos como os principais produtos da oxidação do fenol dessorvido (UA, 2014).

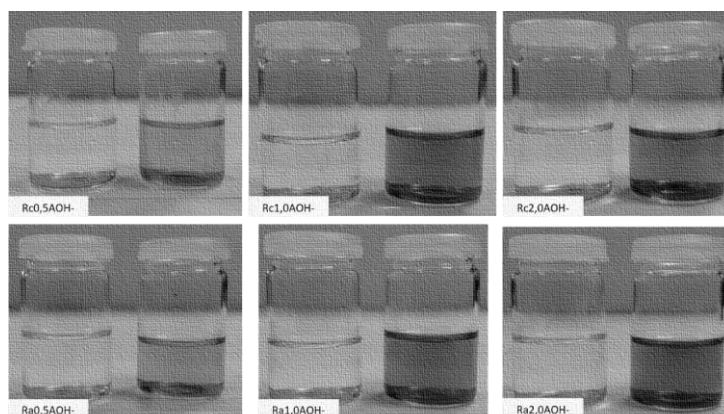


Figura 62. Soluções eletrolíticas antes e após tratamentos de regeneração eletroquímica (catódica e anódica), em célula não dividida, com intensidade de correntes de 0,5 à 2,0 A.

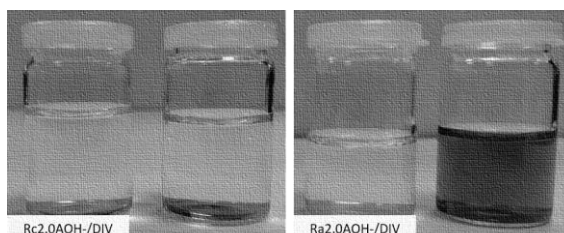


Figura 63. Soluções eletrolíticas antes e após tratamentos de regeneração eletroquímica (catódica e anódica), em célula dividida, com intensidade de corrente de 2,0 A.

Os valores da eficiência de regeneração eletroquímica, ER_{ELET} (%), variam de acordo com a conformação da célula, polaridade do eletrodo e a intensidade da corrente aplicada, sendo neste trabalho os maiores valores obtido para os tratamentos Rc2,0AOH⁻ e Rc2,0AOH⁻/6h (Tabela 27).

Tabela 27. Eficiência de regeneração eletroquímica, ER_{ELET} (%), para os tratamentos.

Tratamentos	ER_{ELET} (%)
Rc0,5AOH ⁻	69,42
Ra0,5AOH ⁻	65,45
Rc1,0AOH ⁻	67,29
Ra1,0AOH ⁻	67,88
Rc2,0AOH ⁻	81,70
Ra2,0AOH ⁻	74,49
Rc2,0AOH ⁻ /6h	85,59
Rc2,0AOH ⁻ /DIV	65,52
Ra2,0AOH ⁻ /DIV	64,08

5 CONCLUSÕES

Com efeito, por todo o exposto, denota-se do presente estudo as seguintes conclusões:

- ✓ A produção de carvão ativado com excelente qualidade foi demonstrada neste estudo, utilizando o bambu (*Bambusa vulgaris*), como material precursor, proveniente de plantios com dois anos de uma indústria de papel e celulose, que desponta como um recurso de baixo custo, renovável, com rápido crescimento e elevada produtividade.
- ✓ Os carvões ativados obtidos apresentaram resultados, na maioria das vezes, de produção, caracterizações e aplicações superiores aos resultados encontrados para os três CAs comerciais analisados (CAcomdin, CAcomvet e CAcomcarb) e para os CAs preparados a partir de endocarpo de coco (*Cocos nucifera*) e duas espécies de eucalipto (*Eucalyptus dunnii* e *Eucalyptus benthamii*); utilizados como comparativo de qualidade neste trabalho.
- ✓ Em geral, os CAs apresentaram excelentes propriedades texturais que variaram em função dos múltiplos fatores estudados tais como as diferentes rotas de ativação (física, química e simultânea direta), a natureza dos agentes ativantes ($ZnCl_2$, NaCl, H_3PO_4 , NaOH e H_2O), as variáveis do processo de ativação (proporção do ativante, temperatura de ativação, taxa de aquecimento, tempo de residência e atmosfera no reator), o processo de modificação química, o tipo de forno aplicado (semi-industrial e microondas) e os diferentes precursores estudados (*Bambusa vulgaris*, *Cocos nucifera*, *Eucalyptus dunnii* e *Eucalyptus benthamii*).
- ✓ Os materiais obtidos por rota simultânea (química e física) direta apresentaram as melhores propriedades texturais (CA_{sc}Zn(2:1)v500b e CA_{sc}HP(2:1)v500b), seguidos pelos obtidos por rota química (CA_{qc}Zn(2:1)500b, CA_{qc}HP(2:1)500b e CA_{qc}HP(1:1)500b) e pela rota física (CA_{fcv}800b e CA_{fcv}900b). Os CA_{sc}NO(10:1)v500b e CA_{sc}NC(2:1)v500b não obtiveram propriedades texturais competitivas, isto é, não obtiveram uma $S_{BET} > 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- ✓ Para os materiais obtidos por rota química, as variáveis tais como razão de impregnação e a natureza dos agentes ativantes resultaram em diferentes propriedades. Os materiais preparados com H_3PO_4 (CA_{qc}HP(2:1)500b) e $ZnCl_2$ (CA_{qc}Zn(2:1)500b) foram os que apresentaram melhores resultados, quando considerada a proporção de agente ativante utilizada (2:1), que reduz a quantidade de agente ativante pela metade, diminuindo também os custos. Já o CA_{qc}NC(2:1)500b (com NaCl) apresentou resultados próximos aos obtidos pelo CVb.
- ✓ Para os CAs modificados com HNO_3 (CA_{fcv}900bmd0,2HN e CA_{fcv}900bmd1,0HN) houve uma diminuição na área S_{BET} quando comparado ao CA_{fcv}900b inicial. Isso ocorreu, pois, a área superficial do CA_{fcv}900b antes livre foi impregnada com o ácido, modificando a superfície, resultando em outras características e afinidades adsorptivas específicas.
- ✓ A rota química utilizando forno microondas empregou uma temperatura menor para a ativação (300°C) que possibilitou um maior rendimento gravimétrico RG_{CA} . Os resultados atingidos foram iguais e em alguns casos superiores aos obtidos em forno semi-industrial. Estudos complementares devem ser realizados utilizando este método de ativação (com microondas), que demonstrou amplo potencial, uma vez que neste estudo os CAs obtidos em forno microondas foram caracterizados apenas quanto suas propriedades texturais.

