



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
CENTRO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO
SOCIOAMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

**CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS OBTIDOS A
PARTIR DA CASCA DO CUPUAÇU E DO CAROÇO DO PEQUI E
AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE
METILENO EM MEIO AQUOSO**

Poliana dos Santos Dias

ITAPETINGA
2013

POLIANA DOS SANTOS DIAS

**CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS OBTIDOS A
PARTIR DA CASCA DO CUPUAÇU E DO CAROÇO DO PEQUIE
AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE
METILENO EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada à banca de qualificação como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Itapetinga, BA. Área de Concentração em Meio Ambiente e Desenvolvimento.

Orientador: Prof. Dr. Genebaldo Sales Nunes

ITAPETINGA
2013

662.62 Dias, Poliana Dos Santos
D534d

Caracterização dos carvões ativados obtidos a partir da casca do cupuaçu e do caroço do pequi e avaliação do processo de adsorção de azul de metileno em meio aquoso/ Poliana Dos Santos Dias - Itapetinga: UESB, 2013. 110p.

Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB – Campus de Itapetinga. Sob a orientação da Prof. D.Sc. Genebaldo Sales Nunes

1. Carvão ativado. 2. Biomassa - Adsorção de azul de metileno - Meio aquoso - Carvão. 3. Biomassa - Resíduos – Cupuaçu - Pequi. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. II. Nunes, Genebaldo Sales. III. Título.

CDD(21): 662.62

Catálogo na fonte:

Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535
Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemática para Desdobramento por Assunto:

1. Carvão ativado.
2. Biomassa - Adsorção de azul de metileno - Meio aquoso - Carvão.
3. Biomassa - Resíduos – Cupuaçu - Pequi.

POLIANA DOS SANTOS DIAS

**CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS OBTIDOS A
PARTIR DA CASCA DO CUPUAÇÚ E DO CAROÇO DO PEQUIE
AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE
METILENO EM MEIO AQUOSO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Itapetinga, BA. Área de Concentração em Meio Ambiente e Desenvolvimento, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Aprovada em: 27 / 03/ 2013.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Genebaldo Sales Nunes - UESB
Orientador

Profa. Dra. Renata Ferreira Bonomo - UESB

Profa. Dra. Sulene A. Araújo - UESB

Aos meus pais Everaldo e Cleide
responsáveis pela formação do meu caráter
e ensinaram os melhores valores que já
aprendi, me formando para vida,

dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus fonte de toda a sabedoria, fortaleza e direcionamento.

A Mateus meu noivo e companheiro de todos os dias e todas as horas pelo amor, incentivo dedicação e muita paciência.

Ao professor Dr. Genebaldo pela orientação, confiança e incentivo durante todo este período.

Aos meus irmãos Fabrício, Patrícia e Gabriel e a todos os meus amigos pela ajuda e amizade verdadeira em especial a Rose, Amisson, Washington, Celeste, Fernando(s) Mota e Azevedo e Geane.

A todos os professores do Programa de Pós graduação em Ciências Ambientais (PPGCA).

Ao Centro de Pesquisa em Química (Cepeq) e ao Instituto de Química da USP (IQ-USP).

A Fundação de Amparo a Pesquisa da Bahia (FAPESB) pelo apoio financeiro ao projeto.

A Capes pela Bolsa concedida.

Enfim, a todos que de alguma forma deixaram a sua marca contribuindo com este trabalho.

Muito Obrigada!

**“TUDO CONCORRE PARA O BEM
DAQUELES QUE AMAM A DEUS”
(Romanos, cap. 8, vers 26 à 28)**

RESUMO

DIAS, P. dos S. **Caracterização dos carvões ativados obtidos a partir da casca do cupuaçu e do caroço do pequi e avaliação do processo de adsorção de azul de metileno em meio aquoso.** Itapetinga-BA: UESB, 2013. p.103 (Dissertação – Mestrado em Ciências Ambientais e desenvolvimento).*

O carvão ativado (CA) devido à sua elevada área superficial e porosidade é usualmente utilizado em processos de adsorção na remoção de corantes em meio aquoso, sendo assim, este estudo avalia a capacidade adsorptiva dos CA produzidos a partir da Casca do cupuaçu (CAC) e dos caroços do pequi (CAP), ativados quimicamente com carbonato de potássio (K_2CO_3) na remoção de azul de metileno em meio aquoso. Para este fim foram realizados testes cinéticos e termodinâmicos de equilíbrio utilizando isotermas de adsorção com ajuste dos modelos linearizados de Langmuir, que melhor se ajustou para o CAP e Freundlich que melhor se ajustou ao CAC, verificando a influência dos parâmetros físicos e químicos no processo de adsorção. Ambos os carvões foram preparados com uma razão impregnação 1:2 e carbonizados em mufla a 600°C com tempo de residência de 2 horas. Os carvões foram caracterizados quanto ao melhor pH de adsorção e suspensão, PCZ, área superficial específica, volume de poros, FTIR, difração de raios-x e características ácido-base. O CAC apresentou teor de água de 3,01% e cinzas de 2,50%, o CAP apresentou valores baixos de teor de água 1,36% e elevado para cinzas 24,61%. Os resultados obtidos demonstraram uma melhor temperatura de adsorção de 20 °C para ambos os carvões. A capacidade máxima de adsorção para o CAC foi de 129,87 mg.g⁻¹ e para o CAP foi de 294,12 mg.g⁻¹. Os parâmetros termodinâmicos demonstram espontaneidade no processo de adsorção do corante AM para os dois carvões estudados com R_L entre 0-1 indicando que o processo ocorreu de forma favorável com natureza de adsorção exotérmica para o CAC e endotérmica para o CAP, pode-se afirmar então que para o CAC o processo é entálpicamente dirigido e para o CAP é entropicamente dirigido. Os resultados apresentados neste trabalho foram favoráveis quanto à utilização do CAC e do CAP como adsorventes na remoção de corante em meio aquoso, contribuindo com a redução dos impactos ambientais negativos.

PALAVRAS-CHAVE: Carvão ativado, azul de metileno, resíduo de biomassa.

* Orientador: Genebaldo Sales Nunes, DSc, UESB

ABSTRACT

DIAS , P. of S. **Characterization of activated carbons obtained from the bark of the cupuaçu and lump Pequi and evaluation of the adsorption process of methylene blue in aqueous medium.** Itapetinga-BA: UESB, 2013. p.103 (Dissertation – Master's degree in Environmental Sciences, Concentration area: Environment and Development).*

The activated carbon (AC) due to their high surface area and porosity are commonly used in adsorption processes for removal of dyes in aqueous media, therefore, this study evaluates the adsorptive capacity of AC produced from the bark of cupuaçu (CAC) and seeds of pequi (CAP), chemically activated with potassium carbonate (K_2CO_3) in the removal of methylene blue in an aqueous medium. To this proposal tests were performed for kinetic and thermodynamic equilibrium using adsorption isotherms and linearized adjusted models, where Langmuir model was best fitted to CAP and Freundlich model that was better adjusted to CAC, checking the influence of physical and chemical parameters in the adsorption process. Both carbons were prepared with a 1:2 ratio impregnation and carbonized in an oven at $600\text{ }^\circ\text{C}$ with residence time of 2 hours. The CAC showed moisture content of 3.01% and 2.50% of ashes, the CAP presented low values of moisture (1.36%) and high ash content of 24.61%. The coals were analyzed for pH adsorption and better suspension pH, PCZ, specific surface area, pore volume, FTIR, X-ray diffraction and acid-base characteristics. The results showed a better adsorption temperature of $20\text{ }^\circ\text{C}$ for both coals. The maximum adsorption capacity for CAC was $129.87\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and the CAP was $294.12\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Thermodynamic parameters demonstrate spontaneity of adsorption of the AM for both coals studied, with R_L ranging between 0-1, indicating that the process was favorable, with exothermic nature of adsorption for CAC and endothermic for CAP. The results presented in this study were favorable to the use of CAC and CAP as adsorbents for the removal of dye in an aqueous environment, contributing to the reduction of negative environmental impacts.

Keywords: Activated carbon, methylene blue, biomass residue.

* Adviser: Genebaldo Sales Nunes, DSc, UESB

SUMÁRIO

LISTA DE QUADROS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS, SIMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|--|-----|
| INTRODUÇÃO | 188 |
| 1 Objetivos | 199 |
| 1.1 Objetivo geral | 19 |
| 1.2 Objetivos específicos (metas físicas) | 19 |
| | |
| REFERENCIAL TEÓRICO | 200 |
| 1 Poluição de águas por compostos orgânicos | 22 |
| 1.1 Corantes | 222 |
| 1.1.1 Fibras | 244 |
| 1.1.2 Estruturas químicas presentes nos corantes reativos | 277 |
| 1.1.2.1 Grupos Cromóforos | 28 |
| 1.1.2.2 Grupos Solubilizantes | 29 |
| 1.1.2.3 Grupos Reativos | 29 |
| 1.1.3 Azul de Metileno | 29 |
| 2 Biomassas residuais utilizadas para a produção de carvão ativado | 300 |
| 2.1 Pequi | 311 |
| 2.2 Cupuaçu | 333 |
| 3 Adsorção | 355 |
| 3.1 Adsorção física (fisissorção) | 366 |
| 3.2 Adsorção química (quimissorção) | 366 |
| 3.3 Capacidade adsortiva | 37 |
| 3.3.1 Influência da natureza dos adsorventes e o modo de preparação | 38 |
| 3.3.2 Influência da natureza do adsorbato | 38 |
| 3.3.3 Influência das condições no processo de adsorção | 38 |
| 3.4 Cinética de adsorção | 39 |
| 3.5 Termodinâmica de adsorção | 400 |
| 3.5.1 Isotermas de adsorção | 411 |
| 3.5.1.1 Isotermas de Langmuir | 444 |
| 3.5.1.2 Isotermas Freundlich | 46 |
| 4 Tipos de adsorventes | 47 |
| 4.1 Carvão ativado | 47 |
| 4.1.1 Área superficial e tamanhos dos poros do carvão | 48 |
| 4.1.2 Produção de carvão ativado | 48 |
| 4.1.2.1 Ativação | 48 |
| 4.1.2.1.1 Ativação física | 48 |
| 4.1.2.1.2 Ativação química | 49 |
| 4.1.2.2 Carbonização | 49 |
| 4.1.3 Estrutura química do carvão ativado | 50 |

| | |
|---|----|
| MATERIAL E MÉTODOS | 52 |
| 1 Coleta dos resíduos de biomassa e preparo do carvão | 52 |
| <i>1.1 Coleta dos resíduos de biomassa da casca do cupuaçu e dos caroços do pequi</i> | 52 |
| <i>1.2 Processo de impregnação</i> | 53 |
| <i>1.2.1 Impregnação dos resíduos do cupuaçu e do pequi</i> | 54 |
| <i>1.3 Carbonização</i> | 55 |
| <i>1.4 Processo de lavagem do carvão</i> | 55 |
| 2 Caracterização dos carvões ativados | 56 |
| <i>2.1 Determinação do teor de água</i> | 56 |
| <i>2.2 Determinação do teor de cinzas</i> | 56 |
| <i>2.3 Determinação do pH em suspensão</i> | 57 |
| <i>2.4 Método de Boehm</i> | 57 |
| <i>2.4.1 Determinação dos grupos básicos</i> | 58 |
| <i>2.4.2 Determinação dos grupos ácidos</i> | 58 |
| <i>2.5 Espectroscopia no infravermelho</i> | 58 |
| <i>2.6 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)</i> | 59 |
| <i>2.7 Difração de Raio X</i> | 59 |
| <i>2.8 Área Superficial (BET) e Volume dos Poros</i> | 59 |
| 3 Preparo da solução de azul de metileno estudo de massas | 59 |
| <i>3.1 Preparo da solução de azul de metileno</i> | 59 |
| <i>3.2 Estudos de massas</i> | 59 |
| <i>3.2.1 Construção da curva analítica</i> | 60 |
| <i>3.2.2 Adsorção do azul de metileno em diferentes massas</i> | 60 |
| 4 Determinação do pH de adsorção | 61 |
| 5 Estudos cinéticos | 61 |
| 6 Isotermas de adsorção | 61 |
| | |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO | 63 |
| 1 Coleta do resíduo de biomassa | 63 |
| 2 Ativação química e carbonização dos resíduos de biomassa | 63 |
| 3 Caracterização do carvão ativado | 63 |
| <i>3.1 Teor de água</i> | 63 |
| <i>3.2 Teor de cinzas</i> | 64 |
| <i>3.3 Comparação do teor de umidade e cinzas das diferentes biomassas</i> | 64 |
| <i>3.4 Determinação do pH em suspensão</i> | 65 |
| <i>3.5 Determinação dos grupos ácidos e básicos utilizando o método de Boehm</i> | 66 |
| <i>3.6 Resultados da espectroscopia no infravermelho (FTIR)</i> | 66 |
| <i>3.7 Avaliação ponto de carga zero (PCZ)</i> | 68 |
| <i>3.8 Resultados da difração de raio X</i> | 69 |
| <i>3.9 Resultados da área superficial e volume dos poros (BET)</i> | 70 |
| 4 Estudos de massa | 71 |
| <i>4.1 Curva analítica</i> | 71 |
| <i>4.2 Resultado da adsorção do azul de metileno em diferentes massas</i> | 73 |
| 5 Estudo do melhor pH de adsorção | 76 |
| 6 Efeito do tempo de contato sobre a adsorção | 77 |
| 7 Isotermas de adsorção | 78 |
| <i>7.1 Isotermas de adsorção para o CAC</i> | 79 |
| <i>7.1.1 Isotermas de adsorção em temperatura de 20 °C</i> | 79 |

| | |
|---|-----|
| <i>7.1.2 Isotermas de adsorção em temperatura de 30 °C</i> | 80 |
| <i>7.1.3 Isotermas de adsorção em temperatura de 40 °C</i> | 81 |
| <i>7.2 Isotermas de adsorção para o CAP</i> | 82 |
| <i>7.2.1 Isotermas de adsorção em temperatura de 20 °C</i> | 82 |
| <i>7.2.2 Isotermas de adsorção em temperatura de 30 °C</i> | 83 |
| <i>7.2.3 Isotermas de adsorção em temperatura de 40 °C</i> | 84 |
| <i>7.3 Parâmetros termodinâmicos de adsorção</i> | 85 |
| <i>7.3.1 Parâmetros termodinâmicos de adsorção para isoterma de Langmuir</i> | 85 |
| <i>7.3.1.1 Parâmetros de Langmuir para o CAC e para o CAP</i> | 85 |
| <i>7.3.2 Parâmetros termodinâmicos de adsorção para isoterma de Freundlich</i> | 87 |
| <i>7.3.3 Cálculo dos Parâmetros Termodinâmicos ΔH_{ads}, ΔS_{ads} e ΔG_{ads}</i> | 89 |
| CONCLUSÕES | 92 |
| REFERÊNCIAS | 94 |
| ANEXO | 102 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1 - Classes de corantes têxteis..... | 22 |
| Quadro 2 - Diferenças existente entre adsorção química (quimissorção) adsorção física (fisissorção) | 37 |
| Quadro 3 - Classificação das isotermas de adsorção | 42 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Estruturas química dos principais grupos presentes em fibras de origem natural e sintética. a) celulose natural, b) proteína, c) celulose sintética, d) xantato de celulose, e) triacetato de celulose, f) poliamídia, g) poliéster, h) poliacrilonitrila..... | 25 |
| Figura 2. Interação iônica em meio ácido entre o grupo amino presente na fibra da lã e o corante..... | 26 |
| Figura 3. Interações de hidrogênio entre o corante e a fibra de lã. | 26 |
| Figura 4. Interação covalente da diclorotiazina presente na molécula do corante interagindo com a fibra (algodão)..... | 27 |
| Figura 5. Estrutura química do corante azóico amarelo cibracone | 28 |
| Figura 6. Estrutura química do corante reativo. Em destaque, o grupo cromóforo e o grupo reativo | 29 |
| Figura 7. Estrutura química do corante azul de metileno | 30 |
| Figura 8. Pequizeiro fruto pequi – espécie <i>Caryocar</i> | 32 |
| Figura 9. Identificação do fruto pequi – espécie <i>Caryocar</i> | 32 |
| Figura 10. <i>Theobroma grandiflorum</i> , fruto cupuaçu. | 34 |
| Figura 11. Etapas da cinética de adsorção. | 40 |
| Figura 12. Modelos de Isotermas de adsorção de gases | 42 |
| Figura 13. Formas de Isotermas | 43 |
| Figura 14. Isotermas de Langmuir linear e não linear | 45 |
| Figura 15. Exemplos de grupos de oxigênio postulados existentes na superfície de carvões. | 50 |
| Figura 16. Resíduos de biomassa..... | 52 |
| Figura 17. Caroços do pequi após ter retirado as castanhas..... | 53 |
| Figura 18. Material moído | 53 |
| Figura 19. Material (resíduo do cupuaçu) impregnado com K_2CO_3 | 54 |
| Figura 20. Carvão da casca do cupuaçu (esquerda) e do caroço do pequi (direita) após carbonização | 55 |
| Figura 21. Cinzas do CAC e do CAP..... | 64 |
| Figura 22. Resultados da terminação dos teores de umidade e cinza dos carvões ativados de biomassa residual..... | 65 |
| Figura 23. Resultado do FTIR – CAC | 67 |
| Figura 24. Resultado do FTIR – CAP | 68 |
| Figura 25. Determinação do PCZ para o CAC (A) e para o CAP (B) | 69 |
| Figura 26. Difratomia de Raios-X do CAC | 70 |
| Figura 27. Difratomia de Raios-X do CAP..... | 70 |
| Figura 28. Área superficial específica (BET) para o CAC (A) e para o CAP (B)..... | 71 |
| Figura 29. Curva analítica (Absorbância em função da concentração de AM) | 72 |
| Figura 30. Estudo de massas do CAP | 75 |
| Figura 31. Estudo de massas do CAC..... | 75 |
| Figura 32. Estudo cinético: do CAC em solução de $200,00 \text{ mg.L}^{-1}$ AM (A) e em solução de $250,00 \text{ mg.L}^{-1}$ AM (B); do CAP em solução de $200,00 \text{ mg.L}^{-1}$ AM (C) e em solução de $250,00 \text{ mg.L}^{-1}$ AM (D) | 78 |

| | |
|--|----|
| Figura 33. Isoterma de adsorção: do CAC a 20°C (A), linearizada no modelo de Freundlich para o CAC a 20°C (B), linearizada no modelo de Langmuir 1 para o CAC a 20°C (C), linearizada no modelo de Langmuir 2 para o CAC a 20°C (D)..... | 79 |
| Figura 34. Isoterma de adsorção: do CAC a 30°C (A), linearizada no modelo de Freundlich para o CAC a 30°C (B), linearizada no modelo de Langmuir 1 para o CAC a 30°C (C), linearizada no modelo de Langmuir 2 para o CAC a 30°C (D)..... | 80 |
| Figura 35. Isoterma de adsorção: do CAC a 40°C (A), linearizada no modelo de Freundlich para o CAC a 40°C (B), linearizada no modelo de Langmuir 1 para o CAC a 40°C (C), linearizada no modelo de Langmuir 2 para o CAC a 40°C (D)..... | 81 |
| Figura 36. Isoterma de adsorção: do CAP a 20°C (A), linearizada no modelo de Freundlich para o CAP a 20°C (B), linearizada no modelo de Langmuir 1 para o CAP a 20°C (C), linearizada no modelo de Langmuir 2 para o CAP a 20°C (D)..... | 82 |
| Figura 37. Isoterma de adsorção: do CAP a 30°C (A), linearizada no modelo de Freundlich para o CAP a 30°C (B), linearizada no modelo de Langmuir 1 para o CAP a 30°C (C), linearizada no modelo de Langmuir 2 para o CAP a 30°C (D)..... | 83 |
| Figura 38. Isoterma de adsorção: do CAP a 40°C (A), linearizada no modelo de Freundlich para o CAP a 40°C (B), linearizada no modelo de Langmuir 1 para o CAP a 40°C (C), linearizada no modelo de Langmuir 2 para o CAP a 40°C (D)..... | 84 |
| Figura 39. Parâmetros termodinâmicos de adsorção segundo a equação de Van't Hoff para o CAC | 89 |
| Figura 40. Parâmetros termodinâmicos de adsorção segundo a equação de Van't Hoff para CAP..... | 89 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Percentual de perda de corantes não fixados a fibra e descarregados em efluentes. | 24 |
| Tabela 2 - Composição física do cupuaçu | 35 |
| Tabela 3 - Dados da ativação química impregnada com K_2CO_3 | 54 |
| Tabela 4 - Determinação do pH em suspensão | 65 |
| Tabela 5 - Determinação dos grupos ácidos e básicos na superfície dos carvões | 66 |
| Tabela 6 - Ponto de Carga Zero (PCZ) dos Carvões | 68 |
| Tabela 7 - Dados para a construção da curva analítica..... | 71 |
| Tabela 8 - Dados para o estudo de massas do CAP..... | 78 |
| Tabela 9 - Dados para o estudo de massas do CAC | 73 |
| Tabela 10 - Percentual de remoção do AM utilizando CAC | 73 |
| Tabela 11 - Percentual de remoção do AM utilizando CAP..... | 74 |
| Tabela 12 - Estudo do pH de Adsorção | 74 |
| Tabela 13 - Parâmetros de Langmuir 1 para CAC..... | 77 |
| Tabela 14 - Parâmetros de Langmuir 2 para CAC..... | 85 |
| Tabela 15 - Parâmetros de Langmuir 1 para CAP | 86 |
| Tabela 16 - Parâmetros de Langmuir 2 para CAP | 86 |
| Tabela 17 - Parâmetros de Langmuir 2 para CAP | 86 |
| Tabela 18 - Parâmetros de Freundlich para o CAC e CAP. | 87 |
| Tabela 19 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção ΔH_{ads} e ΔS_{ads} | 88 |
| Tabela 20 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção ΔG_{ads} em diferentes temperaturas | 90 |

LISTA DE SIGLAS, SIMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|------------------|---|
| ABIQUIM | Associação Brasileira da Indústria Química |
| AM | Azul de Metileno |
| BET | Área Superficial Específica |
| CA | Carvão Ativado |
| CAC | Carvão Ativado produzido da casca do Cupuaçu |
| CAP | Carvão Ativado produzido do caroço do Pequi |
| CEPEQ | Centro de Pesquisas em Química |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| ϵ | Coefficiente de extinção |
| FISPQ | Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos |
| FTIR | Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier |
| FTIR | Infravermelho com Transformada de Fourier |
| JIS | Japanese Industrial Standard |
| LCQM | Laboratório de Catálise e Química dos Materiais |
| LO | Licença Ambiental de Operação |
| PCZ | Ponto de Carga Zero |
| PIE | Ponto Isoelétrico |
| UESB | Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia |
| USP | Universidade de São Paulo |
| ΔG_{ads} | Energia Gibbs de Adsorção |
| ΔH_{ads} | Entalpia de Adsorção |
| ΔS_{ads} | Entropia de Adsorção |
| Λ | Comprimento de onda de absorção eletromagnética |
| π | Representação do orbital molecular |

INTRODUÇÃO

Dentre os recursos naturais existentes na terra, a água é o mais utilizado, necessário e fundamental para a manutenção e sobrevivência dos ecossistemas, sendo assim, é imprescindível que esteja disponível em quantidade e qualidade adequada para utilização e consumo (SANTOS *et al.*, 2007). Para suprir as necessidades humanas, a água vem sendo utilizada de diversas maneiras, para o consumo, abastecimento industrial, irrigação, geração de energia, navegação, diluição de despejos, produção de petróleo entre outras (BRAGA, 2005).

A poluição de águas nas últimas décadas vem se tornando um problema de grande magnitude em decorrência do crescimento das atividades industriais atrelado ao grande aumento populacional que geram durante o processo produtivo, e do consumo desenfreado, efluentes que contaminam córregos, rios e mares (ROCHA *et al.*, 2012). As águas superficiais de lagos e os reservatórios naturais são as principais fontes de água doce para o consumo doméstico e para as atividades agrícolas e industriais em várias regiões do mundo e mesmo assim estas águas estão constantemente afetadas pelos despejos de efluentes (SADAT *et al.*, 2011).

Em diversos segmentos industriais como têxtil, cosméticos, farmacêutica, alimentícias, de tintas, gráfica, fotográfica, polímeros, como aditivos em indústrias entre outros, geram durante o processo produtivo grande quantidade de efluentes onde trazem consigo diferentes substâncias tóxicas principalmente corantes, pigmentos e branqueadores ópticos, que estão entre os poluentes orgânicos mais nocivos e constituem um real perigo à saúde humana e aos ecossistemas diante da grande resistência a diversos métodos de tratamento como biodegradação, à fotodegradação e a ação de agentes oxidantes (BRITO *et al.*, 2008; HAGHSERESHT *et al.*, 2002).