- ✓ Classificando todos os CAs obtidos por classes S_{BET} , verificou-se que a maioria apresentou $S_{BET} > 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, apropriados para o processo de adsorção. Ainda, levando em consideração os resultados apresentados e características em geral obtidas para um bom adsorvente, tais como S_{BET} elevada, microporosidade significativa e processo otimizado, destacaram-se os CA_{AscHP(2:1)v500b}, CA_{AscZn(2:1)v500b}, CA_{AqcZn(2:1)500b}, CA_{AqcHP(2:1)500b} e CA_{Afcv900b}, que podem ser aplicados para remoção de inúmeros poluentes. Foi observado também uma distribuição V_P por faixas específicas conforme a classe S_{BET} obtida.
- ✓ Apresentou os materiais uma S_{BET} e q_m consideravelmente elevadas quando comparadas aos valores disponíveis na literatura que estão na faixa de 296,01 a 1896,00 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a S_{BET} e para a q_m na faixa de 16,10 a 276,40 mg g^{-1} (AM) e 71,43 a 239,65 mg g^{-1} (Fenol).
- ✓ A existência de feixes fibrovasculares, no bambu, resulta em uma rede bem desenvolvida de poros após a ativação que propiciou a produção de CAs de qualidade. Pela análise de MEV, revelou-se forma inequívoca a superfície porosa do material que é modificada consoante as variáveis do processo empregadas. Ademais, a presença de muitos poros de abertura permite a difusão mais rápida dos poluentes até as regiões mais internas dos CAs.
- ✓ Em geral, os CA_{AqcHP(2:1)500b} e CA_{AscHP(2:1)v500b} apresentaram uma boa porcentagem de remoção inicial dos poluentes, preenchendo os sítios ativos dos CAs pelos poluentes de forma rápida. A taxa de poluente removido torna-se gradativamente menor com o tempo, até que o sistema entre em equilíbrio (atingido em tempos diferentes), sendo que com 24 horas de reação os sistemas já se encontram em equilíbrio.
- ✓ O CA_{AqcHP(2:1)500b} apresentou excelente capacidade máxima de adsorção para o FRD (850,55 mg g^{-1}), MTZ (739,85 mg g^{-1}), FNL (370,98 mg g^{-1}), AM (272,35 mg g^{-1}), 2,4-D (267,13 mg g^{-1}) e Cr^{+6} (126,96 mg g^{-1}), sendo que o FRD, MTZ e FNL tiveram melhores ajustes ao modelo de Freundlich e já o AM, Cr^{+6} e 2,4-D ao modelo de Langmuir.
- ✓ Apresentou o CA_{AscHP(2:1)v500b} também excepcional capacidade máxima de adsorção para o FRD (868,98 mg g^{-1}), MTZ (756,47 mg g^{-1}), 2,4-D (274,70 mg g^{-1}), AM (374,75 mg g^{-1}) e FNL (349,115 mg g^{-1}), sendo que o FRD, MTZ e FNL tiveram melhores ajustes ao modelo de Freundlich e já o AM e 2,4-D ao modelo de Langmuir.
- ✓ A cinética de adsorção foi melhorada mediante potencial elétrico controlado obtido nos testes de eletroadsorção. Entretanto, o próprio CA_{AscHP(2:1)v500b} já possuía uma excelente capacidade adsorptiva para o Fenol, não carecendo potencializar a adsorção. Para os estudos de regeneração, revelou-se que independente da polaridade do eletrodo (catódica ou anódica), o aumento da intensidade da corrente aplicada promove uma maior dessorção do fenol, sendo o tratamento catódico a 2,0 A obtido uma ER_{ELET} (%) superior a 80%.
- ✓ Os resultados obtidos sugerem o emprego dos CAs obtidos como adsorventes em uma série de aplicações ambientais, sobretudo em corpos d'água contaminados por diferentes poluentes e em concentrações bem mais elevadas que os limites máximos consentidos pela legislação. Nesta senda, o *Bambusa vulgaris* foi um excelente precursor para a produção de CAs de qualidade, empregando várias rotas e melhorias no processo de ativação.
- ✓ Finalmente, pesquisas complementares devem ser realizadas para aperfeiçoar, ainda mais, a qualidade dos CAs produzidos. Assim como estudos da viabilidade técnica-econômica dos CA_{AqcHP(2:1)500b} e CA_{AscHP(2:1)v500b} serem desenvolvidos visando a sua implementação e obtenção de máximo desempenho pela indústria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, M.; KADDOUR, S.; TRARI, M. Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Korea, v. 20, p. 745 - 751, 2014.

ADIB, F.; BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. Effect of Surface Characteristics of Wood-Based Activated Carbons on Adsorption of Hydrogen Sulfide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 214, n. 2, p. 407-415, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA); UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ (UFPR). **Seminário de mercado de agrotóxico e regulação**. Brasília, 2012.

AHMAD, F. et al. Cocoa (*Theobroma cacao*) shell-based activated carbon by CO₂ activation in removing of Cationic dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies. **Chemical engineering research and design**, v. 90, n. 10, p. 1480-1490, 2012.

AHMARUZZAMAN, Md. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 143, n. 1-2, p. 48-67, 2008.

ALBUQUERQUE, A. F. et al. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. **Environmental Science-Processes & Impacts**, v. 18, n. 7, p. 779-787, 2016.

ALBUQUERQUE, E. R.; SILVA NETO, E. B.; GUTIÉRREZ-CÉSPEDES, G. M. Viabilidade do emprego do resíduo industrial lama de cal como uma alternativa para a produção do bambu da espécie *Bambusa vulgaris* Schrad. In: SEMINÁRIO NACIONAL DO BAMBU: CONSOLIDAÇÃO DA REDE BRASILEIRA DO BAMBU, 2., 2010, Rio Branco. **Anais...** Rio Branco: [s. n.], 2010. 314 p.

AL-GHOUTI, M. A. et al. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, v. 69, n. 3, p. 229-238, 2003.

ALI, I.; GUPTA, V. K. Advances in water treatment by adsorption technology. **Nature protocols**, v. 1, n. 6, p. 2661-2667, 2006.

ALVES, I. C. N. et al. Caracterização tecnológica da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de celulose Kraft. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 1, p. 167-174, 2011.

ARENA, N.; LEE, J.; CLIFT, R. Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 125, p. 68-77, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **EB 2133**: carvão ativado pulverizado - especificação. Rio de Janeiro, 1991. 4p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: Carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1986a. 5p.

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

BAIN, E. J. et al. Electrosorption/electrodesorption of arsenic on a granular activated carbon in the presence of other heavy metals. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 6, p. 3415-3421, 2010.

BANERJEE, S; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1629-S1638, 2017.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. New York: CRC press, 2005. 470p.

BARBOSA, C. S. et al. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BAUTISTA-TOLEDO, I. et al. Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 16, p. 6246-6250, 2005.

BAUTISTA-TOLEDO, M. I. et al. Cooperative adsorption of bisphenol-a and chromium (III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. **Carbon**, v. 73, p. 338-350, 2014.

BEKER, U. et al. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 2, p. 235-240, 2010.

BERALUS, M. et al. Electroadsorption of arsenic from natural water in granular activated carbon. **Frontiers in Materials**, v. 1, p. 28, 2014.

BERENGUER, R. et al. Electrochemical regeneration and porosity recovery of phenol-saturated granular activated carbon in an alkaline medium. **Carbon**, v. 48, n. 10, p. 2734-2745, 2010a.

BEZERRA, A. F. **Carvão ativado de endocarpo de coco da baía produzido em forno micro-ondas**. 2012. 53p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) –Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

BHATNAGAR, A. et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499-511, 2013.

BIDMANOVA, S. et al. Fluorescence-based biosensor for monitoring of environmental pollutants: From concept to field application. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 84, p. 97-105, 2016.

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

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

BRAME, J.; GRIGGS, C. **Surface Area Analysis Using the Brunauer- Emmett-Teller (BET) Method**: Scientific Operating Procedure Series : SOP-C. Washington, DC: ERDC/EL SR-16-3, 2016. 20 p.

BRASIL. Ministério da Saúde, **Portaria n° 2914** de 12 de dezembro de 2011 - Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2011.

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

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, n. 1, p. 259-267, 2006.

BURAKOV, A. E. et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 148, p. 702-712, 2018.

BYAMBA-OCHIR, N. et al. Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation. **Applied Surface Science**, v. 379, p. 331-337, 2016.

CARMEN, Z.; DANIELA, S. Textile organic dyes—characteristics, polluting effects and separation/ elimination procedures from industrial effluents—a critical overview. In: PUZYN, T.; MOSTRAG-SZLICHTYNG, A. **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update**. Croatia: InTech, 2012. p. 55-81.

CARVAJAL-BERNAL, A.M. et al. Adsorption of phenol and 2,4-dinitrophenol on activated carbons with surface modifications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 209, p. 150-156, 2015.

CESKAA - MARKET RESEARCH REPORTS. **Global Activated Carbon Market: 2016-2021**. Madison, EUA: [s. n.], 2016. Disponível em <<http://www.ceskaa.com/>> Acesso em: 10 abril 2017.

CHESAPEAKE BAY PROGRAM, 2014. Disponível em: <<http://www.chesapeakebay.net/>>. Acesso em: 03 outubro 2014.

CHESAPEAKE BAY FOUNDATION, 2014. Disponível em: <<http://www.cbf.org/>>. Acesso em: 03 outubro 2014.

CHOWDHURY, S. et al. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. **Science of The Total Environment**, v. 569, p. 476-488, 2016.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução N° 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, n. 53, Brasília, 18 de mar. p. 58-63, 2005.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução N° 430 de 13 de maio de 2011 - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial da União**, n. 92, Brasília, 16 de mai. p. 89, 2011.

COSTA, C. et al. Electrochemical oxidation of synthetic tannery wastewater in chloride-free aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1, p. 429-435, 2010.

COSTA JUNIOR, S. S. **Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco da baía (*Cocos nucifera*) aplicado no tratamento de efluente têxtil**. 2014. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

COSTA, T. M. S. **Estudo da viabilidade técnica do emprego do bambu da espécie *Bambusa vulgaris* Schard., como carvão vegetal**. 2004. 62 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

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

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S. Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. **Water Research**, v. 32, n. 34, p. 1169-1177, 1998.

DAOUD, W.; EBADI, T.; FAHIMIFAR, A. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using micro zero-valent iron supported by bentonite layer. **Water Science & Technology**, v. 71, n. 5, p. 667-674, 2015.

DEHDASHTI, A. et al. Application of microwave irradiation for the treatment of adsorbed volatile organic compounds on granular activated carbon. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 8, n. 1, p. 85-94, 2011.

DELCOUR, L.; SPANOGHE, P.; UYTENDAELE, M. Literature review: Impact of climate change on pesticide use. **Food Research International**, v. 68, p. 7-15, 2015.

DENG, S. et al. Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 282, p. 150-157, 2015.

DIAS, J. M. et al. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 833-846, 2007.