Um dos métodos mais utilizados e bem sucedidos para minimizar estes impactos, é a utilização do carvão ativado na remoção de poluentes orgânicos refratários em processos de adsorção, isso ocorre, devido ao poder adsorvente dos carvões que possui uma elevada área superficial e pela presença de diferentes grupos funcionais em sua superfície (GUILARDUCI, 2005; CHOY *et al.*, 1999; MAURI, 2007).

Muitos materiais carbonáceos, possuem certo grau de porosidade, sendo assim há uma variedade destes que podem ser utilizados na obtenção de carvão, dentre eles, alguns

resíduos de biomassa. A utilização destes resíduos na produção de carvão ativado, é uma alternativa de grande relevância diante do baixo custo, por ser produzido por diferentes resíduos de biomassa, são materiais abundantes que muitas vezes são descartados no ambiente como lixo orgânico e podem ser utilizados em grande escala (AMIN, 2008).

Dentre os resíduos de biomassa estudados visando reaproveitamento na produção de carvão ativado ou como fonte energética, entre outras, o caroço do pequi ainda é pouco pesquisado não encontrando na literatura trabalhos utilizando este resíduo na produção de carvão ativado, o que difere da casca do cupuaçu que possui trabalhos neste sentido permitindo um maior direcionamento da pesquisa (CRUZ JUNIOR, 2010).

Diante do exposto, o presente trabalho objetiva a produção de carvões ativados a partir das cascas do cupuaçu e dos caroços do pequi utilizando a metodologia de ativação química e avaliando o desempenho destes em processos de adsorção de corantes orgânicos em meio aquoso utilizando o corante azul de metileno como composto modelo.

1 Objetivos

1.1 Objetivo geral

Produzir carvões ativados a partir dos resíduos de biomassa (cascas do cupuaçu e caroços do pequi) pelo método de ativação química com K_2CO_3 , avaliando o desempenho na remoção de azul de metileno em meio aquoso.

1.2 Objetivos específicos (metas físicas)

Para atingir os objetivos gerais, deverão ser alcançadas as seguintes metas físicas:

- a) Preparar carvões ativados a partir das cascas do cupuaçu e dos caroços do pequi pelo método de ativação química com K_2CO_3 com tratamento térmico a 600 °C, com razão de aquecimento de 10° C/min, e permanência por 120 min, usando razão de impregnação de 2,0;
- b) Caracterizar os carvões através da determinação do teor de água, cinzas, pH, área superficial específica, volume de poros, espectroscopia no infravermelho, difração de raios-x, características ácido-base da superfície e ponto de carga zero;
- c) Determinar os isotermas de adsorção e os parâmetros termodinâmicos de adsorção utilizando o corante Azul de Metileno como composto modelo.

REFERENCIAL TEÓRICO

1 Poluição de águas por compostos orgânicos

Em diversos segmentos industriais, estão presentes no processo produtivo diferentes substâncias como corantes, pigmentos e branqueadores ópticos, que são substâncias com certo grau de complexidade, onde não se limita a apenas uma formulação química, tendo em vista que em sua maioria são misturas de várias substâncias distintas e muitas delas não possuem uma estrutura química definida (ABIQUIM, 2011) podendo formar durante o processo de síntese, até 5000 reações intermediárias (CUNICO *et al.*, 2009). Estes compostos orgânicos estão entre os poluentes orgânicos mais nocivos e constituem um real perigo à saúde humana e aos ecossistemas, visto que estes, além da sua toxicidade, reatividade, são resistentes à biodegradação, à fotodegradação, e a ação de agentes oxidantes (BRITO *et al.*, 2008; HAGHSERESHT *et al.*, 2002; FUNGARO & BRUNO 2009).

Mais de 700 mil toneladas de corantes e pigmentos são fabricados no mundo, no entanto o Brasil é responsável por 2,6% desta demanda, onde se estima que 20% dos corantes têxteis produzidos são descartados na forma de efluentes devido a grande perda que ocorre no processo de produção, sendo facilmente detectados mesmo em concentrações muito baixas (CUNICO *et al.*, 2009; ALMEIDA, 2006).

Os compostos orgânicos aromáticos presentes principalmente em corantes sintéticos reativos estão entre os mais consumidos mundialmente sendo eles utilizados nas indústrias têxteis, de cosméticos (MORAES, 2010), farmacêutica, alimentícias, de tintas, gráfica, fotográfica, polímeros, como aditivos em indústrias que trabalham com produtos, derivados do petróleo etc. (BELTRAME, 2006; GUARANTINI & ZANONI, 2000; KUNZ *et al.*, 2002). Estas substâncias possuem uma estrutura aromática e suas moléculas são estáveis e projetadas a serem resistentes ao desbotamento por produtos químicos, luz, temperatura elevada e degradação enzimática durante o processo de lavagem por surfactantes, ocasionando grande resistência à biodegradação (FOO & HAMEED, 2012).

Aliada a estes fatores está à alta solubilidade destes corantes, dificultando ainda mais a sua remoção em meio aquoso por processos convencionais como floculação, coagulação, oxidação, fotodegradação, decantação, membrana filtrante, degradação

biológica, aeróbia e anaeróbia ou adsorção em lodo biológico. Estes métodos são muito utilizados para remoção da matéria orgânica, porém não tem muita eficácia na remoção da cor de muitos efluentes (BELTRAME, 2006; CUNICO *et al.*, 2009).

A reatividade destes compostos está relacionada ao fato de possuírem uma estrutura química com um ou mais grupos químicos capazes de formar ligações covalentes entre o átomo de carbono ou fósforo, presente na estrutura química do corante, e um átomo de oxigênio, nitrogênio e enxofre do grupo presente em uma infinita quantidade de materiais denominados tecnicamente de substrato que podem ter grupos hidroxílicos, amínicos ou mercaptos. Alguns destes substratos em destaque são: lã, algodão, seda, poliamidas e couro (BELTRAME, 2006; ROCHA *et al.*, 2012).

Os despejos destes efluentes carregados de corantes reativos nos corpos d'água causam diversos malefícios além dos problemas estéticos, prejudica de forma significativa o desenvolvimento da biota aquática, pois impedem a penetração da luz solar, causando um retardamento no processo de fotossíntese, alguns destes corantes são tóxicos, carcinogênicos e/ou mutagênicos. (MORAES, 2010; ALMEIDA, 2006; HOUK, 1992; KNAPP, 1997; KAPDAN, 2000; NAM *et al.*, 2001; BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2000).

A legislação ambiental está cada vez mais restritiva quanto à geração de resíduos sólidos e efluentes industriais e um dos pontos monitorados está presente na Licença ambiental de operação (LO). Para a aquisição desta licença, a empresa deve especificar onde serão dispostos os efluentes a vazão máxima permitida e os padrões de emissão obedecendo à resolução CONAMA N° 357 (FRICK, 2011). Mesmo com esta fiscalização, há uma grande quantidade de efluentes gerados. A preocupação e atenção com a água, como resalta Santos *et al.* (2007), não está somente relacionada a grande escassez de água em diferentes regiões em todo o mundo, mas também e principalmente devido à poluição frequente e constante com que elas ocorrem, tendo as principais fontes de poluição dos recursos hídricos, os efluentes industriais e domésticos que são lançados nos corpos d'água sem um tratamento adequado ou sem algum tipo de tratamento.

1.1 Corantes

São classificados como corantes todas e qualquer substância orgânica intensamente colorida e capaz de dar cor característica por absorção de luz de forma permanente a qualquer substrato. Desta forma, os corantes e pigmentos dão uma sensação de beleza e bem estar (POGGERE, 2011).

Por volta de 1960 os processos de tingimentos eram feitos de forma artesanal e semi industrial com corantes extraídos a partir de algumas espécies de plantas, mas com a necessidade humana de obter novos corantes tornou-se possível obter uma variedade de cores utilizando as mesmas substancias de origem natural e outras sintéticas (POGGERE, 2011).

Atualmente existe aproximadamente cerca de 10.000 compostos coloridos sendo estes destinados a diversas atividades industriais que geram grande quantidade de efluentes no processo produtivo. Só na indústria têxtil são destinados cerca de 2.000 tipos de corantes, sendo estes classificados de acordo com sua fixação à fibra (BELTRAME, 2006; WANG, 2012; FUNGARO, 2009; ALMEIDA, 2006; ESTEVES & AMORIM, 2005). Existem atualmente nove classes de corantes classificados no Quadro 1.

Quadro 1 - Classes de corantes têxteis

| CLASSE | FIBRA DE FIXAÇÃO |
|------------------------------------|---|
| Corantes ácidos | Nylon, lã, seda |
| Corantes azóicos ou naftóis | Algodão, rayon, acetato de celulose e poliéster |
| Corantes básicos | Nylon modificado, poliacrilonitrila, poliéster |
| Corantes diretos ou substantivos | Algodão, rayon, nylon |
| Corantes dispersos | Poliéster, poliamida, acetato, acrílico |
| Corantes mordentes – Pré Metálicos | Lã |
| Corantes reativos | Algodão, lã, seda e nylon |
| Corantes sulfurosos | Algodão e rayon |
| Corantes à tina ou a cuba | Algodão, rayon e lã |

Fonte: Beltrame (2006)

- Os corantes ácidos possuem grupos cromóforos (grupos responsáveis pela cor), substituído por grupos funcionais com caráter ácido como os grupos nitro, carboxílicos e sulfônicos, são solúveis em água e definidos como corantes aniônicos. São fixados à fibra em meio ácido ou neutro (BELTRAME, 2006; ALMEIDA, 2006).

- Os corantes azóicos são responsáveis por 65% das formulações comerciais (CUNICO *et al.*, 2009), por serem insolúveis em água durante o processo de tingimento é utilizado um agente de acoplamento (por exemplo o naftol), que é uma substância solúvel em água e com alta afinidade por celulose. Este composto é adicionado à fibra para favorecer o tingimento (BELTRAME, 2006; ALMEIDA, 2006).
- Os corantes básicos possuem grupos cromóforos amino, e sais de bases cloradas sendo denominados corantes catiônicos (BELTRAME, 2006; ALMEIDA, 2006).
- Os corantes diretos ou substantivos possuem alta solubilidade em água, e são interagidos com a fibra por forças de Van der Waals (BELTRAME, 2006; ALMEIDA, 2006; GUARATINI, 2000).
- Os corantes dispersos possuem esta denominação por serem insolúveis em água fazendo se o uso de dispersantes. No processo de tingimento, o corante sofre hidrólise e a forma insolúvel é precipitada e dispersa sobre a fibra (ALMEIDA, 2006).
- Os corantes mordentes são corantes naturais obtidos a partir de substâncias de origem animal ou vegetal (CERVELIN, 2010).
- Os corantes reativos são os mais comercializados atualmente. Eles contêm grupos eletrófilos, com grande reatividade, responsável por formar ligações covalentes com os grupos hidroxilas pertencentes ao substrato (ALMEIDA, 2006; GUARATINI, 2000).
- Os corantes sulfurosos são substâncias insolúveis em água, são responsáveis por tonalidades de cores mais escuras como preto e azul marinho e apresentam um elevado teor de sulfuretos. Durante a sua aplicação faz-se necessário o uso de redutores químicos como o sulfureto ou hidrossulfito de sódio. Estes corantes representam um grande problema ambiental, pois geram efluentes de corantes na forma oxidada com teores significativos de sulfuretos (ESTEVES & AMORIM, 2005).
- Os corantes a tina ou a cuba são classes de corantes insolúveis em água e que se subdividem em grupos denominados índigos, tioindigóides e os antraquinóides (ANASTÁCIO FERRAZ, 2008). Durante a etapa de tingimento, estes

compostos, que tem em sua estrutura grupos cetônicos, são reduzidos com ditionito em meio alcalino, passando a ser um composto solúvel (GURATINI & ZANONI, 2000; ANASTÁCIO FERRAZ, 2008).

A grande diversidade de corantes existente atualmente é justificada devido aos diferentes tipos de fibras com estruturas distintas, e em cada uma delas necessita de um tipo de corante com características que favoreça sua fixação, podendo ser de classificadas como natural ou sintética (ALMEIDA, 2006; BELTRAME, 2006).

1.1.1 Fibras

A indústria têxtil atualmente é considerada um dos maiores centros de potencial poluidor, que não se limita apenas à grande quantidade de água utilizada, como também pela alta geração de efluentes. Para cada kg de material têxtil produzido são gastos cerca de 100 a 300 litros de água no processo produtivo, e estes efluentes são lançados em corpos d'água carregados de diferentes substâncias tóxicas devido a variedade de produtos utilizados nos processamentos químicos e com concentrações diferentes com base em cada substrato utilizado. A Tabela 1 representa o percentual de perda de algumas classes de corantes que não fixaram a alguns tipos de fibras e são descarregados em efluentes (BELTRAME, 2006).

Tabela 1 - Percentual de perda de corantes não fixados a fibra e descarregados em efluentes.

| Classe de Corante | Fibra | Perda no efluente (%) |
|--------------------------|--------------|------------------------------|
| Ácido | Poliamida | (7-20) |
| Básico | Acrílica | (2-3) |
| Direto | Algodão | (5-20) |
| Disperso | Poliéster | (1-20) |
| Complexo-metálico | Lã | (2-5) |
| Reativo | Algodão | (10-50) |
| Sulfuroso | Algodão | (10-40) |
| Tina | Algodão | (5-20) |

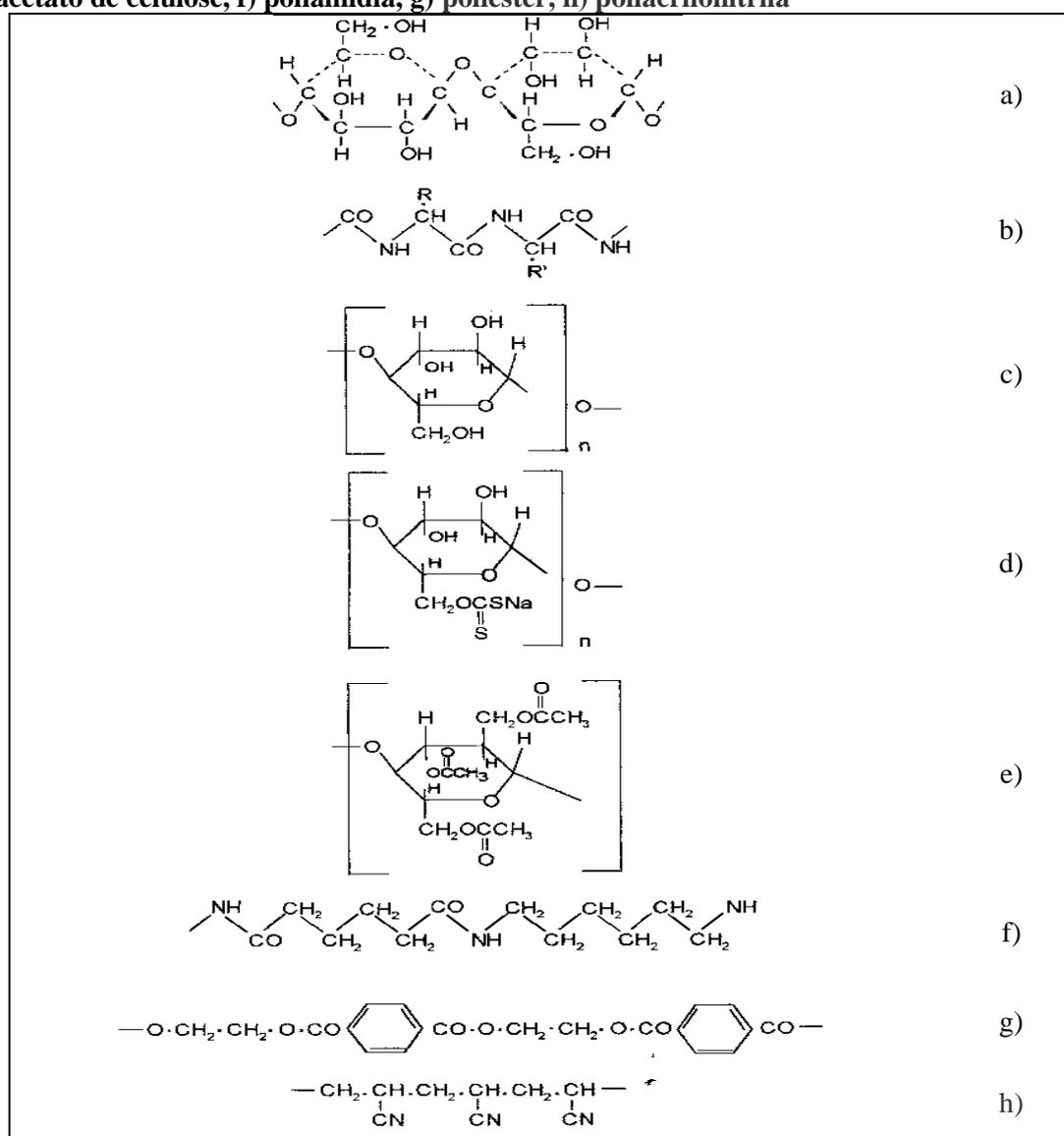
Fonte: Beltrame (2006)

As fibras de origem natural mais utilizada comercialmente são formadas por celulose (cadeias poliméricas de glucose), Figura 1.a, e proteínas (formados por grupamentos de aminoácidos), Figura 1.b, estes grupos estão presentes principalmente na lã, algodão, seda e linho. Na Figura 1.c, estão representadas as fibras sintéticas, as fibras

que são obtidas da madeira e comercializadas como viscose (xanato de celulose Figuras 1.d) e (triacetato de celulose, Figura 1.e). Na Figura 1.f apresenta-se a estrutura química da poliamida (formada pela condensação do ácido adípico e hexametileno), a fibra na Figura 1.g, é um poliéster (polímero do ácido tereftálico e etilenoglicol) e na Figura 1.h acrílico (formada pela polimerização da acrilonitrila) (GUARATINI, 2000).

A fixação do corante à fibra ocorre através de interações do tipo iônica, de hidrogênio, Van der Waals e covalentes (ALMEIDA, 2006).

Figura 1. Estruturas químicas dos principais grupos presentes em fibras de origem natural e sintética. a) celulose natural, b) proteína, c) celulose sintética, d) xanato de celulose, e) triacetato de celulose, f) poliamídiã, g) poliéster, h) poliacrilonitrila

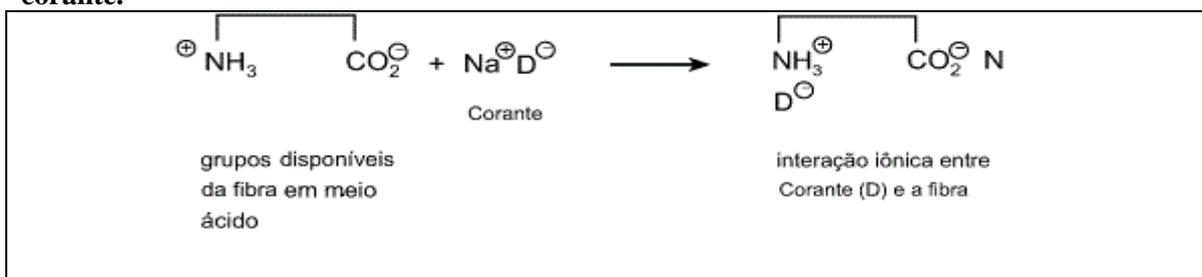


Fonte: Guaratini (2000)

- **Interações Iônicas**

Nas interações iônicas (Figura 2) a carga positiva presente na fibra (que podem ser do grupo amino ou carboxilato) interage mutuamente em meio ácido com a carga iônica presente na molécula do corante, isso ocorre nos tingimentos da lã, seda e poliamida (GUARATINI, 2000).

Figura 2. Interação iônica em meio ácido entre o grupo amino presente na fibra da lã e o corante.

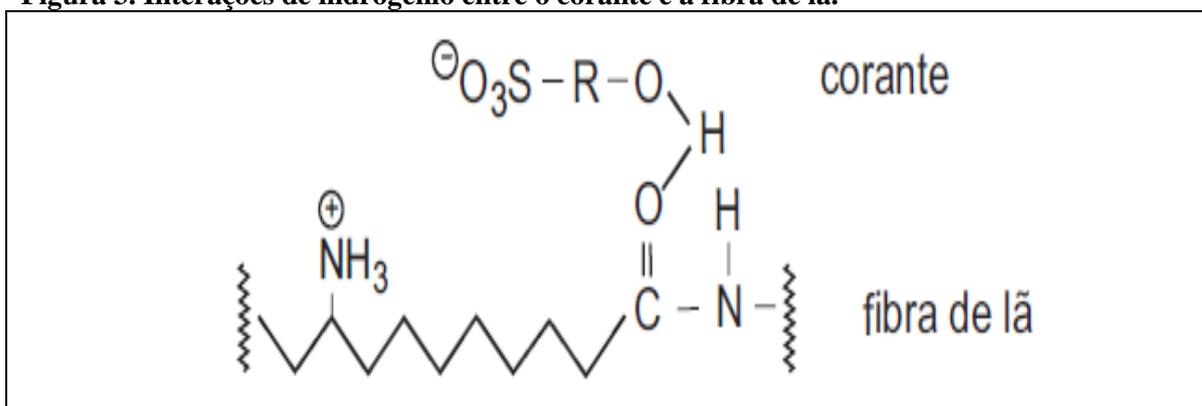


Fonte: Guaratini (2000)

- **Interações de Hidrogênio**

As moléculas de hidrogênio ligadas covalentemente na estrutura presente no corante interagem com pares de elétrons livres dos centros doadores na molécula da fibra (Figura 3). Estas interações ocorrem em tinturas de lã, seda e fibras sintéticas. (GUARATINI, 2000).

Figura 3. Interações de hidrogênio entre o corante e a fibra de lã.



Fonte: Guaratini (2000)

- **Interações de Van der Waals**

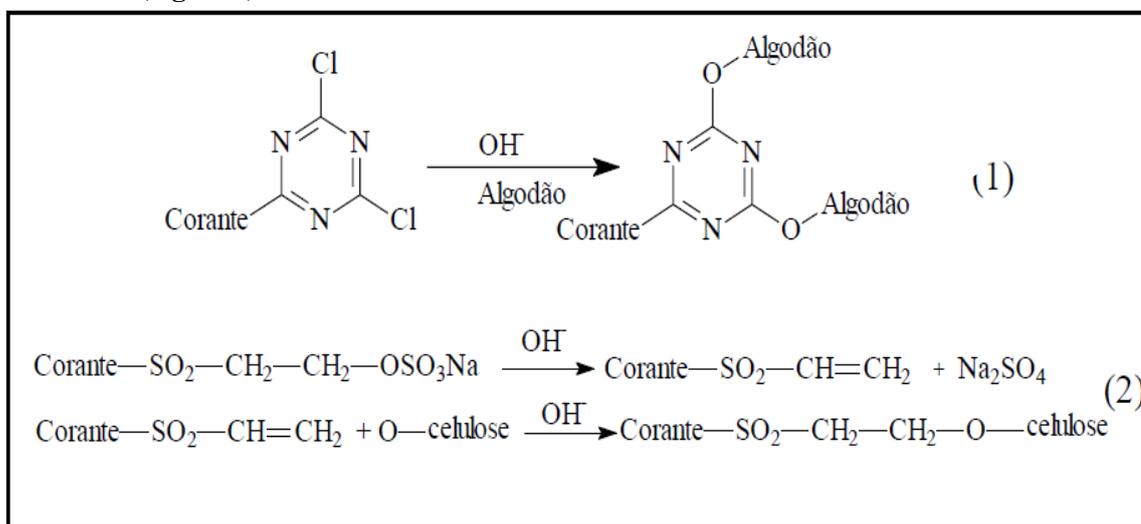
As interações de Van der Waals, ocorrem no momento do tingimento por uma aproximação máxima entre os orbitais do tipo π da molécula de corantes e os grupos

presentes na fibra, não ocorrem ligações e sim forças intermoleculares. Quando as moléculas do corante tem uma estrutura longa, linear e/ou achatadas, facilitam esta interação, pois as mesmas ficam totalmente dispersas sobre a fibra. Esse fenômeno ocorre na lã e poliéster (GUARATINI, 2000; ALMEIDA, 2006).

- **Interações covalentes**

Nas interações covalentes (Figura 4), o átomo de cloro presente na molécula da diclorotiazina (composto heterocíclico formado por 3 átomos de carbono e 3 átomos de nitrogênio) da estrutura do corante é substituído por grupos hidroxila –OH, durante o processo de tingimento. Além da diclorotiazina existem outros grupos eletrofílico presentes nas moléculas de corante que interagem da mesma forma com grupos nucleofílicos presente no substrato, um destes compostos é a vinilsulfona (ALMEIDA, 2006).

Figura 4. Interação covalente da diclorotiazina presente na molécula do corante interagindo com a fibra (algodão)



Fonte: Almeida (2006).

No Brasil a demanda por corantes reativos cresce de forma acelerada, sendo hoje responsável por 4% do consumo mundial (BELTRAME, 2006).

1.1.2 Estruturas químicas presentes nos corantes reativos

As características inerentes aos corantes reativos, como grande fixação, e difícil biodegradação, entre outras, fazem com que estes corantes sejam os mais comercializados,

utilizados e os que mais impactam negativamente o meio ambiente. Segundo Beltrame (2006), os principais grupos que fazem parte da estrutura química molecular destes compostos são: Grupos Cromóforos; Grupos Solubilizantes; Grupos Reativos.

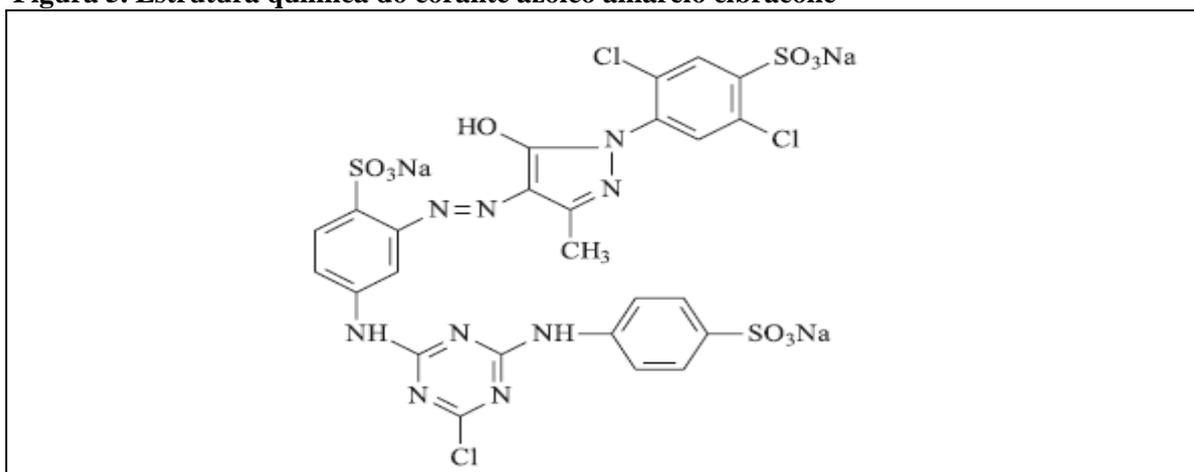
1.1.2.1 Grupos Cromóforos

Os grupos denominados cromóforos, são aqueles responsáveis pela cor, que teoricamente pode ser qualquer espécie colorida que atenda aspectos como solidez, valor tintorial, ecologia e economia.

Entre todas as estruturas de cromóforos, existem aquelas com a presença do grupo azo (Figura 5), com maior grau de importância devido a diversas características peculiares, entre elas se dá ao fato de cobrir todas as tonalidades de cores e possuir alta força tintorial com elevado coeficiente de extinção (ϵ) o que significa a utilização de uma pequena quantidade do corante para obter resultados satisfatórios, ou seja, as mesmas intensidades de cor que os corantes de médio e baixo (ϵ), sendo assim, mais de 60% dos corantes comerciais possuem este grupo (BELTRAME, 2006).

Além do grupo azo, existem os grupos antraquinona, nitro e grupos auxiliares, que dão cor pela absorção de uma parte da energia radiante proporcionando afinidade pela fibra têxtil que podem ser de origem natural ou sintética (ALMEIDA, 2006).

Figura 5. Estrutura química do corante azóico amarelo cibracone



Fonte: Almeida (2006)

1.1.2.2 Grupos Solubilizantes

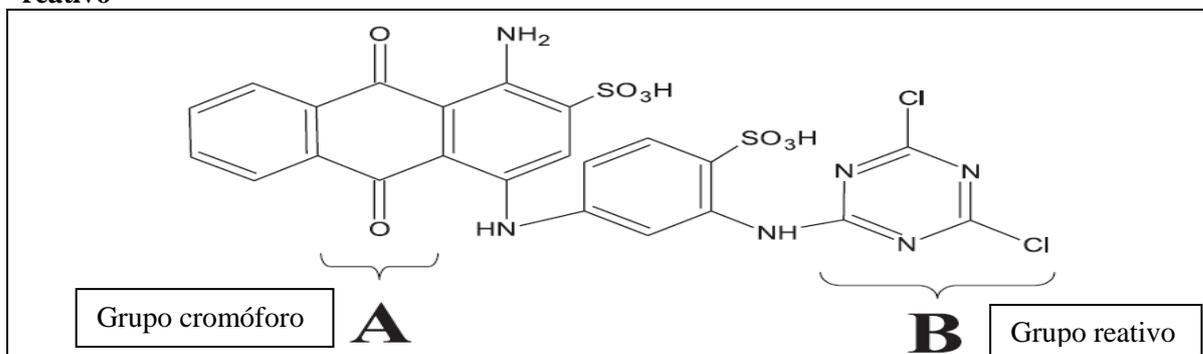
Uma das características de grande importância dos corantes reativos é a alta solubilidade, e para adquirir esta característica faz-se uso de sulfonato de sódio que se

dissociam em meio aquoso em ânions, corantes sulfonados carregados negativamente (MORAES, 2010; BELTRAME, 2006).

1.1.2.3 Grupos Reativos

Os grupos reativos representados na Figura 6 são os responsáveis pela interação do corante com o substrato. Por serem eletrófilos estes grupos formam ligações covalentes com hidrogênio presente nas fibras. Estes grupos apresentam basicamente dois tipos de estruturas químicas importantes, as anelares heterocíclicas composta de carbono-nitrogênio e vinil sulfônicos (BELTRAME, 2006).

Figura 6. Estrutura química do corante reativo. Em destaque, o grupo cromóforo e o grupo reativo



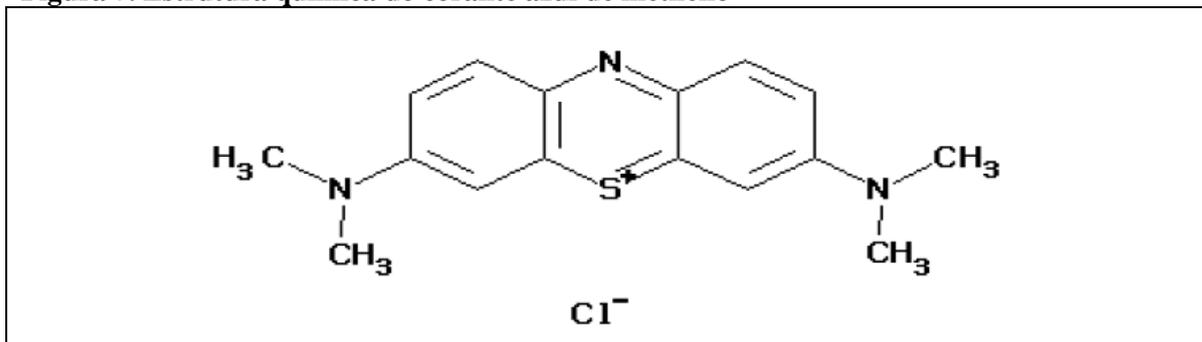
Fonte: Beltrame (2006).

1.1.3 Azul de Metileno

Por possuir uma estrutura química complexa, raramente faz-se o uso da nomenclatura química para alguns tipos de corantes reativos, utilizando nomes comerciais (POGGERE, 2011). O (AM) é o nome comercial de um dos corantes sintéticos mais utilizados industrialmente principalmente na indústria têxtil como propósito de impressão e na medicina (FUNGARO & BRUNO, 2012), sendo um corante básico de difícil degradação, causa diversos malefícios à fauna e ao ambiente aquático quando disposto sem um tipo de tratamento adequado (POGGERE, 2011).

O AM, pertence à classe das fenotiazinas, é um composto orgânico aromático, heterocíclico com solubilidade em água e álcool, verde escuro, em solução sua coloração é azul escuro e inodoro. Sua fórmula molecular é C₁₆H₁₈ClN₃S com massa molar de 319,85g/mol, sendo muito utilizado como indicador ácido-base e de óxido-redução. (POGGERE, 2011; COSTA, 2009).

Figura 7. Estrutura química do corante azul de metileno



Fonte: Merk Chemicals (2011 apud POGGERE, 2011)

O corante AM, como ressalta Fungaro & Bruno (2012), é uma substância fortemente venenosa e prejudicial à saúde humana podendo causar dificuldade na respiração (caso seja inalado), quando ingerido produz uma sensação de queima, vômito, náusea, diarreia e gastrite. Quando a ingestão é em doses elevadas, provocam dores no abdômen, tórax, fortes dores de cabeça, transpiração abundante, confusão mental, menstruação dolorosa e meta-hemoglobinemia.

Segundo a Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ), quando exposto ao aquecimento, o corante AM gera óxido de enxofre e óxido nítrico, substâncias altamente tóxicas e irritantes ao ser humano, além de causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos prejudicando significativamente à qualidade da água (GUIMARÃES, 2009).

Muitos estudos estão sendo desenvolvidos utilizando o AM, entre eles está à aplicação na inativação de bactérias e vírus, em células fotogalvânicas e na preparação de eletrodos quimicamente modificados. Diante da grande utilização comercialmente e industrialmente, o AM é tido como corante modelo para estudos de adsorção, no tratamento de efluentes (AYGUN, 2003; YENISOY-KARAKAS, 2004).

2 Biomassas residuais utilizadas para a produção de carvão ativado

Um dos métodos mais utilizados e bem sucedidos para minimizar os impactos negativos causados pela poluição de águas é a utilização do carvão ativado na remoção de poluentes orgânicos refratários em processos de adsorção. Isso ocorre devido ao poder adsorvente dos carvões, que possuem uma elevada área superficial e pela presença de diferentes grupos funcionais em sua superfície (GUILARDUCI, 2005; CHOY *et al.*, 1999; MAURI, 2007). Devido ao elevado custo de obtenção, em alguns casos este método se

torna inviável para descontaminação em escala industrial. Entretanto, uma alternativa com grande relevância consiste na utilização de resíduos de biomassa na produção de carvão ativado. Diante do baixo custo, por ser produzido por diferentes resíduos de biomassa, é um material abundante que muitas vezes é descartado no ambiente como lixo orgânico e pode ser utilizado em grande escala (AMIM, 2008). Muitos materiais carbonáceos possuem certo grau de porosidade, sendo assim, há uma variedade de materiais que podem ser utilizados com este fim. Diante disso, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas utilizando cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssigo, de damasco, de amêndoas, de ameixa de azeitona e grãos de café, entre outros materiais carbonáceos, visando à produção de carvões ativados cada vez mais eficientes buscando uma redução de poluentes orgânicos em efluentes industriais (CLAUDINO, 2003; SANTOS & MANDELLI, 2008).

2.1 Pequi

Pertencente à família *Caryocaraceae* da espécie *Caryocar*, popularmente conhecida como pequi, piqui, piquiá bravo, amêndoa de espinho, grão de cavalo, pequiá, pequiá pedra, pequerim e suari (CARRAZZA & D'ÁVILA, 2010), é uma espécie que se desenvolve em praticamente todos os agroecossistemas do Brasil e seu fruto é cultivado, apreciado e muito consumido principalmente na região centro oeste, norte e parte do nordeste do país (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

O pequi tem um relevante papel socioeconômico e mobiliza toda a economia local onde é cultivado diante da multiplicidade de utilização da planta e principalmente do fruto, sua utilidade varia tanto no âmbito artesanal, quanto na culinária regional além de apresentar um enorme potencial para o uso em combustíveis e lubrificantes (CARRAZZA & D'ÁVILA, 2010).

O pequizeiro representado na Figura 8, é uma planta arbórea que atinge entre 8 e 12 m classificada como frutífera ou oleaginosa, a principal fonte de utilização e consumo é o fruto que pode ser extraído o óleo, castanha e sua massa que é consumida de forma direta com grande valor nutricional em cozidos de carne de gado, frango, arroz, feijão e no conhecido popularmente baião de dois (feijão com arroz). O óleo extraído do fruto tem utilização além da culinária, na indústria de cosméticos, na área de saneantes (na produção

de sabão), e no uso medicinal no combate a gripes, bronquites, resfriados dentre outros (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

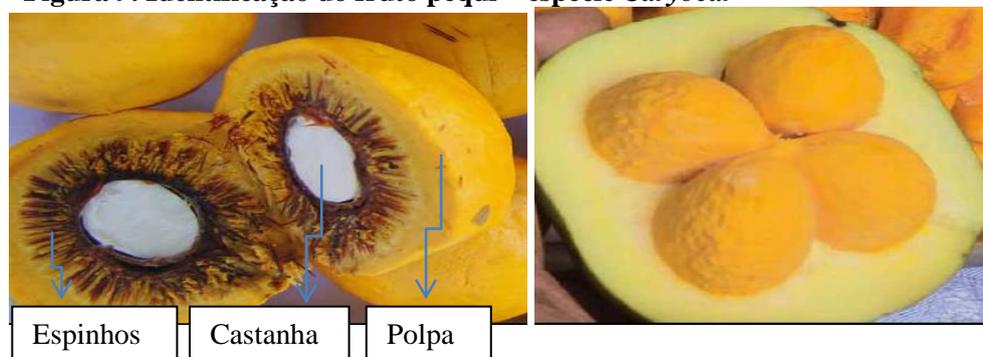
O fruto apresenta o epicarpo que quando maduro apresenta uma coloração amarelada e o endocarpo que é rígido, lenhoso contendo uma grande quantidade de espinhos, contando 1 a 4 caroços por frutos (Figura 9), em algumas regiões já foram encontrados 7 caroços por frutos (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Figura 8. Pequizeiro fruto pequi – espécie *Caryocar*



Fonte: Oliveira *et al.* (2008).

Figura 9. Identificação do fruto pequi – espécie *Caryocar*



Fonte: Oliveira *et al.* (2008).

As diversas utilidades do pequi, e o valor a ele agregado mediante a gama de produtos e derivados, estimulam cada vez mais o extrativismo, principalmente por conter um elevado teor energético, o fruto *in natura* possui carotenoides, vitamina A, vitaminas do complexo B e C, além de ácidos graxos. Por possuir uma grande quantidade de espinhos no fruto, após a retirada da polpa e da castanha, o caroço do pequi é descartado como adubo orgânico (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

2.2 Cupuaçu

Pertencente à família Sterculiaceae, o cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum) é um fruto tipicamente cultivado em grande parte da área Amazônica e nordeste do Maranhão, tendo seu cultivo tanto em matas de terra firme como em várzea alta, sua árvore atinge em torno de 7 m de diâmetro de copa, 4 a 10 m de altura média (SOUZA *et al.*, 1999), em condições de bosque tropical úmido, esta árvore pode atingir 20 m de altura e 45 m de diâmetro de caule à altura do peito, seu fruto vem se destacando devido à grande capacidade de utilização, tornando um atrativo com excelente valor comercial (GONDIM, 2001).

A crescente exploração comercial do cupuaçu também está relacionada com as características sensoriais. A polpa ácida de sabor agradável é um constituinte importante para a produção e comercialização, sendo consumida na forma de suco, creme, picolé, iogurte, doce, geleia, néctar, biscoitos e outras iguarias (CRUZ JUNIOR, 2010), podendo das sementes obter o cupulate que é um produto com sabor semelhante ao chocolate, com possibilidade de ser um importante substituto do mesmo (SOUZA *et al.*, 1999; MEDEIROS *et al.*, 2006; NAZARÉ, 1992; VRIESMANN, 2008). O cupuaçu também tem utilidade na indústria de cosméticos na confecção de cremes para pele (CRUZ JUNIOR, 2010; MÜLLER *et al.*, 1995).

O cupuaçu se destaca dentre as frutas tropicais cultivadas na Amazônia a que reúne melhores condições de aproveitamento Industrial, segundo Souza e colaboradores (1999), a partir da década de 90, houve um crescimento considerável na produção do cupuaçu aumentando a área plantada no Estado do Amazonas de 331 ha em 1991 para 54.235 ha em 1997 ocasionando um incremento de 84%. Dados apresentado por Gondim (2001), mostra uma produção de 2.418 a 2.569 toneladas e um consumo de 2.970 toneladas *per capita*.

A quantidade de cascas geradas deste consumo está diretamente relacionada com a massa do fruto, podendo atingir cerca de 2,8 a 22 t para um fruto de massa que varia de 0,5 a 4,0 kg em uma área de 1 ha (CRUZ JUNIOR, 2010).

O cupuaçu representado na Figura 10, é o maior fruto da família *Theobroma*, apresenta na forma alongada com as extremidades arredondadas tendo um comprimento de 12 a 25 cm e 10 a 12 cm de diâmetro com um peso total de 500 a 4.500 g com média de 1.275 a 1.500 g (GONDIM, 2001).

O cupuaçu possui o epicarpo (casca), uma camada dura, rígida, lenhosa, que representa grande percentual em massa do fruto (Tabela 2), originada de diversas atividades industriais e do consumo que geram um grande volume de resíduos que são descartados como lixo, sendo amontoado em locais inapropriados, principalmente em feiras, nas ruas e calçadas. Este resíduo também é disposto em rios da região de cultivo, causando um grande impacto negativo ao meio ambiente contribuindo para proliferação de pragas e doenças (CRUZ JUNIOR, 2010).

Figura 10. *Theobroma grandiflorum*, fruto cupuaçu.



Fonte: Reisdorff (2007).

Tabela 2 - Composição física do cupuaçu

| Formato do Fruto | Composição física dos frutos (%) | | | |
|------------------|----------------------------------|-------|---------|-------|
| | Polpa | Fibra | Semente | Casca |
| El Ptico | 42,32 | 2,90 | 13,84 | 40,94 |
| Ovado | 42,91 | 2,15 | 10,31 | 44,63 |
| Oblongo | 39,59 | 2,75 | 14,12 | 43,54 |
| Obovado | 38,13 | 3,87 | 15,02 | 42,98 |
| Redondo | 43,49 | 3,75 | 15,48 | 37,28 |

Fonte: Adaptada da Embrapa (2001).

A casca do cupuaçu por ter um percentual de representatividade está dentre diversos materiais lignocelulósicos utilizados na produção de carvão ativado para geração de energia (SILVA *et al.*, 2007) ou em processos de adsorção (CRUZ JUNIOR, 2010).

3 Adsorção

Adsorção é um fenômeno físico-químico de superfície formada por duas fases imiscíveis onde ocorre uma transferência de massa presente no fluido (líquido ou gás) para a superfície do sólido (adsorvente) permitindo separá-las dos demais componentes do fluido, este se difunde pelos poros do adsorvente tendo a massa transferida e aprisionada por interações físicas nos sítios ativos do adsorvente. (SCHNEIDER, 2008; SCHIMMEL, 2008). Durante o processo de adsorção o constituinte de uma das fases que pode estar no estado líquido ou gasoso, é transferido superficialmente para a fase sólida, sendo que as substâncias que se unem à superfície da fase sólida são denominadas adsorbatos, enquanto que a fase sólida receptora destas substâncias é denominada de adsorvente (CRUZ JUNIOR, 2010).

Como ocorre uma transferência de adsorbato para a superfície do adsorvente, ressalta Borba 2006, quanto maior a superfície do adsorvente (geralmente são substâncias porosas) maior será também a eficiência da adsorção.

Um dos pontos de grande relevância na utilização dos processos de adsorção se dá pelo alto grau de purificação que pode ser alcançado, pois o adsorvente tem capacidade de adsorver tanto compostos orgânicos (fenóis, pesticidas, complexos orgânicos sintéticos entre outros) quanto inorgânicos (diversos tipos de metais), sendo assim é usualmente

utilizado no final de muitos tratamentos, principalmente de águas residuais (TOLEDO *et al.*, 2005; MUGISIDI *et al.*, 2007; CRUZ JUNIOR, 2010).

Quando as moléculas do adsorbato adentram a superfície do adsorvente, forças atrativas atuam de forma a manter o adsorbato preso a esta superfície. Em processos de adsorção física estas forças são: Ligações de hidrogênio; Interações dipolo-dipolo; Forças de London ou de Van der Waals. O tempo de detenção desta molécula depende diretamente da energia com que ela é aprisionada que depende da relação entre a força exercida pela superfície sobre a molécula e a força exercidas pelas moléculas circunvizinhas (HOMEM, 2001).

Existem basicamente dois tipos de adsorção, a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção, em algumas situações podem ocorrer estes dois tipos de adsorção de forma simultânea (VALENCIA, 2007).

3.1 Adsorção física (fisissorção)

Adsorção física ou fisissorção é um fenômeno reversível, que ocorre por forças de atração fracas, porém de longo alcance entre as moléculas do adsorbato e as moléculas do adsorvente. Estas interações ocorrem geralmente por forças de Van der Waals (VALENCIA, 2007). Este fenômeno de adsorção ocorre quando as forças intermoleculares de atração do fluido (adsorbato) com o adsorvente são maiores que as forças de atração existente entre as moléculas do próprio fluido, atingindo um equilíbrio entre o fluido (adsorbato adsorvido) e o restante da fase líquida (VALENCIA, 2007; CRUZ JUNIOR, 2010).

A interação existente neste fenômeno é originada pela atração entre os dipolos permanente ou induzido sem qualquer tipo de alteração nos orbitais atômicos ou moleculares das substâncias envolvidas no processo, sem que haja ligações ou quebras de ligações (VALENCIA, 2007; SCHNEIDER, 2008).

3.2 Adsorção química (quimissorção)

A adsorção química ou quimissorção é um fenômeno, que na grande maioria dos casos acontecem de forma irreversível, sendo muito difícil separar o adsorbato do adsorvente (SCHNEIDER, 2008). Ocorrem transferências de elétrons modificando ou deformando parcialmente a forma dos orbitais de modo similar e da mesma ordem de

grandeza de uma reação química, ocorrendo ligações entre o adsorbato e a superfície do adsorvente (VALENCIA, 2007). A entalpia de adsorção química é muito superior à entalpia de adsorção física.

Devido a não formação de ligações químicas, na fisissorção, as moléculas ficam sobrepostas na superfície do adsorvente formando multicamadas, o que se difere da adsorção química que possui apenas uma camada sobreposta (MEZZARI, 2002). O Quadro 2 retrata as diferenças existentes entre os dois tipos de adsorção (FERNANDES, 2005).

A capacidade de um sólido em adsorver um adsorbato tanto na adsorção física quanto na adsorção química depende de diversos fatores inerentes ao método de preparação e utilização do adsorvente e do adsorbato.

Quadro 2 - Diferenças existente entre adsorção química (quimissorção) adsorção física (fisissorção)

| Adsorção Física | Adsorção Química |
|--|---|
| Causada por forças fracas como interações de Van der Waals. | Causada por forças fortes da mesma ordem de grandeza de uma reação química. |
| Não há transferências de elétrons. | Há transferências de elétrons. |
| Baixa entalpia de adsorção. | Elevada entalpia de adsorção em torno de 40 - 120 kJ mol ⁻¹ . |
| Adsorção não específica. | Adsorção específica e seletiva. |
| O processo de adsorção ocorre de forma reversível. | O processo de adsorção ocorre de forma irreversível. |
| Adsorção Ocorre de forma rápida. | Adsorção ocorre de forma lenta |
| Adsorvente quase não é afetado. | Adsorvente altamente modificado na superfície. |
| Adsorção em multicamadas. | Adsorção em monocamada. |
| Adsorção ocorre em temperaturas abaixo da temperatura crítica. | Adsorção ocorre também em elevadas temperaturas. |

Fonte: Fernandes (2005) Adaptada pelo autor.

3.3 Capacidade adsortiva

De acordo com Schneider (2008), a capacidade adsortiva de um adsorvente em adsorver determinado adsorbato depende de alguns fatores como: a natureza do adsorvente e seu modo de ativação; a natureza do adsorbato; condições do processo de adsorção como temperatura, pH e a relação existente entre adsorvente /adsorbato.