DOTTO, G. L. et al.. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 7, p. 1193 - 1199, 2011.

EGEA, R. C.; VIRTUS, I. B.; LUJÁN, A. M. G. **Análisis de la Porosidad, Superficie Específica y Estudio Mineralógico**. Madri: Laboratorio Caracterización Petrofísica, Departamento de Medio Ambiente, 2011. 294 p.

EL-HENDAWY, A. N. A. et al. Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 272-278, 2008.

ERDEM, M. et al. Preparation and Characterization of a Novel Activated Carbon from Vine Shoots by ZnCl₂. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 7, p. 1-14, 2016.

FAO – AQUASTAT. **AQUASTAT Main Database, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)**. 2015. Disponível em: <<http://www.fao.org/nr/water/aquastat/maps/index.stm>>. Acesso em: 19 outubro 2016.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Global Forest Resources Assessment 2015: Desk reference**. Rome: [s. n.], 2015. 243 p. Disponível em: <<http://www.fao.org/forest-resources-assessment/en/>>. Acesso em: 08 setembro 2015.

FEBRIANTO, F. et al. Properties of oriented strand board made from Betung bamboo (*Dendrocalamus asper* (Schultes.f) Backer ex Heyne). **Wood Science and Technology**, New York, v. 46, p. 53–62, 2010

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. 92p. Tese de Doutorado (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008

FENOLL, J. et al. Assessment of agro-industrial and composted organic wastes for reducing the potential leaching of triazine herbicide residues through the soil. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 124-132, 2014.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2-3, p. 552-559, 2009.

GARG, V. K. et al. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. **Biore-source Technology**, v. 89, n. 2, p. 121-124, 2003.

GRAEL, A. S. 2017. **Despoluição das Baías de Guanabara e Chesapeake: uma comparação das experiências, reflexões e algumas lições**. Disponível em: <<http://axelgrael.blogspot.com.br/2015/02/despoluicao-das-baias-de-guanabara-e.html>>. Acesso em: 10 abril 2017.

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

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

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

GUPTA, V. K. et al. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 10, p. 783-842, 2009.

HAMADACHE, M. et al. Artificial neural network-based equation to predict the toxicity of herbicides on rats. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 154, p. 7-15, 2016.

HAMEED, B. H. et al. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 141, p. 819 - 825, 2007.

HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and subsequent gasification with CO_2 . **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 157, p. 344 - 351, 2008.

HAMEED, B. H.; RAHMAN, A. A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2, p. 576-581, 2008.

HASSLER, J. W. **Activated Carbon**. 2ed. Nova York: Chemical Publishing Company, 1963. 397p.

HAYASHI, J. et al. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 . **Carbon**, v. 40, n. 13, p. 2381-2386, 2002.

HELENA, R.; PENNA, F., 2016. **De que água é feito este Rio? Uma história muito além de sofás boiando, falta de saneamento básico e promessas olímpicas não cumpridas**. Disponível em: <<http://app.globoesporte.globo.com/olimpiadas/baia-de-guanabara/>>. Acesso em: 10 abril 2017.

HIDALGO LOPEZ, O. **Bamboo-The gift of the gods**. Bogotá: O. H. Lopez, 2003. 553 p.

HIGH LEVEL PANEL OF EXPERTS (HLPE). **Contribución del agua a la seguridad alimentaria y la nutrición. Un informe del Grupo de alto nivel de expertos en seguridad alimentaria y nutrición del Comité de Seguridad Alimentaria Mundial**. Roma: [s. n], 2015. 155p.

HUANG, P. H. et al. Adsorption of carbon dioxide onto activated carbon prepared from coconut shells. **Journal of Chemistry**, v. 2015, 2015.

HÚMPOLA, P. et al. Activated carbons obtained from agro-industrial waste: textural analysis and adsorption environmental pollutants. **Adsorption**, v. 22, p. 23-31, 2016.

IGENDESIGN, 2017. **'Flow' public light for the Third World by IgenDesgin**. Disponível em:< <https://igendesign.files.wordpress.com>> Acesso em: 18 novembro 2017.

IHO, A.; RIBAUDO, M.; HYYTIÄINEN, K. Water protection in the Baltic Sea and the Chesapeake Bay: Institutions, policies and efficiency. **Marine Pollution Bulletin**, v. 93, n. 1-2, p. 81–93, 2015.

INTERNATIONAL NETWORK FOR BAMBOO AND RATTAN (INBAR), 2016. **Bamboo: a renewable source of energy for remote communities**. Disponível em: <<http://www.inbar.int/home>> Acesso em: 10 abril 2017.

INGOLE, R. S.; LATAYE, D. H.; DHORABE, P. T. Adsorption of phenol onto banana peels activated carbon. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 21, n. 1, p. 100-110, 2017.

INSTITUTO BAÍA DE GUANABARA, 2017. **A Baía de Guanabara**. Disponível em:<<http://baiadeguanabara.org.br/site/>>. Acesso em: 18 abril 2017.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, 2007.

ISLAM, M. A. et al. Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. **Journal of environmental management**, v. 203, p. 237-244, 2017a.

ISLAM, M. A. et al. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Laccosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 138, p. 279-285, 2017b.

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

JESUS, A. A. **Produção de carvões ativados a partir de desperdícios de café para remoção de poluentes**. 2014. 108p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Évora, Évora, 2014.

JIA, Y. F.; XIAO, B.; THOMAS, K. M. Adsorption of Metal Ions on Nitrogen Surface Functional Groups in Activated Carbons. **Langmuir**, v. 18, n. 2, p. 470-478, 2002.

JURADO, A. et al. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. **Science of the Total Environment**, v.440, p.82-94, 2012.

KLEINLEIN, W. A. et al. Caracterização energética de bambu. In: SEMINÁRIO NACIONAL DO BAMBU: CONSOLIDAÇÃO DA REDE BRASILEIRA DO BAMBU, 2., 2010, Rio Branco. **Anais...** Rio Branco: [s. n.], 2010. 314 p.

LAKSACI, H. et al. Valorization of coffee grounds into activated carbon using physic-chemical activation by KOH/CO₂. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 5061-5066, 2017.

LAZARUS, R. S. et al. Decadal re-evaluation of contaminant exposure and productivity of ospreys (*Pandion haliaetus*) nesting in Chesapeake Bay Regions of Concern. **Environmental Pollution**, v. 205, p. 278-290, 2015.

LABORATÓRIO DE CARVÃO ATIVADO (LCA/UFPB), 2018. **Equipamentos**. Disponível em: < <http://lcalaboratorio.wixsite.com/ufpb> > Acesso em: 01 janeiro 2018.

LI, S. et al. Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 243, p. 291-300, 2017.

LIMA, A. C. A. et al. Caracterização de Materiais Adsorventes. In. NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014. Cap. 08, p. 191-221.

LINHARES, F. A. et al. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 74 - 79, 2016.

LIU, Y. et al. Preparation of activated carbon from willow leaves and evaluation in electric double-layer capacitors. **Materials Letters**, v. 176, p. 60-63, 2016.

LÓPEZ-BERNABEU, S. et al. Enhanced removal of 8-quinolinecarboxylic acid in an activated carbon cloth by electroadsorption in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 144, p. 982-988, 2016.

MANAHAN, S. **Química ambiental**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. 944p.

MARCZEWSKI, A. W. et al. Adsorption equilibrium and kinetics of selected phenoxyacid pesticides on activated carbon: effect of temperature. **Adsorption**, v. 22, n. 4-6, p. 777-790, 2016

MARINHO, N. P. et al. Análise química do bambu-gigante (*Dendrocalamus giganteus* Wall. ex Munro) em diferentes idades. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 22, n. 2, p. 413-418, abr./jun. 2012.

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

MELO, D. Q. et al. Equilíbrio de Adsorção. In. NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014. Cap. 02, p. 23-48.

MEZOHEGYI, G. et al. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 148-164, 2012

MOLINA-SABIO, M.; RODRIGREZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1-3, p. 15-25, 2004.

MONTES-MORÁN, M. A. et al. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. **Carbon**, v. 42, p. 1219-1225, 2004.

MORADI, F.; GANJI, M. D.; SARRAFI, Y. Remediation of phenol-contaminated water by pristine and functionalized SWCNTs: Ab initio van der Waals DFT investigation. **Diamond and Related Materials**, v. 82, p. 7-18, 2018.

MORAIS, R. M. **Produção de carvões ativados preparados a partir de diferentes materiais precursores**. 2017. 39 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

NAIR, V.; VINU, R. Peroxide-assisted microwave activation of pyrolysis char for adsorption of dyes from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 511-519, 2016.

NATIONAL GEOGRAPHIC, 2015. **Chesapeake Bay Map Gallery**. Disponível em: <http://education.nationalgeographic.com/education/maps/chesapeake-bay/?ar_a=1>. Acesso em: 13 agosto 2015.