3.3.1 Influência da natureza dos adsorventes e o modo de preparação

A natureza química e física do adsorvente bem como o modo de preparação (caso tenham sido utilizados métodos de ativação química ou física) pode afetar de forma significativa estrutura química do material adsorvente e o processo de adsorção (CRUZ JUNIOR, 2010). Adsorventes distintos podem apresentar diferentes grupos funcionais em sua superfície e a forma de ativação pode auxiliar na formação de outros novos grupos na superfície do adsorvente, estes grupos funcionais e seu caráter ácido/básico tem papel relevante na interação entre as moléculas presentes na superfície sólida e o adsorbato. O tamanho dos poros na superfície do carvão também é modificado após o processo de ativação seja ela física ou química, o aumento da área superficial facilita a dispersão do adsorbato sobre a superfície do adsorvente auxiliando a adsorção (SCHNEIDER, 2008).

3.3.2 Influência da natureza do adsorbato

Fatores como tamanho da molécula, polaridade, hidrofobicidade, solubilidade do adsorbato no solvente de utilização, acidez, basicidade e a presença de grupos funcionais, afetam significativamente a capacidade de adsorção de um sólido na superfície do adsorbato (SCHNEIDER, 2008).

3.3.3 Influência das condições no processo de adsorção

Influências internas e externas como pH da solução, temperatura, polaridade do solvente, velocidade de agitação, relação sólido/líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorbato, impurezas presente na superfície do adsorvente entre outras, influenciam o processo de adsorção.

A relação entre o adsorvente e o adsorbato é de fundamental importância, visto que a superfície do adsorvente é tanto química como fisicamente heterogênea, fazendo com que as energias de ligação variem amplamente de um sítio para o outro causando uma adsorção desuniforme (BRINQUES, 2005). A adsorção em temperaturas elevadas diminui ao máximo a eficiência do adsorvente, favorecendo o processo reverso denominado dessorção, que é a retirada do adsorbato da superfície do sólido. Uma das grandes vantagens da adsorção é o fato de poder ser realizada em temperatura ambiente tendo assim menor gasto energético (BRINQUES, 2005).

Estudos como o de Ward & Getzen (1970), mostram uma grande influencia do pH, em processos de adsorção. Estes estudos revelaram uma significativa redução na quantidade adsorvida em virtude do aumento do pH quando este passava de 3 para 7 e de 7 para 11, indicando deste modo um aumento na capacidade de adsorção que cresce diretamente proporcional a concentração das espécies moleculares e inversamente proporcional a diminuição das espécies iônicas (BRINQUES, 2005).

Há uma multiplicidade de estudos realizados buscando padrões de adsorção com maior eficiência, buscando condições térmicas e cinéticas que viabilize um alto rendimento no processo de adsorção.

3.4 Cinética de adsorção

Quando um adsorbato entra em contato com a superfície do adsorvente as moléculas que aderem ao sólido se movimentam em velocidades que são descritas pela cinética de adsorção. A velocidade com que estas moléculas aderem à superfície do sólido depende exclusivamente:

- Das características físico/química do adsorbato como: massa molar, natureza do adsorbato, solubilidade etc.;
- Das características físico/químicas do adsorvente como: natureza do adsorvente, estruturas e tamanhos dos poros;
- Das características físico/químicas da solução como: pH, temperatura e concentração.

De acordo com Valencia (2007), a cinética de adsorção está relacionada com a velocidade descrita em quatro etapas sucessivas representada na Figura 11. Já o processo de dessorção ocorre no sentido inverso das quatro etapas.

1º etapa: Transporte no seio da solução: Nas proximidades da superfície sólida, ou seja, da superfície adsorvente, existe um filme fixo de líquido que transporta o adsorbato (substância a ser adsorvida) para o adsorvente. Este movimento do material a ser adsorvido no líquido para a superfície sólida está representada na Figura 11 (Ponto 1).

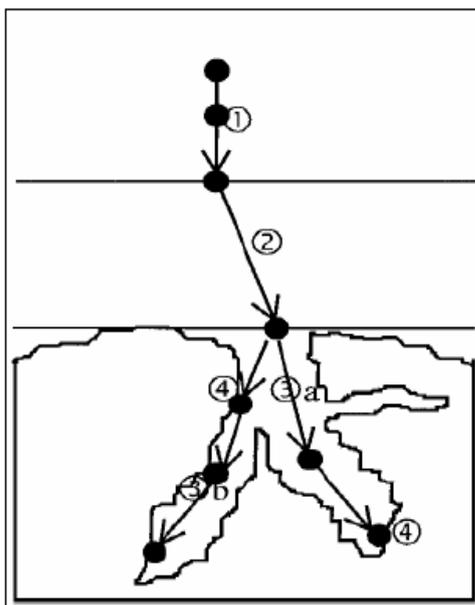
2º etapa: Transporte por difusão através da camada limite: É o movimento do adsorbato que é transportado por difusão externa para as proximidades ou entrada dos poros do material adsorvente. Este transporte está representado na Figura 11 (Ponto 2).

3º etapa: Transporte através dos poros: Ao adentrar os poros do adsorvente, o adsorbato faz um percurso dentro dos poros do adsorvente por uma combinação de difusão interna

molecular através do líquido presente no interior dos poros do sólido com a difusão interna ao longo da superfície do próprio sólido conforme a Figura 11 (Ponto 3).

4º etapa: Adsorção: Que é a ligação do adsorbato através de forças de interação, em sítios disponíveis na superfície sólida dentro dos poros do material adsorvente representada na Figura 11 (Ponto 4).

Figura 11. Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: Valencia (2007).

Como ressalta Schneider, 2008 o estudo térmico com base nas isotermas de adsorção, são complementos dos estudos cinéticos em processos de adsorção.

3.5 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica de adsorção consiste no estudo da condição de equilíbrio durante o processo de adsorção buscando determinar grandezas como ΔH_{ads} , ΔS_{ads} e ΔG_{ads} . Este estudo é fundamental para avaliar a capacidade de adsorção de determinados adsorventes, indicando se o processo está ocorrendo de forma espontânea ou não espontânea, favorável ou desfavorável, endotérmica ou exotérmica, organizada ou desorganizada definidos a partir das Isotermas de adsorção.

A espontaneidade do processo é analisada pelos valores de ΔG_{ads} , sendo negativo indica que o processo de adsorção está ocorrendo de forma espontânea, para o ΔG_{ads}

positivo indica que o processo está ocorrendo de forma não espontânea determinado pela Equação 1 onde:

R = constante dos gases $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

T = temperatura absoluta em K;

K_L = constante a partir das isotermas de adsorção.

$$\Delta G = RT \text{ Ln } K_L \quad (1)$$

Os valores de ΔH_{ads} estão diretamente relacionados à natureza da adsorção, se o processo é endotérmico ou exotérmico. Para $\Delta H < 0$ indicam adsorção de natureza exotérmica. Segundo Ngah (2007) a natureza de adsorção física requer valores baixos para entalpia já em processos de adsorção química os valores são elevados em torno de $40 - 120 \text{ kJ mol}^{-1}$. A desordem na interface adsorvente/adsorbato é indicada pelos valores da entropia ΔS_{ads} , onde os valores positivos indicam um aumento na desorganização da interface (GOK *et al.*, 2008; CHAKRAVARTY *et al.*, 2008).

Para análises dos parâmetros termodinâmicos de adsorção, a equação de Van't Hoff, baseado na Equação 2, origina uma reta que fornece parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS onde:

K_{ad} = constante de equilíbrio do processo de adsorção (CAMBUIM, 2009).

$$\text{Ln}K_{ad} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2)$$

3.5.1 Isotermas de adsorção

Também denominada isoterma de equilíbrio, a isoterma de adsorção é o estudo realizado com a finalidade de conhecer e definir a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente/adsorbato bem como seu comportamento em equilíbrio, sendo, segundo Schneider (2008), uma ferramenta de grande importância para descobrir a interação existente entre adsorbato/adsorvente.

O equilíbrio relaciona a concentração do soluto (adsorbato) na fase fluida e a concentração deste soluto na superfície adsorvente que ocorre quando a taxa com que as

moléculas do adsorbato que são adsorvidas se igualam a taxa com que estas moléculas são desorvidas da superfície sólida (BRINQUES, 2005).

A capacidade de adsorção como descrito no item 3.3, varia em função de diversos fatores, entre eles pressão e/ou concentração e temperatura. Quando esta capacidade adsorptiva varia com a pressão e/ou concentração à temperatura constante, pode-se obter curvas denominadas isotermas de adsorção (CLAUDINO, 2003).

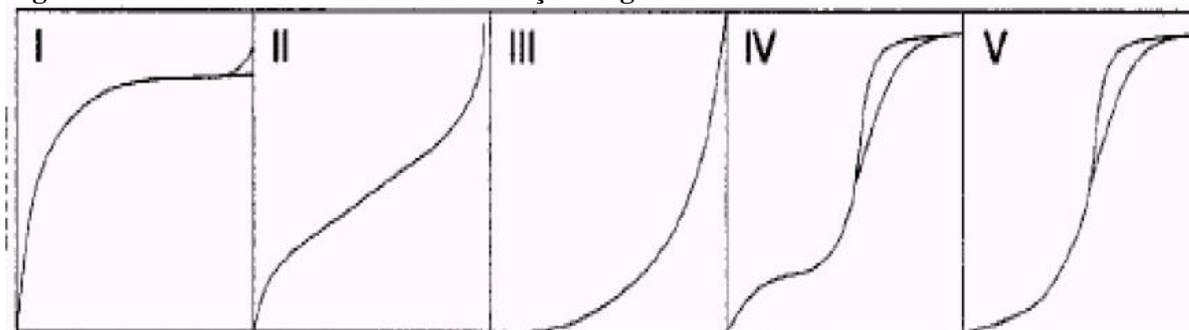
Existem na literatura diferentes tipos de isotermas, onde dependem da natureza do material adsorvente, do adsorbato e do meio onde este fenômeno ocorre, conforme representado no Quadro 3 e na Figura 12.

Quadro 3 - Classificação das isotermas de adsorção

| ISOTERMAS DE ADSORÇÃO | |
|-----------------------|---|
| I | Adsorção em microporos |
| II | Adsorção em sistemas não porosos |
| III e V | Sistemas contendo meso e macroporos (Forças de interações fracas) |
| IV | Adsorção na presença de finos capilares (histerese) |

Fonte: Claudino (2003)

Figura 12. Modelos de Isotermas de adsorção de gases



Fonte: Claudino (2003)

Em ensaios de adsorção a quantidade de adsorvente de massa conhecida representada por (W), é adicionada ao fluido ou líquido contendo o adsorbato (soluto de concentração conhecida) C_0 expresso em (mg.L^{-1}) em um volume determinado V (L). A solução contendo o adsorbato e o adsorvente é mantida sob agitação por um período até que o equilíbrio tenha se estabelecido. A concentração final do soluto é representada por C_e (mg.L^{-1}) , que é a concentração de equilíbrio do soluto na solução, já a concentração do soluto no adsorvente é representada na equação por q_e expressa em (mg.g^{-1}) . A Equação 3

representa o balanço de massa na condição de equilíbrio. Os valores equivalente a C_e podem variar na equação de equilíbrio devido a variação na quantidade de massas do material adsorvente, levando em consideração a temperatura e a concentração inicial da solução sempre constante (BRINQUES, 2005).

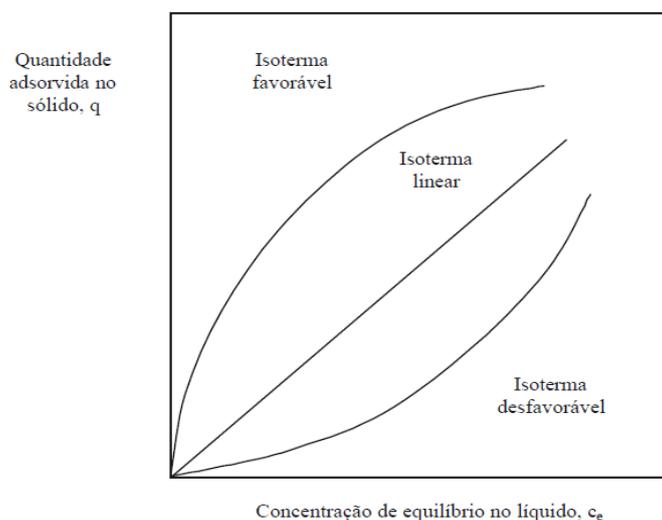
$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{W} \quad (3)$$

Existem diversos modelos de isotermas em três formas conhecidas (Figura 13), a forma côncava (geralmente considerada desfavorável), a forma convexa (geralmente considerada favorável) e a forma linear, que representa a concentração de equilíbrio do líquido C_e (mg.L^{-1}) em função da quantidade adsorvida do sólido q_e (mg.g^{-1}). Destas isotermas, as mais utilizadas em testes de adsorção são as isotermas lineares utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich (BRINQUES, 2005).

A Equação 4 representa uma função linear onde está contida na lei de Henry para adsorção, onde q é a concentração do adsorbato adsorvido na superfície adsorvente no equilíbrio expresso em (mg.g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio do soluto no líquido expresso em (mg.L^{-1}) e K_1 é uma constante que é determinada experimentalmente expressa por (L.g^{-1}) (BRINQUES, 2005).

$$q = K_1 C_e \quad (4)$$

Figura 13. Formas de Isotermas



Fonte: Brinques (2005)

3.5.1.1 Isotermas de Langmuir

Foi o primeiro modelo de isoterma a demonstrar durante o processo de adsorção, o surgimento de uma monocamada na superfície do material adsorvente. Foi proposta por Langmuir em 1918 onde destaca pontos importantes como: a adsorção de todas as moléculas sobre sítios definidos do adsorvente; cada molécula do adsorbato pode ocupar apenas um sítio de adsorção; a energia de adsorção não difere de um sítio para outro permanecendo sempre igual e não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (SCHNEIDER, 2008).

A equação do modelo de Langmuir (Equação 5), q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio e Q_o é a quantidade máxima de adsorção, estas duas variáveis são expressas em $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$, C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato no líquido expresso em $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$, K_L $(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$ é a constante de Langmuir (SCHNEIDER, 2008; BRINQUES, 2005).

$$q_e = \frac{K_L Q_o C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

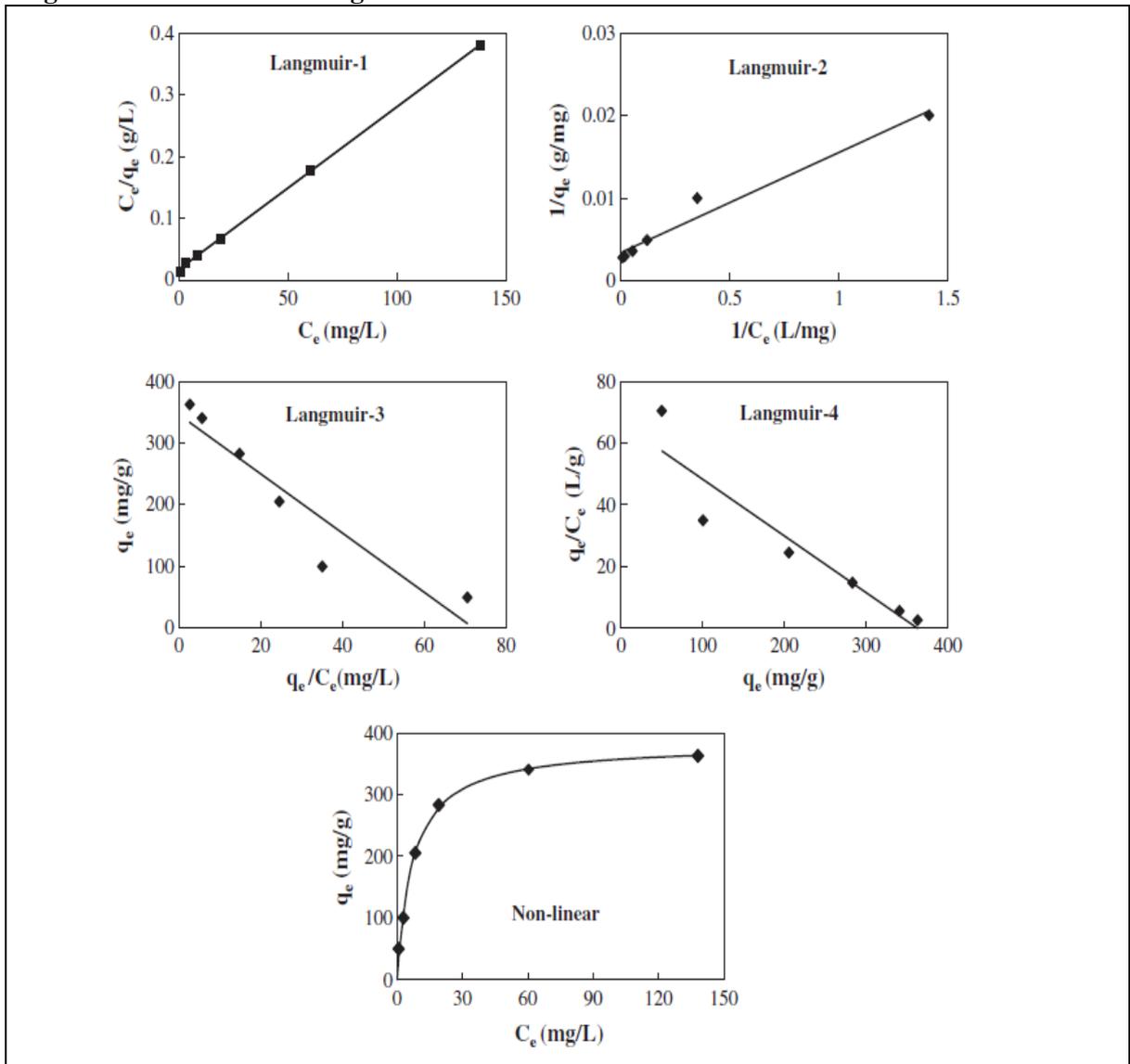
Aplicando a Equação de Langmuir, pode ocorrer linearidade e não linearidade nas isotermas conforme representado na Figura 14, onde demonstram a concentração do adsorvente na solução em equilíbrio em função da quantidade de adsorbato adsorvida (FOO & HAMEED, 2012a), porém, segundo Gonçalves & Beijo (2011), a forma linear das isotermas pode levar a estimativas menos precisas que a forma não linear representado no gráfico Figura 14 q_e $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ em função de C_e $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$.

Para obter as constantes de Langmuir para a forma linearizada é necessários utilizar as equações representadas no Quadro 4 para cada modelo utilizado.

Quadro 4. Fórmulas para o modelo de linearização de Langmuir

| | |
|---|------------|
| $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e$ | Langmuir-1 |
| $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{K_L Q_o C_e}$ | Langmuir-2 |
| $q_e = Q_o - \frac{q_e}{K_L C_e}$ | Langmuir-3 |
| $\frac{q_e}{C_e} = K_L Q_o - b q_e$ | Langmuir-4 |

Figura 14. Isotermas de Langmuir linear e não linear



Fonte: Foo & Hameed (2012b)

As isothermas de Langmuir-1, Langmuir-2, Langmuir-3 e Langmuir-4 da Figura 14, expressa a capacidade adsortiva Q_0 (mg.g^{-1}) em função de K_L a constante de equilíbrio (L.g^{-1}), determinada a partir da isoterma sendo possível obter o valor de K_L a partir do coeficiente linear da reta ($1/K_L$) e a_L (coeficiente de Langmuir relacionados com a capacidade e energia de adsorção) a partir do coeficiente angular da reta (a_L/K_L) (Langmuir-1) representa um gráfico de C_e/q_e (g.L^{-1}) em função de C_e (mg.L^{-1}), (Langmuir-2) representa um gráfico de $1/q_e$ (mg.g^{-1}) em função de $1/C_e$ (L.mg^{-1}), (Langmuir-3) representa um gráfico de q_e (mg.mg^{-1}) em função de q_e/C_e (mg.L^{-1}), (Langmuir-4) representa um gráfico de q_e/C_e (L.g^{-1}) em função de q_e (mg.g^{-1}) (CHOY, 1999).

Na Equação 6 de Langmuir C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial do adsorbato. Esta equação permite identificar o perfil da isoterma demonstrando se o processo ocorreu de forma favorável ou desfavorável através do fator adimensional R_L . O processo é considerado favorável quando ($0 < R_L < 1$), desfavorável quando ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) e irreversível quando ($R_L = 0$) (KUSVURAN, 2005).

$$R_L = \frac{1}{(1 + a_L C_0)} \quad (6)$$

3.5.1.2 Isothermas Freundlich

Na Equação 7 de Freundlich, q_e representa a quantidade de adsorbato adsorvida no estado de equilíbrio expressa em (mg.g^{-1}). O q_e é o produto de C_e (concentração do adsorbato no estado de equilíbrio) expressa em (mg.L^{-1}) e da constante de Freundlich K_f (capacidade de adsorção) que pode ser expressa em (mg.g^{-1} ; mg.L^{-1}), n na equação é uma constante que representa a intensidade do processo de adsorção.

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

Também muito utilizadas, as isothermas de Freundlich, tem em sua equação apresentado resultados muito satisfatórios em diversos trabalhos envolvendo superfície heterogênea, principalmente utilizando como adsorbente o carvão ativado (SCHNEIDER, 2008).

4 Tipos de adsorventes

Adsorventes em geral, são sólidos com porosidade interna, ou seja, com sítios de adsorção capazes de manter em sua superfície moléculas por forças de atração. Dentre os adsorventes mais utilizados e conhecidos se destaca a sílica gel, carvão ativado, zeólitas sintéticas e diversas argilas (FERNANDES, 2005).

Por ser um sólido com grande porosidade interna e fácil de ser produzido a partir de diversos materiais carbonáceos, ou seja, que possui alto teor de carbono, o carvão ativado tem uma grande aplicação como adsorvente com propriedades importantes se destacando como um adsorvente em potencial, diante da boa resistência mecânica para suportar o manuseio e utilização, e também mediante a sua natureza físico-química e seletividade (FERNANDES, 2005).

4.1 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um nome comercial de um sólido que possui forma microcristalina, não grafítica de carbono. Apresenta-se como um sólido predominantemente amorfo na forma de pó ou granulado, que foi processado para desenvolver porosidade interna, aumentando a área superficial e o volume de poros, este aumento, faz com que a superfície do carvão fique com uma porosidade interna como uma espécie de túneis sobrepostos classificada, de acordo com o tamanho, em macro, meso ou microporos (CLAUDINO, 2003).

A maior parte dos materiais carbonáceos utilizados na produção de carvão, possui certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m² g⁻¹. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 m² g⁻¹ se destacando como um carvão com mesoporos e excelente capacidade adsortiva podendo adsorver moléculas tanto em fase líquida como em fase gasosa. Diante disto, sendo aplicado para desintoxicar, desodorizar, filtrar, descolorir, desclorificar e purificar e também como suporte para catalisadores (BINIWALE *et al.*, 2005; MIKULOVA *et al.*, 2007).

As principais características do CA, além da porosidade interna e estruturas dos poros, são as propriedades eletroforéticas e acidez superficial que está condicionada, entre outros fatores, ao tipo de precursor carbonáceo e ao método de ativação usado (BINIWALE *et al.*, 2005).

4.1.1 Área superficial e tamanhos dos poros do carvão

A superfície adsorvente do carvão ativado possui além dos sítios ativos de adsorção, porosidade interna sendo classificados com base no tamanho do diâmetro dos poros classificado de acordo com a IUPAC:

- Macroporos – Os carvões que possuem poros apresentando diâmetro superior a 50 nm;
- Mesoporos – Os carvões que possuem poros com diâmetros entre 2 e 50 nm;
- Microporos secundários – Os carvões que possuem poros com diâmetro entre 0,8 e 2 nm;
- Microporos primários – Os carvões que possuem poros com diâmetro inferior a 0,8 nm.

O carvão comum difere do carvão ativado devido ao aumento da área superficial durante a ativação e do aumento dos poros.

4.1.2 Produção de carvão ativado

Existem duas etapas principais na produção do carvão ativado, sendo elas a ativação e a carbonização. A ativação caracteriza-se pelo aumento da área superficial, e a carbonização é a pirólise do material carbonáceo (CLAUDINO, 2003).

4.1.2.1 Ativação

A ativação é o processo onde o material carbonáceo é submetido a formas de impregnação, ou seja, o material é colocado em contato com um agente de ativação, seja ele químico ou físico, onde através de reações secundárias ocorre um aumento da área superficial do material e conseqüentemente ocasiona um aumento significativo dos poros e dos sítios ativos, visando controlar as características básicas do material como distribuição dos poros, área superficial específica, atividade química, resistência mecânica entre outras (CLAUDINO, 2003).