NJOKU, V. O. et al. Microwave-assisted preparation of pumpkin seed hull activated carbon and its application for the adsorptive removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 215, p. 383-388, 2013.

NJOKU, V. O. et al. Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 172-180, 2014.

NOBRE, J. R.C. et al. Produção de carvão ativado de resíduos madeireiro da região Amazônica. **Scientia Forestalis**, v. 43, p.895-906, 2015.

OHMAE, Y.; NAKANO, T. Water adsorption properties of bamboo in the longitudinal direction. **Wood Science and Technology**, New York, v. 43, p. 415–422, 2008.

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

OSORIO, L. et al. Morphological aspects and mechanical properties of single bamboo fibers and flexural characterization of bamboo/epoxy composites. **Journal of Reinforced Plastic and Composites**, v. 30, n. 5, p. 396-408, 2011.

OSTAPIV, F. **Análise e melhoria do processo produtivo de tábuas de bambu (*Phyllostachys pubescens*) com foco em pisos**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

OZDEMIR, I. et al. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 200-206, 2014.

PAOLISSO, M. et al. Environmental Models and Public Stakeholders in the Chesapeake Bay Watershed. **Estuaries and Coasts**, v. 38, p. 97-113, 2015.

PEREIRA, E. et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

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

PEREIRA, M. A. R.; BERALDO, A. L. **Bambu de corpo e alma**. Bauru: Canal 6, 2008.

PEZOTI, O. et al. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 20, n. 6, p. 4401-4407, 2014.

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

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial electrochemistry**. [S.l]: Springer, 1990.

PRASAD, B. E.; PANDEY, K. K. Microwave drying of bamboo. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, p. 353–355, 2010.

RAMOS, P. H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

RAULINO, G. S. C. et al. Metodologia Experimental. In. NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014. Cap. 06, p. 115-122.

REDE BRASILEIRA DO BAMBU (RBB), 2014. Disponível em: <<http://www.redebrasileirado-bambu.com.br>>. Acesso em: 12 novembro 2014.

REDDY, P. V. L.; KIM, K. H. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v.285, p.325-335, 2015.

RENU, M. A. et al. Removal of heavy metals from wastewater using modified agricultural adsorbents. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 9, p. 10534-10538, 2017.

RIBEIRO, A. S. **Carvão de bambu como fonte energética e outras aplicações**. Maceió: Instituto do bambu, 2005.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369 - 1374, 2012.

ROMERO-ANAYA, A. J. et al. Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes. **Carbon**, v. 68, p. 296-307, 2014.

SALES, D.C.S. et al. Formulation of activated carbons and evaluation of methane storage by compression and adsorption. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, p. 777-784, 2012.

SANTANA, G. M. **Resíduos de bambu (*Bambusa vulgaris* Schard.) para produção de carvão ativado**. 2014. 72f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

SANTANA, G. M. et al. Development of activated carbon from bamboo (*Bambusa vulgaris*) for pesticide removal from aqueous solutions. **Cerne**, v. 23, n. 1, p. 123-132, 2017.

SANTOS, R. C. et al. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsidio para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, v. 18, n. 1, p. 143-151, 2012.

SARIN, V.; PANT, K. K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 1, p. 15-20, 2006.

SAUCIER, C. et al. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p. 18-27, 2015.

SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS (SBRT). **Dossiê técnico: bambu**. Curitiba: Instituto de Tecnologia do Paraná, 2007.

SCURLOCK, J. M. O.; DAYTON, D. C.; HAMES, B. Bamboo: an overlooked biomass resource? **Biomass & Bioenergy**, v. 19, n. 4, p. 229-244, 2000.

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

SHAW, K. S. et al. Recreational swimmers' exposure to *Vibrio vulnificus* and *Vibrio parahaemolyticus* in the Chesapeake Bay, Maryland, USA. **Environment International**, v. 74, p. 99-105, 2015.

SHAMSUDDIN, M. S.; YUSOFF, N. R. N.; SULAIMAN, M. A. Synthesis and characterization of activated carbon produced from Kenaf core fiber using H₃PO₄ activation. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 558-565, 2016.

SKAAR, C. **Wood-water relations**. Berlin: Springer-Verlag, 1988. 283p.

SILVA L. V. et al. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. **Journal of environmental management**, v. 155, p. 67-76, 2015.

SILVA, R. M. C. O bambu no Brasil e no mundo. In: ENCONTRO DA ESCOLA DE AGRONOMIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS, 2006, 1., 2006, Goiânia. **Anais...Goiânia**: Universidade Federal de Goiás, 2006. 45 p.

SILVA, T. et al. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: remoção de fenol utilizando adsorbente preparado a partir de casca de amendoim. **Matéria**, v. 23, n. 1, 2018.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors. **Philosophical Transactions of the Royal Society A -Mathematical Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1923, p. 3457–3467, 2010.

SINGH, C. K. et al. Studies on the removal of Pb (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 221-228, 2008.

SUBA, V.; RATHIKA, G. Novel Adsorbents for the Removal of Dyes and Metals from Aqueous Solution-A Review. **Journal of Advanced Physics**, v. 5, n. 4, p. 277-294, 2016.

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

SUHAS. et al. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066-1076, 2016.

TABTI, Z. **Electroadsorción de plomo sobre carbones activados en diferentes conformaciones: modificación de la química superficial por métodos electroquímicos**. 2014. 198p. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) – Universidade de Alicante, Alicante, ES, 2014.

TALBERTH, J. et al. Pay for Performance: Optimizing public investments in agricultural best management practices in the Chesapeake Bay Watershed. **Ecological Economics**, v. 118, p. 252–261, 2015.

THUBSUANG, U. et al. Tuning pore characteristics of porous carbon monoliths prepared from rubber wood waste treated with H₃PO₄ or NaOH and their potential as supercapacitor electrode materials. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 11, p. 6837-6855, 2017.

TIBURTINO, R. F. et al. Tratamento Preservativo de Duas Espécies de Bambu por Imersão Prolongada e Boucherie Modificado. **Floresta e Ambiente**, v. 22, n. 1, p. 124-133, 2015.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH (TMR), 2016. **Activated Carbon Market**. Disponível em: < <http://www.transparencymarketresearch.com>> Acesso em: 18 maio 2016.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and in-consistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A **critical review**. **Water Research**, 2017.

TRATA BRASIL, 2017. **Benefícios do saneamento na Baía de Guanabara**. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/beneficios-do-saneamento-na-baia-de-guanabara>>. Acesso em: 18 abril 2016.

UA. Universidad de Alicante (San Vicente del Raspeig, Alicante/ES). E. Morallón Núñez, D. Cazorla Amorós, J.P. Marco Lózar, R. Berenguer Betrián, C. Quijada Tomás. **Métodos electroquímicos de adsorción de contaminantes y regeneración en materiales porosos**. ES nº P201201256, 19 dez. 2012, 01 ago. 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Health Effects Support Document for Metribuzin**. Washington DC, 2003.

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

VIDAL, C. B. et al. Princípios Básicos. In. NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014a. Cap. 01, p. 13-21.

VIDAL, C. B. et al. Cinética de Adsorção. In. NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014b. Cap. 03, p. 51-65.

VILELLA, P. C. et al. Preparation of biomass-based activated carbons and their evaluation for biogas upgrading purposes. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 134-140, 2017.

WANG, F. Y.; WANG, H.; MA, J. W. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent-Bamboo charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 300-306, 2010.

WERNERT, V.; DENOYEL, R. Adsorption of styrene sulfonate from aqueous solution onto carbon fibers and mesoporous carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 222, p. 247-255, 2016.

WORLD WATER DEVELOPMENT REPORT (WWDR). **Relatório Mundial sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2015: Água para um Mundo Sustentável**. Paris, 2015.

WORLD WATER DEVELOPMENT REPORT (WWDR). **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2016: Água e Emprego**. Paris, 2016.

WORLD WATER DEVELOPMENT REPORT 4 (WWDR4). **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 4: O manejo dos recursos hídricos em condições de incerteza e risco**. Paris, 2012.

YENER, J.; KOPAC, T.; DOGU, G.; DOGU, T. Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solution with clinoptilolite and amberlite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, n. 2, p. 255-264, 2006.

YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 3, p. 403-415, 2007.

YU, Y. et al. Surface functionalization of bamboo with nanostructured ZnO. **Wood Science and Technology**, New York, v. 46, p. 781-790, 2012.

ZHANG, D; HUO, P.; LIU, W. Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 4, p. 446-452, 2016.

ZHANG, Y. J. et al. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. **Applied Surface Science**, v. 315, p. 279-286, 2014.

ZHOU, G. M. et al. Review of Carbon Fixation in Bamboo Forests in China. **Botanical Review**, v. 77, n. 3, p. 262-270, 2011.