Existem duas formas de ativação: Ativação física e Ativação química.

4.1.2.1.1 Ativação física

A ativação física é, normalmente, feita pela carbonização seguida pela ativação com vapor ou CO₂; durante a carbonização o material é pirolisado para remover outros

elementos presentes na composição da matéria-prima, assim, a ativação ocorre, em temperaturas entre 700-1100 °C, usando gases que abrem e desenvolvem a porosidade do material carbonizado (DIAS *et al.*, 2007)

As principais reações endotérmicas que ocorrem durante a ativação física estão relacionadas no Quadro 5, onde os gases de ativação e agentes oxidantes se comportam em faixas de temperaturas que variam entre 1073K a 1273K (CLAUDINO, 2003).

Quadro 5. Principais reações que ocorrem durante ativação física

| | |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| $C_f + H_2O \rightarrow CO + H_2$ | $\Delta H = +117 \text{ kJ/mol}$ |
| $C_f + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ | $\Delta H = +75 \text{ kJ/mol}$ |
| $C_f + CO_2 \rightarrow 2CO$ | $\Delta H = +159 \text{ kJ/mol}$ |

Fonte: Claudino (2003)

4.1.2.1.2 Ativação química

A ativação química é um método de uma única etapa, que consiste na carbonização em presença de um agente desidratante, como por exemplo, $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH , H_2SO_4 ou K_2CO_3 . Os agentes químicos ajudam a desenvolver a porosidade do CA, por meio de desidratação e degradação. A mistura do agente químico com o material carbonoso é, então, aquecida em temperatura máxima em torno de 750 °C. O uso de temperatura mais baixas, comparado ao método físico, é compensado pela interação entre os ativantes e o esqueleto carbonáceo. As principais vantagens do método químico são: o maior rendimento, temperatura mais baixa de ativação (menor gasto de energia), menor tempo de ativação e, geralmente, maior desenvolvimento de porosidade. Entre as desvantagens estão, os gastos com ativadores e a necessidade de realizar um estágio adicional de lavagem para remover o agente químico (DIAS *et al.*, 2007).

4.1.2.2 Carbonização

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do material carbonáceo, que geralmente ocorre em gás inerte (fluxo de nitrogênio) visando um maior rendimento e um menor teor de cinzas durante o processo. A Carbonização acontece em temperaturas superiores a 473 K, em temperaturas elevadas todos os gases voláteis existentes como CO , CO_2 , H_2 , CH_4 são removidos (CLAUDINO, 2003).

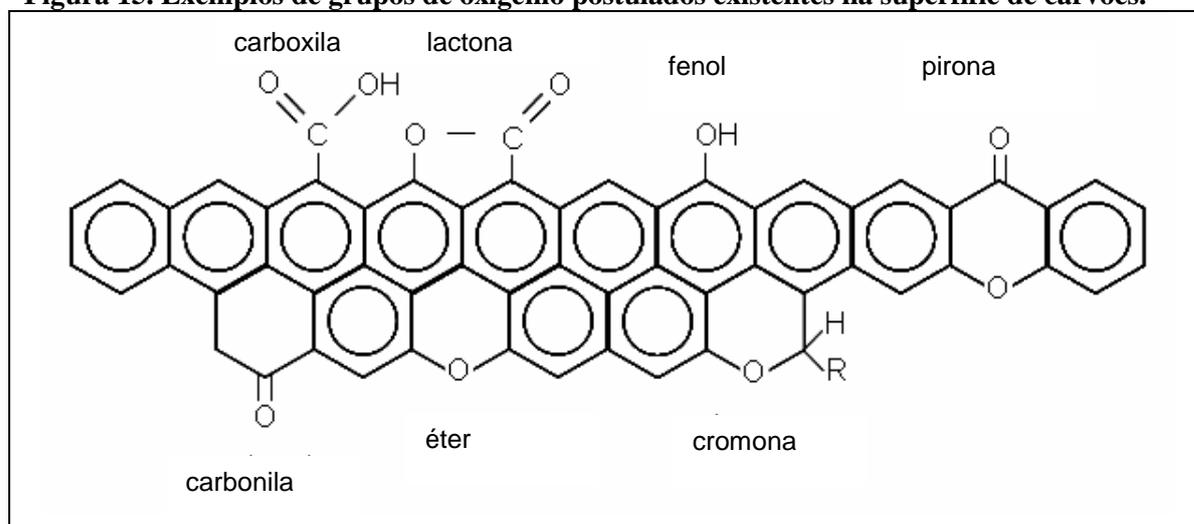
A carbonização pode ocorrer antes ou depois a ativação, geralmente na ativação física a carbonização ocorre antes da ativação, já na ativação química ocorre depois, primeiro o material é impregnado com o agente ativante e depois é carbonizado.

4.1.3 Estrutura química do carvão ativado

O CA tem uma estrutura química que influencia fortemente a capacidade de adsorção e está associado com uma quantidade apreciável de outros átomos tais como oxigênio e hidrogênio, mas pode também conter átomos de cloro, nitrogênio e enxofre, derivados do material bruto, do processo de ativação para a produção do carvão ou de um pós-tratamento específico. Estes átomos estão quimicamente ligados nas bordas das folhas de aromáticos e formam compostos na superfície ou sistemas de anéis heterocíclicos, se eles estiverem incorporados entre dois átomos de carbono. Alguns dos grupos de oxigênio superficiais encontrados sobre o CA são esquematicamente representados na Figura 15 (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998).

Os carvões apresentam um caráter ácido-base, desenvolvido como resultado da oxidação da superfície e dependente do histórico de sua formação e da temperatura na qual foi oxidado. As estruturas superficiais de oxigênio são, geralmente, muito estáveis, mesmo sob vácuo, em temperaturas abaixo daquela em que ocorre sua formação. Entretanto, quando estes são aquecidos em temperaturas mais altas, se decompõem para produzir CO_2 e H_2O , em temperaturas mais baixas, em CO e H_2 em temperaturas mais altas (BANSAL *et al.*, 1988).

Figura 15. Exemplos de grupos de oxigênio postulados existentes na superfície de carvões.



Fonte: Rodríguez-Reinoso (1998)

Devido ao caráter anfótero da superfície do CA, em razão da presença de grupos funcionais ácidos e/ou básicos, as propriedades de superfície podem ser influenciadas pelo valor do pH de equilíbrio com a fase líquida. Os efeitos dos grupos superficiais na adsorção de eletrólitos orgânicos, incluindo eletrólitos fracos tais como os fenóis são significativamente mais complexos que os efeitos da porosidade. Deve-se considerar a carga da superfície do carbono assim como a extensão da ionização do soluto (MÜLLER 1980). A carga superficial do CA é antes de tudo uma função do pH da solução. O valor do pH em que a carga superficial é zero é chamado *ponto de carga zero* (PCZ). Para carbonos anfóteros típicos, a superfície é de carga positiva em $\text{pH} < \text{PCZ}$ e de carga negativa em $\text{pH} > \text{PCZ}$. O ponto isoeletrico, PIE, denota o valor do pH onde o potencial na superfície é zero. Na prática, pH_{PIE} está normalmente nas proximidades do PCZ, mas apresenta-se mais baixo que este para CA (COOKSON, 1978).

MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos descritos neste capítulo foram realizados no Laboratório de Catálise e Química dos Materiais (LCQM), localizado no Centro de Pesquisas em Química (CEPEQ) da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), no *Campus* Juvino Oliveira, Itapetinga – BA, durante o período de janeiro de 2012 a janeiro de 2013, com a colaboração do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), onde algumas caracterizações foram realizadas.

1 Coleta dos resíduos de biomassa e preparo do carvão

1.1 Coleta dos resíduos de biomassa da casca do cupuaçu e dos caroços do pequi

As cascas do cupuaçu foram coletadas de uma fábrica de polpas, situada na região Sudoeste da Bahia, já os caroços do pequi, foram recolhidos após o consumo, os quais seriam descartados em lixos domésticos (Figura 16).

Figura 16. Resíduos de biomassa



Fonte: Autor

Após a coleta, os resíduos foram secos ao sol por cerca de 2 horas para a perda de umidade. As cascas do cupuaçu foram quebradas, com auxílio de um martelo de aproximadamente 2 kg, em pedaços menores, de forma a se adequar ao tamanho do

moinho. Os caroços do pequi foram partidos para a retirada das castanhas conforme mostra a Figura 17.

Figura 17. Caroços do pequi após ter retirado as castanhas



Fonte: Autor

Em seguida as amostras foram trituradas em um moinho de facas com peneiras de 2 mm, separando partículas menores que 2 mm conforme a Figura 18

Figura 18. Material moído



Fonte: Autor

1.2 Processo de impregnação

O processo de impregnação foi realizado utilizando uma massa pulverizada do material carbonáceo, que foi impregnada com o agente de ativação, carbonato de potássio (K_2CO_3) em uma razão de impregnação (R_i) de 2,0 ($R_i = \text{massa do ativante}/\text{massa do material de biomassa seco e pulverizado}$), umedecido com água destilada suficiente para formar uma pasta.

1.2.1 Impregnação dos resíduos do cupuaçu e do pequi

A ativação química ocorreu pesando-se em um béquer uma massa de 100,0000 g \pm 0,0001 dos materiais carbonáceos pulverizado e impregnado com 200,0000 g \pm 0,0001 g de K₂CO₃ pesados em balança analítica AUX 220 - Shimadzu, em seguida umedecido aos poucos com água destilada até a total distribuição uniforme do agente de ativação no material carbonáceo. A mistura contendo o agente de ativação foi aquecida a 85 °C, sob agitação em um agitador magnético RH BASIC 1 - IKA, entre 1h40min e 2h00min. Em seguida, as amostras foram secas a 110° C, em estufa, por 20 h, e armazenadas em dessecador (Figura 19).

Na Tabela 3 estão apresentadas a quantidade, tempo e temperatura utilizada para impregnar o material a partir dos resíduos de biomassa, sendo m_R a massa (g) do resíduo de biomassa; m_A a massa (g) do agente de ativação (K₂CO₃); V o volume (mL) utilizado para umedecer o material e T o tempo gasto para impregnação completa.

Tabela 3 - Dados da ativação química impregnada com K₂CO₃

| Resíduo de Biomassa | m _R (g) | m _A (g) | V(mL) | T (°C) | t (min) |
|-------------------------|--------------------|--------------------|--------|--------|---------|
| Caroços do Pequi | 100,00 | 200,00 | 200,00 | 85 | 100 |
| Casca do Cupuaçu | 100,00 | 200,00 | 228,00 | 85 | 120 |

Fonte: Autor

Figura 19. Material (resíduo do cupuaçu) impregnado com K₂CO₃



Fonte: Autor

1.3 Carbonização

Foram utilizadas as mesmas metodologias de carbonização para os materiais a partir do caroço do pequi e da casca do cupuaçu. Após a secagem em estufa, o material seco de ambas as biomassas foram colocadas em cadinhos de porcelana e carbonizadas em uma mufla 3P-S 3000 – EDG com razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com um tempo de residência de 120 minutos em temperatura a 600°C . Após este período, com rampa de resfriamento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, o carvão foi resfriado até a temperatura ambiente.

Figura 20. Carvão da casca do cupuaçu (esquerda) e do caroço do pequi (direita) após carbonização



Fonte: Autor

1.4 Processo de lavagem do carvão

Para lavagem do carvão, foi preparada uma solução 2,5% (m/v) HCl. As amostras de carvão foram lavadas com ácido clorídrico e com água destilada para retirar todo o excesso do agente ativante, visando neutralizar o pH do carvão em suspensão, medindo-se o pH da água de lavagem até que não houvesse variação.

Primeiro o carvão foi colocado em contato com o a solução HCl 2,5% (m/v) por cerca de 20 minutos, em seguida, separado por filtração a vácuo. O pH da água de lavagem foi medido com auxílio de um pH-metro W3B Engineering. Logo após, foram feitas várias lavagens com água quente e com água fria, até que o pH da água de lavagem atingisse valores entre 6,0 e 6,5. Após a lavagem o material foi levado à estufa para secar a 110°C em um período de 6 horas sendo em seguida armazenada em frascos fechados e acondicionada em dessecador.

2 Caracterização dos carvões ativados

2.1 Determinação do teor de água

O percentual de água no carvão foi determinado de acordo com a norma ASTM2867-95, utilizando-se pesa-filtros. Uma massa de 0,1029 g foi pesada analiticamente em um cadinho seco e calibrado e colocado em estufa a 150 °C, após 1 hora o cadinho com o carvão foi retirado da estufa e colocado em dessecador até atingir a temperatura ambiente, em seguida, pesado e por diferença da massa do cadinho que foi previamente anotada, a massa do carvão foi determinada. Este procedimento foi realizado até que entre duas pesagens consecutivas apresentasse massas constantes. O teor de água foi analisado a partir da Equação 8.

$$\% \text{ ÁGUA} = \frac{m_A - m_{A\text{seca}}}{m_A} \times 100 \quad (8)$$

Onde: m_A = massa da amostra e $m_{A\text{seca}}$ = massa da amostra seca

2.2 Determinação do teor de cinzas

O percentual de cinzas foi determinado utilizando a última massa pesada na determinação do teor de água (com o cadinho seco). O cadinho com uma massa de aproximadamente 0,1 g do carvão foi calcinada em mufla com razão de aquecimento 10° C min⁻¹ em temperatura de 600 °C por 10 h. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, foi realizada a pesagem do material e colocado novamente na mufla para calcinar por mais 60 min a 600 °C. Este procedimento foi realizado até obter massas constantes entre duas pesagens consecutivas.

O percentual de cinzas foi determinado a partir da Equação 9.

$$\% \text{ CINZAS} = \frac{m_{Ca}}{m_C} \times 100 \quad (9)$$

Onde: m_{Ca} = última massa calcinada pesada e m_C = massa inicial do carvão

2.3 Determinação do pH em suspensão

O pH em suspensão foi determinado pesando-se analiticamente, em um béquer de 50 mL, uma massa de 0,05 g do carvão em contato com 5 mL de água deionizada. A mistura foi aquecida por cerca de 5 minutos e deixada resfriar até a temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionada à mistura mais 5mL de água deionizada e por fim foi medido o pH em suspensão.

2.4 Método de Boehm

O método de Boehm, consiste na neutralização dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície do carvão, sendo os grupos básicos neutralizados com HCl e os grupos ácidos neutralizados com bases de forças diferentes pelo método de titulação (GUIMARÃES, 2006).

Este método utilizado fornece informações importantes sobre os grupos funcionais presente na superfície do carvão, visto que segundo Boehm, a base NaOH, neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, o Na₂CO₃ neutraliza por retorno os grupos carboxílicos e lactônicos, já o NaHCO₃ neutraliza apenas os grupos carboxílicos. (GUIMARÃES, 2006).

2.4.1 Determinação dos grupos básicos

Aplicando a metodologia baseada no método de Boehm, pesou-se em um béquer uma massa de aproximadamente 0,1500 g do carvão, e foi adicionada à massa, 50,00 mL da solução padronizada HCl 0,1 molL⁻¹. O béquer foi fechado com filme plástico e agitado com auxílio de um agitador magnético por aproximadamente 24 h, à temperatura ambiente. Após este período, a amostra foi centrifugada por 10 minutos. Uma alíquota de 10,00 mL foi retirada da mistura e transferida para um erlenmeyer de 250 mL com 5 gotas da solução de fenolftaleína 1% em seguida a alíquota foi titulada com uma solução padronizada de NaOH 0,1 molL⁻¹. As análises foram realizadas em triplicata, a titulação do branco foi realizada em duplicata. Os grupos básicos na superfície do carvão foram determinados aplicando a Equação 10.

$$G_{\text{BÁSICOS}} = \frac{V_T \cdot N_b \cdot (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (10)$$

Dado na equação:

V_b e V_{am} = volumes da solução padrão NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$ gastos na titulação da amostra e na titulação do branco (mL).

V_T = volume do HCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ adicionado a amostra (mL).

V_{al} = volume da alíquota retirada após centrifugação (mL).

N_b = concentração de NaOH (molL^{-1}).

2.4.2 Determinação dos grupos ácidos

Utilizando o método de Boehm, os grupos funcionais ácidos foram determinados pesando analiticamente três amostras, cada uma delas com uma massa de 0,1000 g do carvão e colocadas em erlenmeyers de 250 mL contendo 50,00 mL de uma solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3), cada uma destas soluções com concentrações $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Os erlenmeyers contendo as respectivas amostras foram fechados com filme plástico e agitados com auxílio de agitadores magnéticos por aproximadamente de 24 h, à temperatura ambiente. Após este período, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos. Uma alíquota de 10,00 mL foi retirada de cada uma das amostras e transferidas para erlenmeyers de 250 mL com um excesso de HCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Em seguida, as amostras foram fervidas e resfriadas até atingir a temperatura ambiente, e então foram adicionadas 5 gotas da solução de fenolftaleína 1%. As alíquotas foram tituladas por retorno com uma solução padronizada de NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Às alíquotas contendo carbonato de sódio e bicarbonato, foram adicionados 20 mL de HCl. As análises foram realizadas em triplicata, a titulação do branco foi realizada em duplicata. Os grupos funcionais ácidos na superfície do carvão foram determinados aplicando a Equação 10, onde V_T é o volume da solução de NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , os termos V_b e V_{am} entre parênteses terão as suas posições trocadas na Equação.

2.5 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos carvões produzidos a partir do resíduo do cupuaçu e do caroço do pequi foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro FTIR ALPHA-T da Bruker, com uma faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} a partir de amostras em pastilhas de 0,1% em KBr.

2.6 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

Para a determinação do PCZ foi utilizada a metodologia citada (REGALBUTO *et al.*, 2004) em “ Experimento dos 11 pontos” onde 10 mL de água destilada foi adicionada a 10 mg do CA fazendo um ajuste em 11 diferentes faixas de pH (1,2,3,4,5,6,8,9,10,11 e 12). A solução contendo o carvão ficou sob agitação por 24 horas em seguida foi medido o pH final da solução.

2.7 Difração de Raio X

A caracterização por Difração de Raios X foi realizada no Instituto de Química da USP. Utilizou-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-600 com tubo de cobre ($\text{CuK}_\alpha = 1,54051 \text{ \AA}$) sob uma tensão de 40Kv, uma corrente de 30mA e monocromador de grafite.

2.8 Área Superficial (BET) e Volume dos Poros

A determinação da Área Superficial Específica (BET) e distribuição de volume de poros foram realizadas no Instituto de Química da USP, através da técnica de adsorção de nitrogênio utilizando um Analisador Automático de Adsorção Física Quantachrome onde uma massa de aproximadamente 0,5 g foi acondicionada em uma cela de quartzo e aquecida em atmosfera de nitrogênio em uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ com uma temperatura aproximada de 160°C com um tempo de permanência de 6 horas.

3 Preparo da solução de azul de metileno estudo de massas

3.1 Preparo da solução de azul de metileno

Foi preparada 250 mL de solução estoque de AM ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) $10.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ com a finalidade de obter diversas soluções com concentrações distintas a partir de uma mesma solução estoque. Estas soluções com concentrações diferentes foram obtidas por meio de diluição. Após o preparo da solução estoque, esta foi armazenada em frasco escuro para evitar absorção de luz.

3.2 Estudos de massas

Os estudos de massa têm por finalidade detectar a eficiência do adsorvente em adsorver um determinado adsorbato, analisando qual a mínima massa do adsorvente necessária para adsorver com a máxima eficiência esse adsorbato.

3.2.1 Construção da curva analítica

Para os estudos de massa foram realizadas varreduras de absorvância para detectar a faixa espectral de absorção do azul de metileno, em seguida, foram preparadas soluções por meio de diluição da solução estoque de AM com diferentes concentrações. Os valores das concentrações foram determinados de modo a manter a faixa linear da relação entre a absorvância e a concentração do AM, favorecendo a lei de Lambert Beer. Utilizando um espectrofotômetro (UV/Vis) Biochrom Libra S70 com comprimento de onda 663nm, foram detectadas as absorvâncias nas diferentes concentrações e determinada a concentração residual do azul de metileno após o processo de adsorção, para, deste modo, determinar o percentual de remoção.

3.2.2 Adsorção do azul de metileno em diferentes massas

Foram pesadas diferentes massas do carvão e colocadas em tubos de ensaio em contato com 15 mL de uma solução 100 mg.L⁻¹ de AM deixando sob agitação por 12 h com uma rotação de 30 rpm. Após agitação as amostras foram deixadas em repouso por aproximadamente 2 h. Em seguida, foi retirado o sobrenadante e centrifugado por 30 min. Com auxílio de uma pipeta de Pasteur, foi retirado com cuidado o sobrenadante após a centrifugação de forma a não dispersar o carvão decantado e evitar qualquer possível interferência na leitura.

A leitura da absorvância foi realizada utilizando o espectrofotômetro (UV/Vis) Biochrom Libra S70, com comprimento de onda 663nm e o percentual removido foi calculado de acordo com a Equação 11.

$$\boxed{\% \text{ removido} = \frac{(C_o - C_e) \times 100}{C_o}} \quad (11)$$

Onde:

C_o = Concentração inicial do adsorbato (mg.L⁻¹)

C_e = Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L⁻¹)

4 Determinação do pH de adsorção

Para determinar o melhor pH de adsorção foi utilizada 18,00 mg CAC e 93,30 mg CAP em contato com 5 mL da solução de AM 100,00 mg.L⁻¹, sendo ajustado o pH nas faixas (2, 4, 6, 7, 8, 10 e 12), com solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Depois de deixado sob agitação com uma rotação de 30 rpm por 12 h, para deste modo garantir o equilíbrio entre as duas fases (adsorvente/adsorbato), foi medida a absorvância utilizando o espectrofotômetro (UV/Vis) Biochrom Libra S70, com comprimento de onda 663nm e calculado o percentual removido, aplicando a Equação 11. O melhor pH de adsorção foi analisado com base no melhor percentual de remoção.

5 Estudos cinéticos

Para a determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção, foi utilizada a massa previamente estudada e descrita no item 3.2. Pesou-se 18,00 mg CAC e 93,3 mg CAP em contato com 5,0 mL da solução de 250,00 mg.L⁻¹ e 200,00 mg.L⁻¹ AM para os respectivos carvões, para cada solução foi ajustado o pH conforme o item 4. A solução contendo o CA das diferentes biomassas foram deixados sob agitação a 30 rpm em temperatura de 25°C em períodos de 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150 e 180 min para o CAP e 10, 20, 30, 40, 40, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 min para o CAP. A cada intervalo de tempo foi realizada a leitura da absorvância com auxílio do espectrofotômetro (UV/Vis) Biochrom Libra S70, utilizando o comprimento de onda 663nm e aplicando a Equação 11 foi calculado o percentual removido. Este estudo tem por finalidade detectar o tempo necessário para que as duas fases (adsorvente/adsorbato) atinjam o equilíbrio.

6 Isotermas de adsorção

A partir dos estudos das isotermas de adsorção foram determinados os parâmetros termodinâmicos de adsorção onde foram utilizadas curvas de equilíbrio variando a temperatura (20, 30, 40 °C) para os dois carvões estudados. Os estudos das isotermas como apresentado neste trabalho no item 3.5.1 do Referencial Teórico, foi realizada utilizando 18,00 mg CAC e 93,3 mg CAP em 5 mL de diferentes concentrações da solução de AM variando entre 10 mg.L⁻¹ a 1000 mg.L⁻¹, deixando o material sob agitação a 30 rpm por tempo determinado no estudo cinético item 5 (Materiais e Métodos) para cada carvão específico após ajustado o pH com solução padronizada de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e NaOH 0,1

mol.L⁻¹ conforme o melhor pH de adsorção item 4 (Materiais e Métodos). O processo de adsorção ocorreu em tubos de ensaio fechados, adaptados em uma bomba rotativa para favorecer uma total distribuição e contato da superfície do adsorvente com o adsorbato. Após atingido o equilíbrio, as amostras foram centrifugadas, e uma alíquota do sobrenadante foi retirada com cuidado de forma a não haver perturbação no sistema e dispersão do carvão, e realizada a leitura da absorbância utilizando o espectrofotômetro (UV/Vis) Biochrom Libra S70, com comprimento de onda 663nm. A quantidade de AM adsorvida foi calculada aplicando a Equação 3.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 Coleta do resíduo de biomassa

Os caroços do pequi diferem das cascas do cupuaçu por ser um resíduo pouco aproveitado em virtude da quantidade de espinhos presentes nos caroços, dificultando o seu manuseio e utilização. Sendo um fruto muito utilizado e consumido em diversas regiões do país, gera uma grande quantidade de resíduos oriundos do consumo pela população e da sua utilização no ramo industrial. Grande parte destes caroços é descartada como lixo doméstico. Não se tem estudos utilizando este resíduo na produção de carvão ativado ou como fonte energética, como acontece com outros resíduos de biomassa abordados neste trabalho.

2 Ativação química e carbonização dos resíduos de biomassa

Após a secagem por 20 h, a massa do material seco do resíduo do cupuaçu foi de 285,88 g, a do resíduo do pequi foi de 262,24 g. Após a carbonização não foi detectado o rendimento real, visto que as duas carbonizações foram realizadas sem atmosfera inerte, a massa final obtida após a carbonização foi de 8,23 g (resíduo do cupuaçu) e 5,35 g (resíduo do pequi), obtendo um percentual muito pequeno comparado à massa inicialmente carbonizada. Do resíduo do cupuaçu obteve-se 5,35% de massa de carvão e do resíduo do pequi obteve-se 8,24% de massa do carvão.

3 Caracterização do carvão ativado

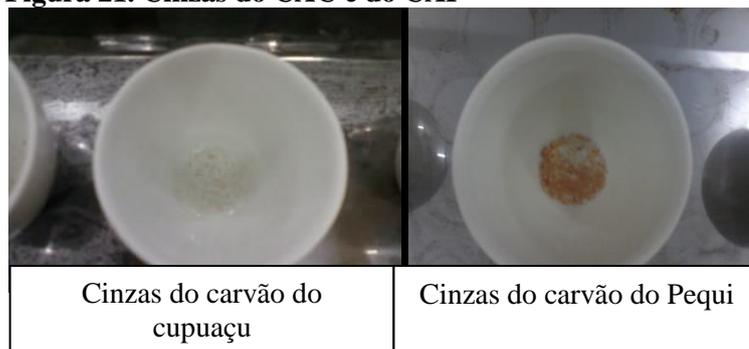
3.1 Teor de água

Os carvões obtidos a partir dos resíduos de biomassa da casca do cupuaçu (3,01%) e do caroço do pequi (1,36%) apresentaram resultados satisfatórios visto que para um carvão apresentar excelente capacidade adsorptiva, ele não deve exceder 8% de água (CRUZ JUNIOR, 2010), estando dentro do limite aceitável para a água.

3.2 Teor de cinzas

As amostras se diferem significativamente quanto ao teor de cinzas. Observa-se na Figura 21 que o CAP apresentou um percentual muito elevado de cinzas 24,7% , já o CAC apresentou 2,53%.

Figura 21. Cinzas do CAC e do CAP



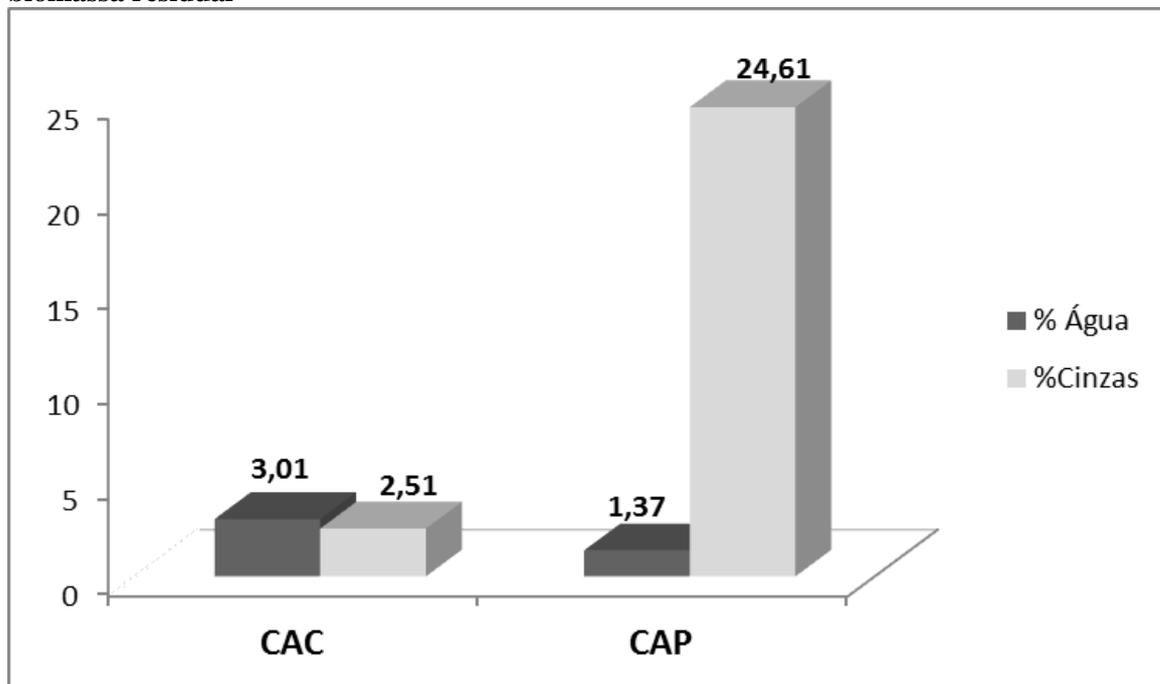
Fonte: Autor

3.3 Comparação do teor de água e cinzas das diferentes biomassas

Comparados os resultados do teor de cinzas e água dos carvões obtidos das duas biomassas estudadas, constatou-se que apesar de apresentar um bom teor de água em contrapartida o CAP teve um altíssimo teor de cinzas, estudos posteriores serão realizados para detectar a influência do material precursor, ou se podem ser realizados outros métodos de tratamento (como outra metodologia de lavagem) com a finalidade de reduzir este teor de cinzas no carvão. O CAC cupuaçu mostrou um excelente resultado quanto ao teor de cinzas e água, comparado a outras metodologias utilizando este mesmo precursor (CRUZ JUNIOR, 2010). Os resultados comparativos do teor de água e cinzas nos carvões de biomassa residual estão apresentados na Figura 22.

A baixa eficiência no processo de adsorção em um carvão com elevado teor de cinzas ocorre devido ao aumento da quantidade de matéria inorgânica e do baixo conteúdo de carbono, porém mesmo com esta implicação, existem estudos como o de Soares (1998) onde apresentaram resultados favoráveis na remoção de corantes utilizando carvão com elevado teor de cinzas.

Figura 22. Resultados da terminação dos teores de água e cinzas dos carvões ativados de biomassa residual



Fonte: Autor

3.4 Determinação do pH em suspensão

Na Tabela 4 está apresentado o valor do pH do carvão em suspensão, determinado segundo a norma Japanese Industrial Standard (JIS) citada por Guimarães (2006) e adaptada com relação à massa estudada.

O elevado valor do pH em suspensão do CAP, pode estar relacionado ao elevado teor de cinzas presente no carvão e não a um caráter básico do carvão como apresentado no método de Boehm onde apresentou uma maior incidência de grupos fenólicos e confirmado no espectro FTIR.

Tabela 4 - Determinação do pH em suspensão

| Amostra | CAC | | | CAP | | |
|-----------------------|-------------|--------|--------|--------------|--------|-------|
| | 1° | 2° | 3° | 1° | 2° | 3° |
| Ensaio | | | | | | |
| massa CA (g) | 0,0522 | 0,0526 | 0,0515 | 0,0501 | 0,0505 | 0,051 |
| V(mL)H ₂ O | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| pH | 6,51 | 6,86 | 6,79 | 10,61 | 10,60 | 10,63 |
| Média (pH) | 6,72 ± 0,15 | | | 10,61 ± 0,01 | | |

Fonte: Autor

3.5 Determinação dos grupos ácidos e básicos utilizando o método de Boehm

Com base no método de Boehm, foram determinados os grupos básicos e ácidos (carboxílicos, lactônicos e fenólicos) do CAC e do CAP.

Tabela 5 - Determinação dos grupos ácidos e básicos na superfície dos carvões

| Grupos ($X \pm s$) ($mEq g^{-1}$) | | | | | | |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Amostra | CAC | | | CAP | | |
| | Carboxílicos | Lactônicos | Fenólicos | Carboxílicos | Lactônicos | Fenólicos |
| Grupos Ácidos | 0,023 $\pm 0,003$ | 0,005 $\pm 0,002$ | 0,215 $\pm 0,001$ | 0,053 $\pm 0,004$ | 0,010 $\pm 0,002$ | 0,205 $\pm 0,007$ |
| Grupos Básicos | 0,003 \pm 0,001 | | | 0,058 \pm 0,002 | | |

Fonte: Autor

Os resultados apresentados na Tabela 5 expressam as médias aritméticas das três determinações e o desvio padrão correspondente das análises dos carvões CAC e CAP. Com base nas análises feitas pode-se inferir que na superfície do CAC e do CAP, há uma presença em grande destaque de grupos Fenólicos. O total de grupos ácidos são superiores aos grupos básicos demonstrando características ácidas nos dois carvões.

3.6 Resultados da espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier, para o CAC e para o CAP apresentaram bandas largas de absorção na região aproximada de 3447 cm^{-1} onde pode ser atribuída a vibrações de estiramento axial de grupos O-H. Segundo Guillarduce et al, (2006) esta banda pode estar atribuída a presença de grupos fenólicos em concordância com a titulação de Boehm onde apresenta fortemente a presença de grupos fenólicos. A baixa incidência de grupos carboxílicos está representada na ausência de bandas na região de 2500 cm^{-1} onde é característica destes grupos. A intensidade das bandas largas de absorção na região entre 3400 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} nos dois carvões estão atribuídas à presença de água adsorvida.

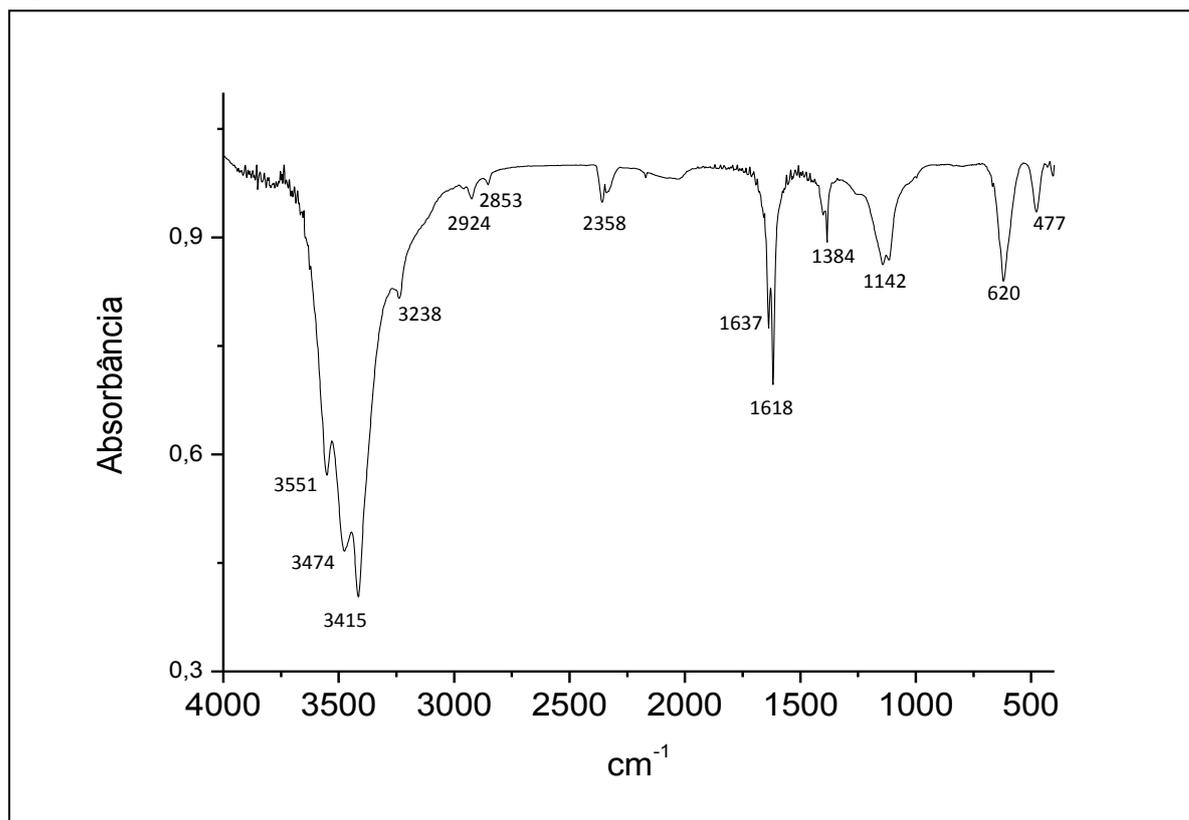
Outro fator preponderante que indica a presença de grupos fenólicos nos sítios ativos do carvão é relatado por Pereira (2011) onde bandas largas na região de 3400 cm^{-1} , podem estar relacionadas a interações intermoleculares do grupo O-H de materiais lignocelulósico, sugerindo que nos carvões possa haver interações entre os grupos O-H de grupos fenólicos superficiais presentes.

Bandas situadas na região 1380 cm^{-1} e 1117 cm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações de deformação O-H e de estiramento C-O presentes em compostos fenólicos (PUZIY *et al.*, 2007). Estas bandas de absorção estão presentes no CAC e no CAP.

No CAC e no CAP foram observadas bandas de absorção na região aproximada de 1637 cm^{-1} e 1618 cm^{-1} as quais, segundo Cambuim (2009), estão associadas a estiramento de olefinas C=C. As bandas em 620 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação O-H fora do plano (PEREIRA, 2011; RAMOS *et al.*, 2009; GUILARDUCE *et al.*, 2006).

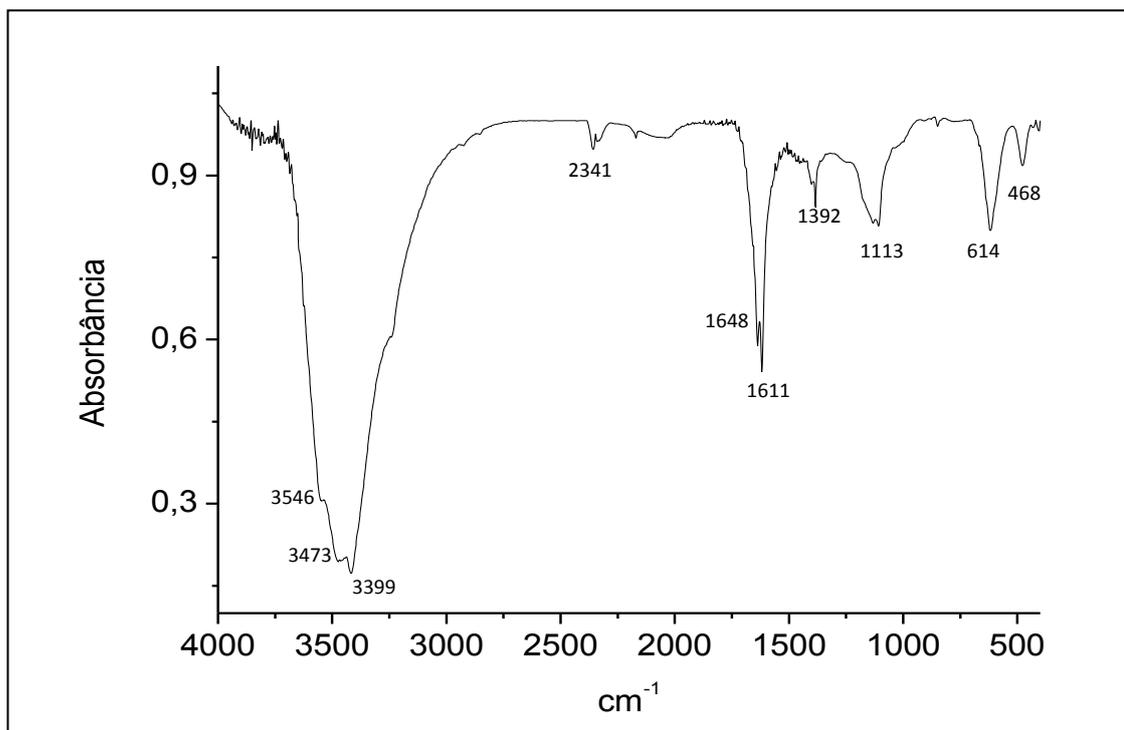
Bandas situadas na região 2924 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} para o CAC, foram atribuídas a estiramentos C-H dos grupos metila e metilenos (CAMBUIM, 2009). No CAP estas bandas apresentaram-se como ombros, provavelmente devido ao menor teor do material carbonáceo em razão do alto teor de cinzas.

Figura 23. Resultado do FTIR – CAC



Fonte: Autor

Figura 24. Resultado do FTIR – CAP



Fonte: Autor

3.7 Avaliação ponto de carga zero (PCZ)

Após medido o pH final da solução, foi detectado o PCZ equivalente à média aritmética e o desvio padrão dos pontos que apresentaram constantes representados na Tabela 6. Para o CAC o PCZ foi $7,19 \pm 0,055$ e para o CAP foi de $8,02 \pm 0,099$. Nesta faixa onde não houve variação do pH, a superfície adsorvente se comporta como um tampão.

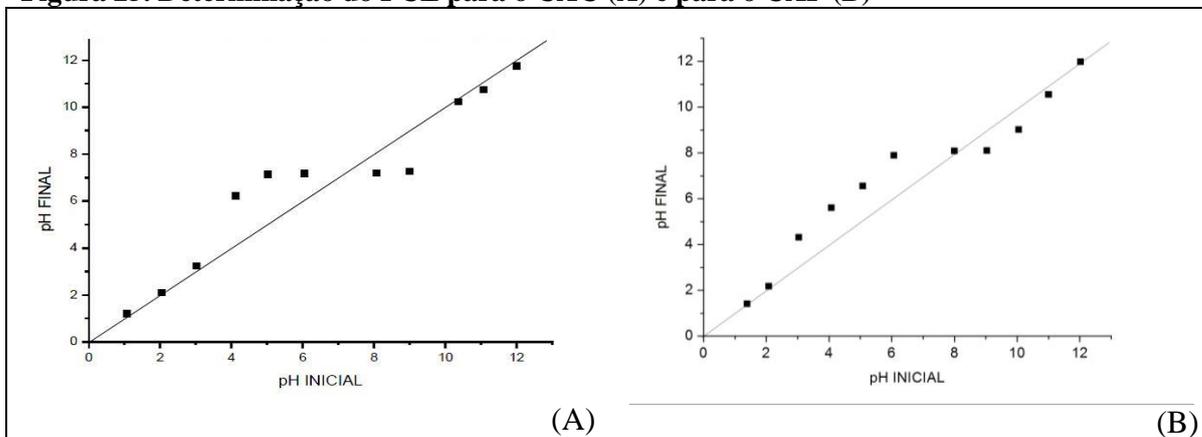
Tabela 6 - Ponto de carga zero (PCZ) dos carvões

| PCZ - CAC | | PCZ - CAP | |
|------------|----------|------------|----------|
| PH INICIAL | PH FINAL | PH INICIAL | PH FINAL |
| 1,08 | 1,20 | 1,39 | 1,40 |
| 2,04 | 2,10 | 2,08 | 2,17 |
| 3,03 | 3,23 | 3,04 | 4,31 |
| 4,12 | 6,22 | 4,08 | 5,60 |
| 5,02 | 7,13 | 5,08 | 6,55 |
| 6,06 | 7,17 | 6,08 | 7,88 |
| 8,08 | 7,20 | 8,01 | 8,08 |
| 9,00 | 7,28 | 9,04 | 8,10 |
| 10,37 | 10,24 | 10,05 | 9,01 |
| 11,08 | 10,75 | 11,01 | 10,55 |
| 12,00 | 11,75 | 12,03 | 11,98 |

Fonte: Autor

Na Figura 25 estão apresentados os gráficos do PCZ para o CAC e CAP respectivamente.

Figura 25. Determinação do PCZ para o CAC (A) e para o CAP (B)



Fazendo uma análise comparativa do PCZ dos carvões em estudo, com o pH em suspensão, foram observados proximidade dos valores destas análises para o CAC indicando para este carvão uma superfície anfótera onde os grupos ácidos e básicos estão diretamente relacionados com o pH do meio. Já o CAP apesar de apresentar um PCZ levemente básico, o pH em suspensão apresentou uma basicidade elevada que pode estar relacionada com o alto teor de cinzas do carvão.

3.8 Resultados da difração de raio X

As análises realizadas do DRX para o CAC (Figura 26) apresentam picos na região de 24,65°, 44,63° característicos de um material com uma estrutura amorfa com planos grafíticos desordenados (JIANG, 2012), que confirma a formação do carvão ativado.

As análises realizadas do DRX para o CAP (Figura 27), também apresentam picos característicos de uma estrutura amorfa e desordenada, mas o que difere do CAC é a grande presença das cinzas que são expressas em picos de grande intensidade em 32,08°, 33,83° e 45,34° (LINARES, 2006). Linares (2006) atribuiu picos em ângulos 2 θ semelhantes à fase $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formada pelo excesso do agente ativante (Na_2CO_3) não lixiviado durante o processo de lavagem. No presente trabalho, o agente ativante foi K_2CO_3 , o que sugere a formação de uma fase similar contendo potássio. A presença do excesso do sal ativante não lixiviado justifica o elevado pH em suspensão para o CAP (Tabela 4).

Figura 26. Difratometria de Raios-X do CAC

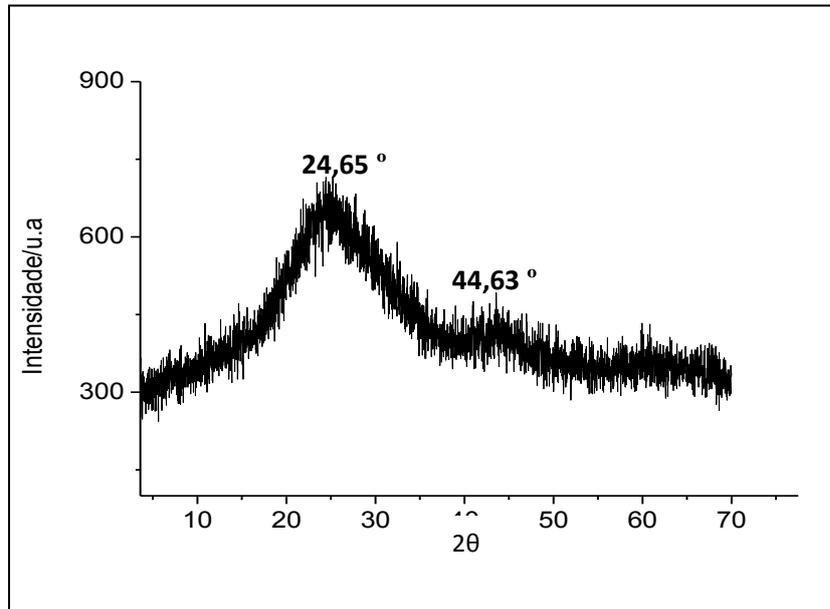
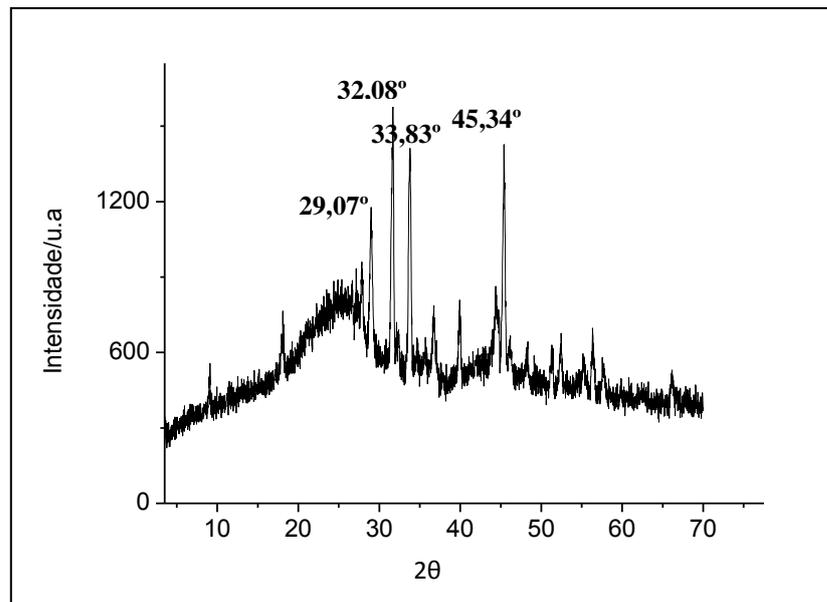


Figura 27. Difratometria de Raios-X do CAP



3.9 Resultados da área superficial e volume dos poros (BET)

Após ativação química os resultados obtidos do BET representados na Tabela 7 para o CAC e CAP indica um sólido meso-microporoso com predominância de microporos (SHIMMEL, 2008). Segundo BRUM *et al.*, 2008, aplicando a Equação 12 pode-se obter a área de microporos S_{Mic} ($m^2.g^{-1}$) e mesoporos S_{Mes} ($m^2.g^{-1}$) presente no adsorvente a

partir da Capacidade máxima de adsorção Q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), da área superficial do corante (A_M) S_{AM} $1,93 \text{ m}^2\cdot\text{mg}^{-1}$ e da área superficial do adsorvente BET ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Diante do elevado teor de cinzas presente no CAP obstruindo os poros do carvão reduzindo desta forma a área superficial específica do carvão, não houve possibilidade de detectar através da Equação 12 a quantidade de micro e mesoporos para este carvão, porém os gráficos na Figura 28 confirmam a presença de um material com mesoporos mas com predominância de microporos.

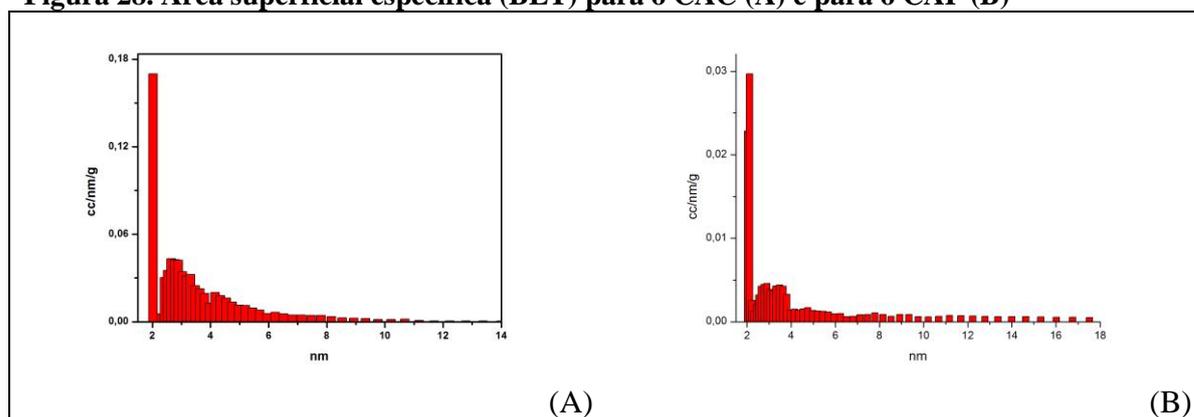
$$S_{\text{Mic}} = S_{AM} \cdot Q \quad (12)$$

Tabela 7. Valores do BET para CAC e CAP

| | CAC | CAP |
|--|------------|------------|
| BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) | 390,99 | 54,03 |
| Volume dos poros (cm^3/g) | 0,280 | 0,045 |
| Diâmetro dos poros (nm) | 2,04 | 2,10 |
| S_{Mic} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) | 250,64 | - |
| S_{Mes} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) | 140,35 | - |

Fonte: Autor

Figura 28. Área superficial específica (BET) para o CAC (A) e para o CAP (B)



Fonte: Autor

4 Estudos de massa

4.1 Curva analítica

Após varredura da absorvância foi detectado uma faixa espectral de absorção do AM de 663nm, em seguida foram preparadas soluções de AM com diferentes

concentrações por meio de diluição da solução estoque em temperatura ambiente, as concentrações utilizadas para a construção da curva analítica e o valor da absorbância em cada concentração está representada na Tabela 8.

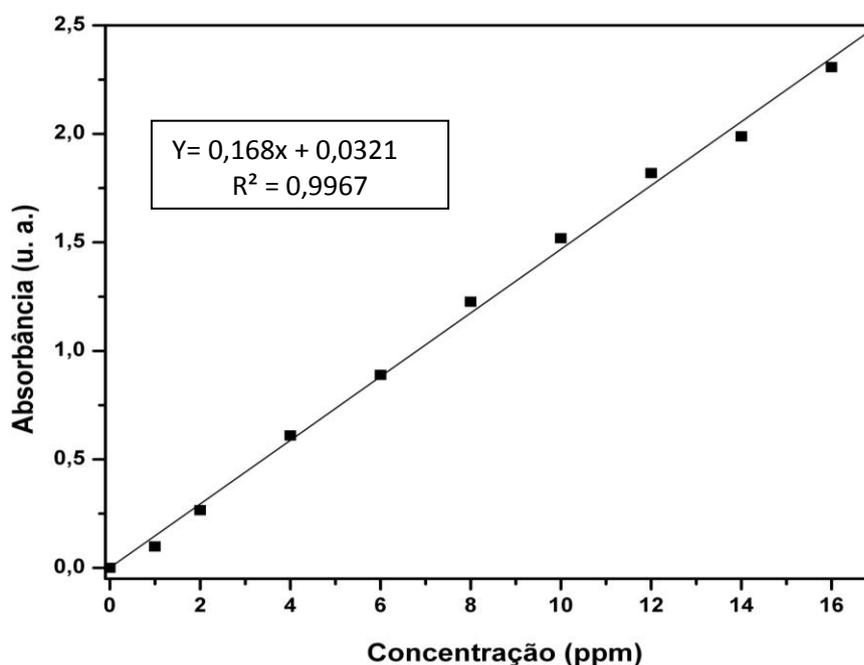
Tabela 8 - Dados para a construção da curva analítica

| AZUL DE METILENO | |
|--------------------------|-------------|
| Concentração | Absorbância |
| 0 (mg.L ⁻¹) | 0,000 |
| 1 (mg.L ⁻¹) | 0,099 |
| 2 (mg.L ⁻¹) | 0,266 |
| 4 (mg.L ⁻¹) | 0,610 |
| 6 (mg.L ⁻¹) | 0,889 |
| 8 (mg.L ⁻¹) | 1,227 |
| 10 (mg.L ⁻¹) | 1,519 |
| 12 (mg.L ⁻¹) | 1,819 |
| 14 (mg.L ⁻¹) | 1,988 |
| 16 (mg.L ⁻¹) | 2,307 |

Fonte: Autor

Com base nos dados representados na Tabela 8, foi construída a curva analítica para o AM (Figura 29) dentro da linearidade favorecendo a lei de Lambert Beer, utilizando como comprimento de onda 663nm.

Figura 29. Curva analítica (Absorbância em função da concentração de AM)



4.2 Resultado da adsorção do azul de metileno em diferentes massas

O estudo de massas foi realizado colocando diversas massas do carvão em contato com 15 mL de uma solução de AM 100 mg.L⁻¹ por 12 h sob agitação em temperatura ambiente. A leitura da absorvância para o CAP e CAC está descrita nas Tabelas 9 e 10 respectivamente, sendo mCA equivalente à massa do carvão pesada.

Tabela 9 - Dados para o estudo de massas do CAP

| mCAP | Absorbância |
|-------------|--------------------|
| 0,00mg | 0,000 |
| 55,2mg | 2,175 |
| 61,7mg | 1,382 |
| 74,5mg | 0,461 |
| 81,0mg | 0,307 |
| 93,3mg | 0,219 |
| 104,7mg | 0,210 |

Fonte: Autor

Tabela 10 - Dados para o estudo de massas do CAC

| mCAC | Absorbância |
|-------------|--------------------|
| 0,00mg | 0,000 |
| 14,0mg | 2,450 |
| 15,0mg | 0,449 |
| 16,0mg | 0,276 |
| 17,0mg | 0,185 |
| 18,0mg | 0,047 |
| 21,4mg | 0,018 |
| 25,5mg | 0,018 |
| 30,3mg | 0,018 |
| 35,2mg | 0,018 |

Fonte: Autor

Os dados apresentados nas Tabelas 9 e 10 serviram como base para o estudo da melhor massa do CAP e do CAC, em termos de eficiência por percentual de remoção com relação à massa utilizada, aplicando a Equação 11.

Os valores apresentados na Tabela 11 e 12 representam os percentuais removidos do CAC e do CAP, respectivamente, em função da massa utilizada em mg.

Tabela 11 - Percentual de remoção do AM utilizando CAC

| mCAC | % de AM Removido |
|-------------|-------------------------|
| 0,00mg | 0,000 |
| 14,0mg | 83,320 |
| 15,0mg | 96,948 |
| 16,0mg | 98,127 |
| 17,0mg | 98,747 |
| 18,0mg | 99,687 |
| 21,4mg | 99,880 |
| 25,5mg | 99,880 |
| 30,3mg | 99,880 |
| 35,2mg | 99,880 |

Fonte: Autor

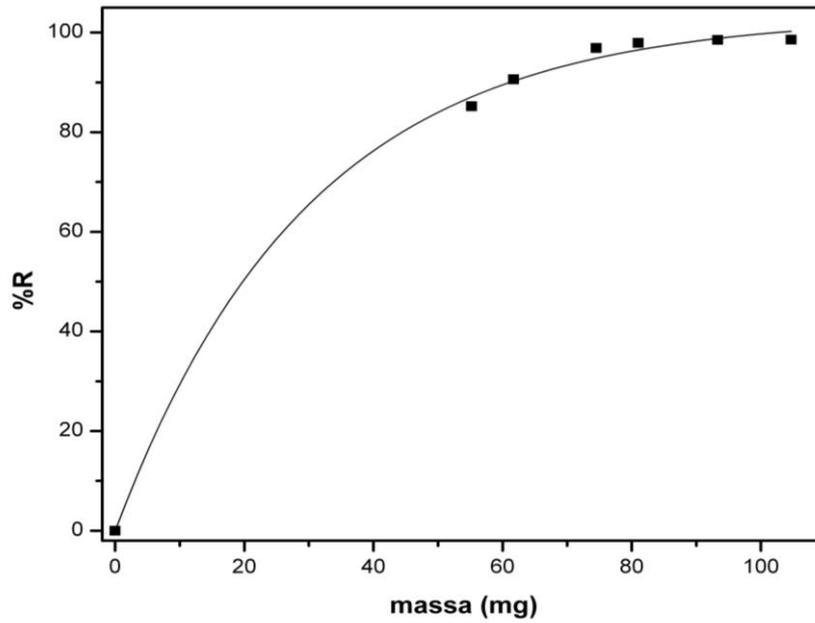
Tabela 12 - Percentual de remoção do AM utilizando CAP

| mCAP | % de AM Removido |
|-------------|-------------------------|
| 0,00mg | 0,000 |
| 55,2mg | 85,191 |
| 61,7mg | 90,593 |
| 74,5mg | 96,867 |
| 81,0mg | 97,916 |
| 93,3mg | 98,515 |
| 104,7mg | 98,566 |

Fonte: Autor

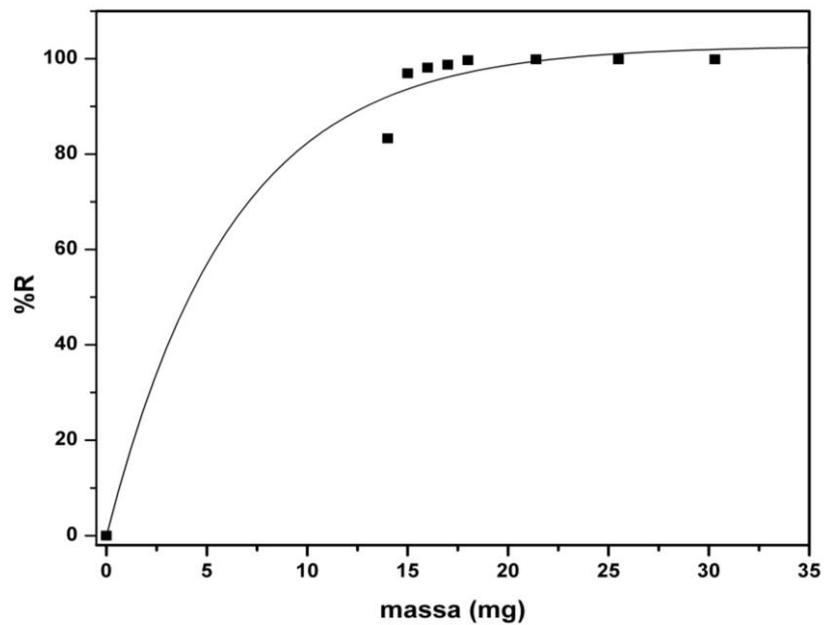
De acordo com os dados encontrados na Tabela 11 e 12, foram construídos os gráficos representados nas Figuras 30 e 31 referentes ao estudo de massas do CAP e do CAC, respectivamente.

Figura 30. Estudo de massas do CAP



Fonte: Autor

Figura 31. Estudo de massas do CAC



Fonte: Autor

Analisando os gráficos nas Figuras 30 e 31, observa-se que em alguns pontos, o percentual removido se manteve constante, não variando com a massa, isso ocorre quando satura a capacidade de adsorção do carvão, que representa a máxima capacidade de

adsorção do carvão para o AM. Nesta etapa, acontece um equilíbrio entre a fase líquida e a fase sólida, não havendo mais remoção do adsorbato pelo adsorvente mesmo com o aumento da massa do adsorvente. Esta capacidade está relacionada às características morfológicas do carvão e de sua área superficial.

Para o CAP houve eficiência de adsorção do carvão, porém necessitou de uma massa muito superior a do CAC, para obter a máxima capacidade de remoção. Este fato pode ser resultado do alto teor de cinzas deste carvão aumentado, assim, a quantidade de matéria inorgânica e reduzindo a porosidade, e conseqüentemente a capacidade de adsorção. A melhor massa analisada para o CAP foi de 93,3 mg e o percentual removido para essa massa foi de 98,515% .

O CAC apresentou resultados favoráveis, com uma quantidade de massa relativamente pequena e um bom percentual de remoção. A melhor massa para o CAC foi de 18,00 mg com um percentual de remoção para essa massa de 99,687%.

5 Estudo do melhor pH de adsorção

Os resultados apresentados na Tabela 13, mostram que o melhor pH de adsorção para o CAC foi de aproximadamente 7,0 com um percentual de remoção (%R) de 99,91, que concorda com o pH em suspensão e com o ponto de carga zero (PCZ) para este carvão, ponto no qual a carga superficial do adsorvente é zero. O percentual de remoção mais baixo em meio ácido está associado com a protonação do AM e à presença de excesso de íons H^+ competindo com os cátions do corante pelos sítios ativos (HAMEED, 2012; SHIMMEL, 2008). Além disso, o efeito do pH pode ser descrito com base no ponto de carga zero. Quando a solução tem $pH < PCZ$ a superfície do adsorvente se apresentará carregada positivamente, provocando repulsão com a carga positiva do corante catiônico (NEUMANN, 2000), protonado e maior competição do corante com os íons H^+ em solução pelos sítios ativos de adsorção, e quando $pH > PCZ$, a superfície do carvão ativado se encontra negativamente carregada, do que se esperaria uma maior capacidade de adsorção do corante catiônico (HAMEED, 2012). Em pH 7,0 o azul de metileno se encontra desprotonado ($pK_a = 5,6$), mas ainda apresenta carga positiva por se tratar de uma espécie catiônica. Como foi observado um maior percentual de remoção do AM quando a superfície do carvão se apresentou neutra (carga zero), os resultados sugerem que a

adsorção do AM sobre o CA não se dá apenas por interação eletrostática, mas possivelmente também por interações de van der Waals (SHIMMEL, 2008).

Tabela 13 - Estudo do pH de Adsorção

| CAC | | CAP | |
|-------|-------|-------|-------|
| pH | % R | pH | % R |
| 2,11 | 85,67 | 1,98 | 96,07 |
| 4,30 | 97,78 | 4,28 | 96,87 |
| 6,22 | 99,59 | 6,25 | 97,67 |
| 7,08 | 99,91 | 7,18 | 98,77 |
| 8,08 | 98,96 | 8,27 | 98,89 |
| 10,05 | 97,86 | 10,14 | 98,16 |
| 12,00 | 97,05 | 12,06 | 97,59 |

Fonte: Autor

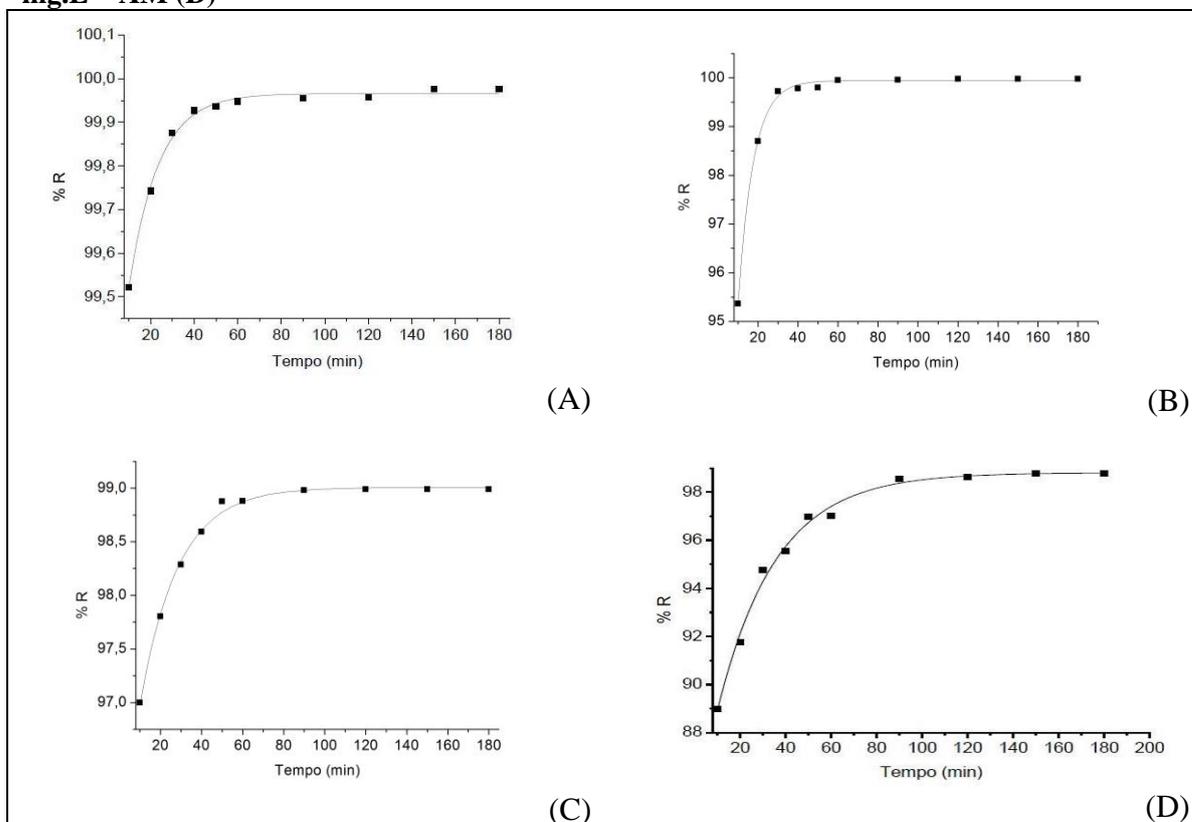
6 Efeito do tempo de contato sobre a adsorção

Os gráficos representados na Figura 32, tem o objetivo de demonstrar o tempo necessário para o sistema adsorvente/adsorbato atingir o equilíbrio nas concentrações de 200,00 e 250,00 mg.L⁻¹ para os dois carvões em estudo.

O gráfico na Figura 32 (A) para o CAC mostra que o percentual de remoção do AM 200,00 mg.L⁻¹ é de 99,52 em apenas 10 minutos o que representa quase a capacidade total de remoção para este carvão. Mesmo o gráfico demonstrando o tempo máximo de remoção em aproximadamente 60 minutos, o percentual removido permaneceu praticamente constante neste período entre 99,5 – 99,9%, enquanto que, para o carvão com a concentração de 250,00 mg.L⁻¹ (Figura 32 B), houve maior variação do percentual de remoção.

Os resultados demonstrados nos gráficos da Figura 32 (C e D) para as duas concentrações mostram um tempo de equilíbrio para o CAP de 90 minutos com uma variação no percentual de remoção neste intervalo. Para a concentração de 200,00 mg.L⁻¹ de AM em 10 minutos o percentual de remoção foi de 97,00% e para 250,00 mg.L⁻¹ neste mesmo período o percentual de remoção foi de 88,90%, com um percentual total de remoção de 98,96% e 98,78% para as respectivas concentrações em 90 min.

Figura 32. Estudo cinético: do CAC em solução de 200,00 mg.L⁻¹ AM (A) e em solução de 250,00 mg.L⁻¹ AM (B); do CAP em solução de 200,00 mg.L⁻¹ AM (C) e em solução de 250,00 mg.L⁻¹ AM (D)



Fonte: Autor

Comparando o estudo de massas com o estudo cinético das duas biomassas observou-se um aumento do percentual de remoção em virtude do ajuste do valor do pH demonstrou uma capacidade de remoção mais eficiente em valores de pH definidos onde para o CAC o valor de pH foi ajustado para 7,0 e para o CAP para 8,0.

7 Isotermas de adsorção

Para obter os parâmetros de adsorção a partir das isotermas de adsorção foram utilizados os modelos de linearização de Langmuir e de Freundlich para os dados obtidos de cada carvão estudado variando a temperatura em 20, 30 e 40 °C. O modelo de Langmuir que melhor se ajustou a equação permitiu calcular os parâmetros termodinâmicos de adsorção.

7.1 Isotermas de adsorção para o CAC

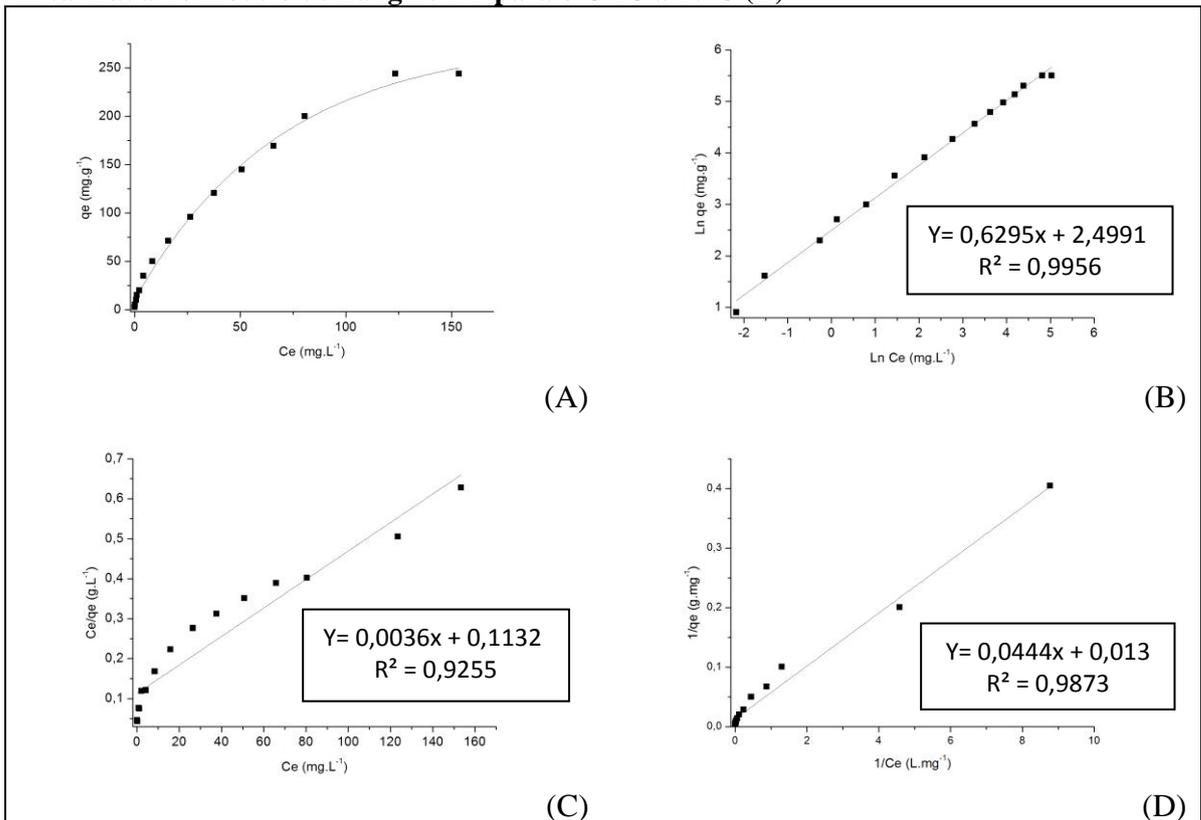
7.1.1 Isotermas de adsorção em temperatura de 20 °C

O gráfico do CAC na Figura 33 (A), representa a isoterma de adsorção q_e (mg.g^{-1}) em função de C_e (mg.L^{-1}) para a temperatura de 20°C.

O gráfico da Figura 33 (B) $\text{Ln}q_e$ (mg.g^{-1}) em função de $\text{Ln}C_e$ (mg.L^{-1}) é a forma linearizada do modelo de isoterma de Freundlich, que melhor se ajustou com R^2 de 0,9956.

Os modelos de isotermas de Langmuir que melhor se ajustaram a linearidade para a temperatura de 20 °C estão representados nos gráficos da Figura 33 (C e D) respectivamente, C_e/q_e (g.L^{-1}) em função de C_e (mg.L^{-1}) e $1/q_e$ (g.mg^{-1}) em função de $1/C_e$ (L.mg^{-1}).

Figura 33. Isoterma de adsorção: do CAC a 20°C (A), linearizada no modelo de Freundlich para o CAC a 20°C (B), linearizada no modelo de Langmuir 1 para o CAC a 20°C (C), linearizada no modelo de Langmuir 2 para o CAC a 20°C (D)



Fonte: Autor

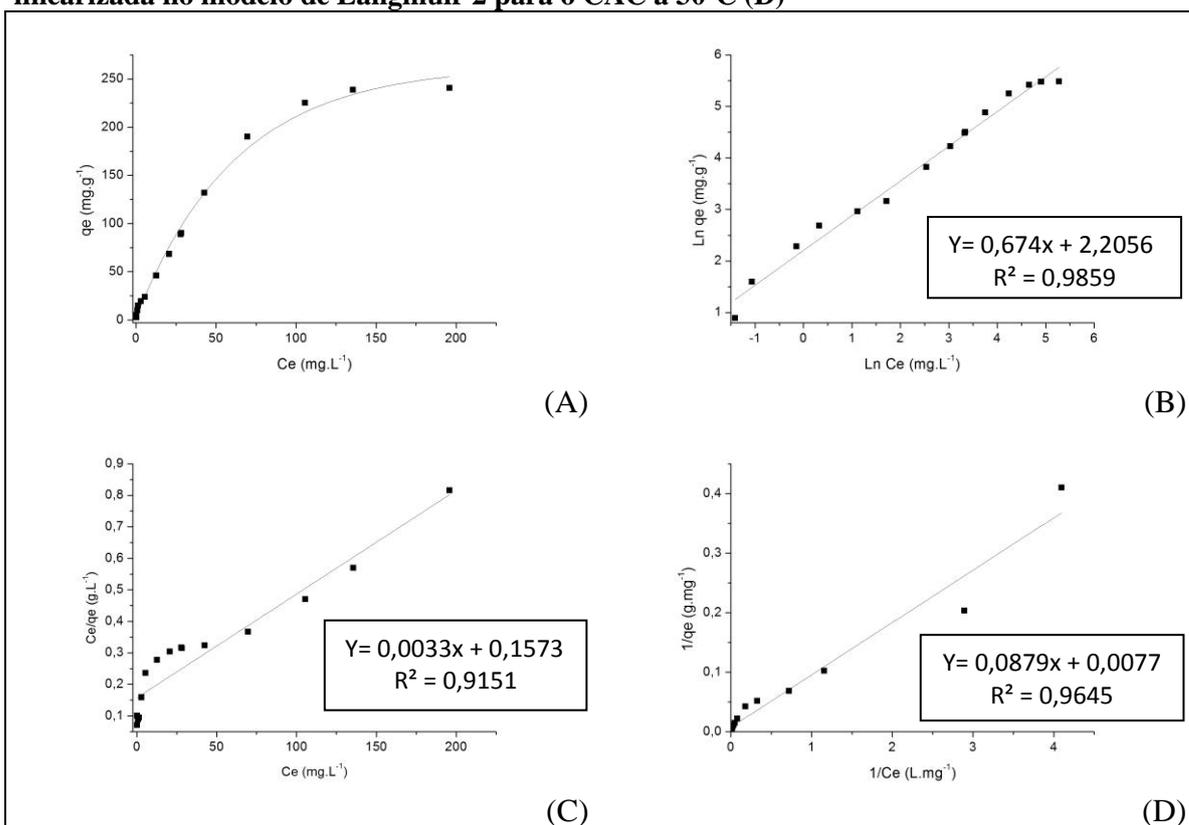
7.1.2 Isotermas de adsorção em temperatura de 30 °C

A Figura 34 (A) do CAC representa o gráfico da isoterma de q_e (mg.g^{-1}) em função de C_e (mg.L^{-1}) para a temperatura de 30°C .

O gráfico da Figura 34 (B) $\text{Ln } q_e$ (mg.g^{-1}) em função de $\text{Ln } C_e$ (mg.L^{-1}) é a forma linearizada do modelo de isoterma de Freundlich, onde melhor se ajustou com R^2 de 0,9859.

Os modelos de isotermas de Langmuir que melhor se ajustaram a linearidade para a temperatura de 30 °C estão representados nos gráficos da Figura 34 (C e D) respectivamente, C_e/q_e (g.L^{-1}) em função de C_e (mg.L^{-1}) e $1/q_e$ (g.mg^{-1}) em função de $1/C_e$ (L.mg^{-1}).

Figura 34. Isoterma de adsorção: do CAC a 30°C (A), linearizada no modelo de Freundlich para o CAC a 30°C (B), linearizada no modelo de Langmuir 1 para o CAC a 30°C (C), linearizada no modelo de Langmuir 2 para o CAC a 30°C (D)



Fonte: Autor

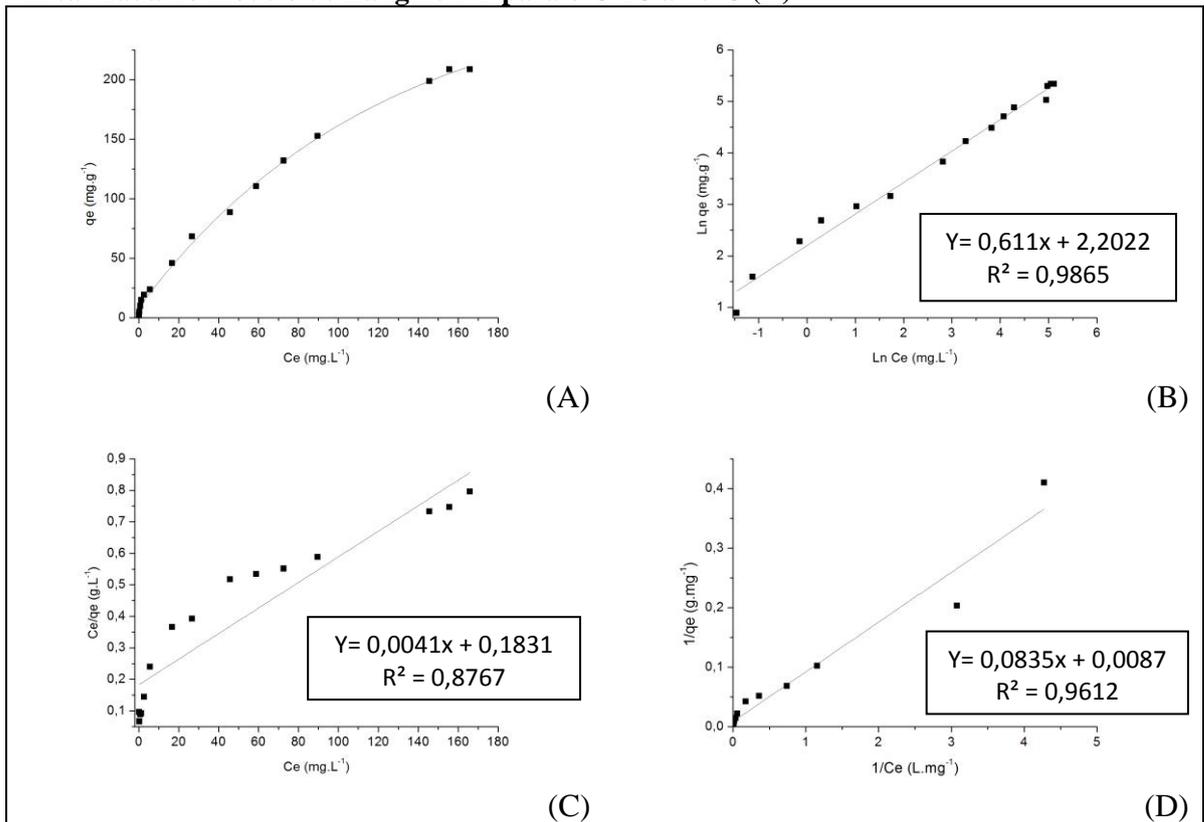
7.1.3 Isotermas de adsorção em temperatura de 40 °C

A Figura 35 (A) do CAC representa o gráfico da isoterma de q_e (mg.g^{-1}) em função de C_e (mg.L^{-1}) para a temperatura de 40°C .

O gráfico da Figura 35 (B) $\text{Ln } q_e$ (mg.g^{-1}) em função de $\text{Ln } C_e$ (mg.L^{-1}) é a forma linearizada do modelo de isoterma de Freundlich, onde melhor se ajustou com R^2 de 0,9865.

Os modelos de isotermas de Langmuir que melhor se ajustaram à linearidade para a temperatura de 40 °C estão representados nos gráficos da Figura 35 (C e D) respectivamente, C_e/q_e (g.L^{-1}) em função de C_e (mg.L^{-1}) e $1/q_e$ (g.mg^{-1}) em função de $1/C_e$ (L.mg^{-1}).

Figura 35. Isoterma de adsorção: do CAC a 40°C (A), linearizada no modelo de Freundlich para o CAC a 40°C (B), linearizada no modelo de Langmuir 1 para o CAC a 40°C (C), linearizada no modelo de Langmuir 2 para o CAC a 40°C (D)



Fonte: Autor

7.2 Isotermas de adsorção para o CAP

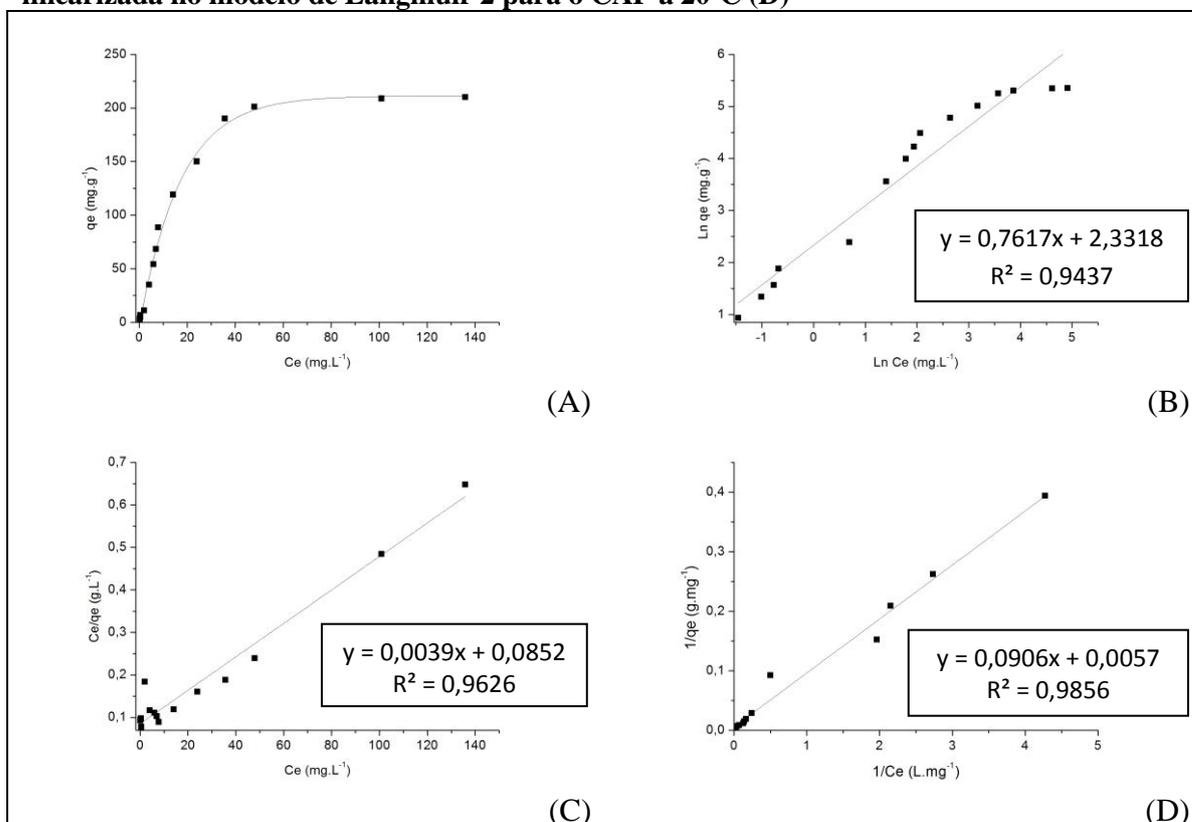
7.2.1 Isotermas de adsorção em temperatura de 20 °C

A Figura 36 (A) do CAP representa o gráfico da isoterma de q_e (mg.g^{-1}) em função de C_e (mg.L^{-1}) para a temperatura de 20°C.

O gráfico da Figura 36 (B) $\text{Ln } q_e$ (mg.g^{-1}) em função de $\text{Ln } C_e$ (mg.L^{-1}) é a forma linearizada do modelo de isoterma de Freundlich para o CAP na temperatura de 20 °C. Este modelo não se ajustou com exatidão, comparado ao modelo de linearização da isoterma de Langmuir.

Os modelos de isotermas de Langmuir que melhor se ajustaram a linearidade para a temperatura de 20 °C estão representados nos gráficos da Figura 36 (C e D) respectivamente, C_e/q_e (g.L^{-1}) em função de C_e (mg.L^{-1}) e $1/q_e$ (g.mg^{-1}) em função de $1/C_e$ (L.mg^{-1}), este último apresentou um resultado mais favorável dentro da linearidade com $R^2 = 0,9856$.

Figura 36. Isoterma de adsorção: do CAP a 20°C (A), linearizada no modelo de Freundlich para o CAP a 20°C (B), linearizada no modelo de Langmuir 1 para o CAP a 20°C (C), linearizada no modelo de Langmuir 2 para o CAP a 20°C (D)



Fonte: Autor

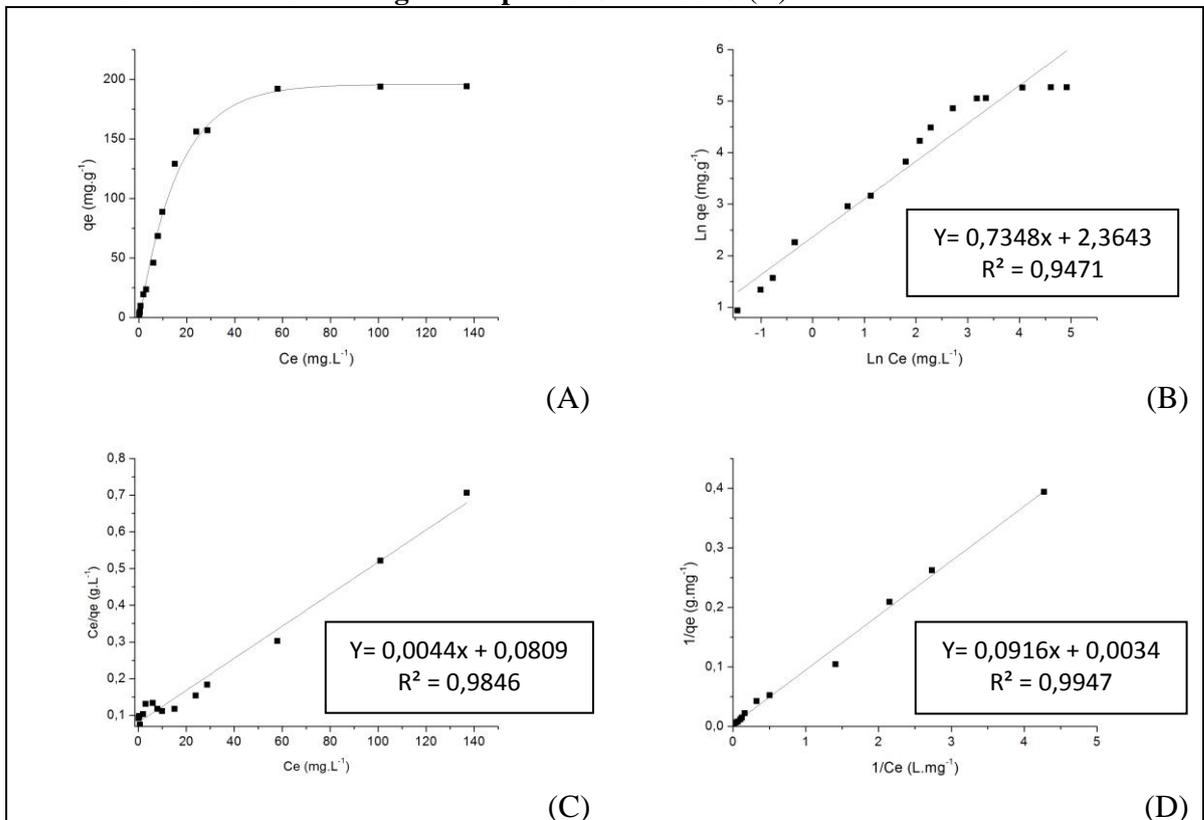
7.2.2 Isotermas de adsorção em temperatura de 30 °C

A Figura 37 (A) do CAP representa o gráfico da isoterma de q_e (mg.g^{-1}) em função de C_e (mg.L^{-1}) para a temperatura de 30°C .

O gráfico da Figura 37 (B) $\text{Ln } q_e$ (mg.g^{-1}) em função de $\text{Ln } C_e$ (mg.L^{-1}) é a forma linearizada do modelo de isoterma de Freundlich para o CAP na temperatura de 30 °C. Este modelo não se ajustou com exatidão comparado ao modelo de linearização da isoterma de Langmuir.

Os modelos de isotermas de Langmuir que melhor se ajustaram a linearidade para a temperatura de 30 °C estão representados nos gráficos da Figura 37 (C e D) respectivamente, C_e/q_e (g.L^{-1}) em função de C_e (mg.L^{-1}) e $1/q_e$ (g.mg^{-1}) em função de $1/C_e$ (L.mg^{-1}), este último apresentou um resultado mais favorável dentro da linearidade com $R^2 = 0,9947$.

Figura 37. Isoterma de adsorção: do CAP a 30°C (A), linearizada no modelo de Freundlich para o CAP a 30°C (B), linearizada no modelo de Langmuir 1 para o CAP a 30°C (C), linearizada no modelo de Langmuir 2 para o CAP a 30°C (D)



Fonte: Autor

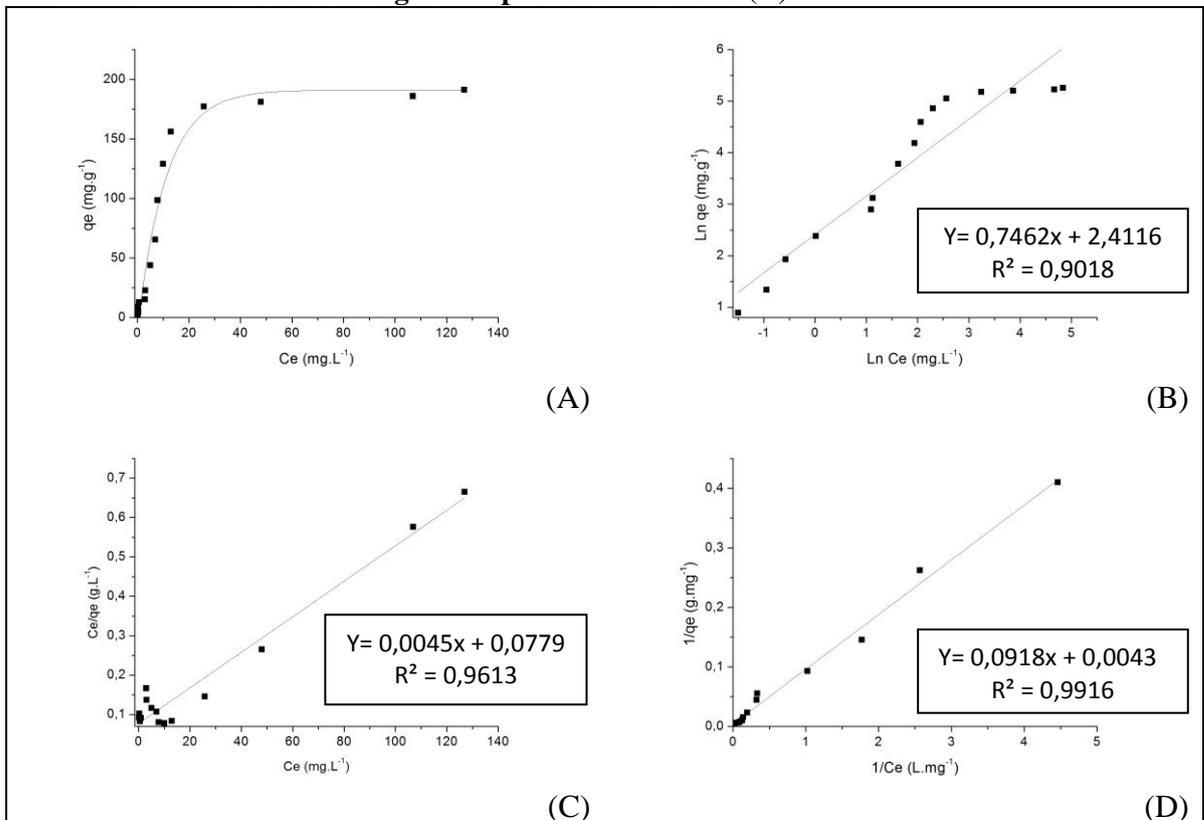
7.2.3 Isotermas de adsorção em temperatura de 40 °C

A Figura 38 (A) do CAP representa o gráfico da isoterma de q_e (mg.g^{-1}) em função de C_e (mg.L^{-1}) para a temperatura de 40°C .

O gráfico da Figura 38 (B) $\text{Ln } q_e$ (mg.g^{-1}) em função de $\text{Ln } C_e$ (mg.L^{-1}) é a forma linearizada do modelo de isoterma de Freundlich para o CAP na temperatura de 40 °C. Este modelo não se ajustou com exatidão, comparado ao modelo de linearização da isoterma de Langmuir.

Os modelos de isotermas de Langmuir que melhor se ajustaram a linearidade para a temperatura de 40 °C estão representados nos gráficos da Figura 38 (C e D) respectivamente, C_e/q_e (g.L^{-1}) em função de C_e (mg.L^{-1}) e $1/q_e$ (g.mg^{-1}) em função de $1/C_e$ (L.mg^{-1}), este último apresentou um resultado mais favorável dentro da linearidade com $R^2 = 0,9916$.

Figura 38. Isoterma de adsorção: do CAP a 40°C (A), linearizada no modelo de Freundlich para o CAP a 40°C (B), linearizada no modelo de Langmuir 1 para o CAP a 40°C (C), linearizada no modelo de Langmuir 2 para o CAP a 40°C (D)



Fonte: Autor

7.3 Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção foram calculados com base nos resultados dos parâmetros de adsorção obtidos das isotermas que melhor apresentaram um ajuste linear com coeficiente de determinação mais próximo da unidade pelo modelo de Langmuir.

7.3.1 Parâmetros termodinâmicos de adsorção para isoterma de Langmuir

Para calcular os parâmetros de Langmuir, foi utilizada a equação que apresentou o coeficiente de determinação mais próximo da unidade.

A constante a_L está relacionada com a energia de adsorção e K_L é a constante de Langmuir que representa a adsorvidade do adsorbato, estas constantes são de fundamental importância para calcular a entalpia de adsorção através da equação linearizada de Van't Hoff e o R_L este, representa um fator adimensional que indica o perfil da isoterma informando se o processo de adsorção ocorreu de forma favorável ou desfavorável (KUSVURAN, 2005).

7.3.1.1 Parâmetros de Langmuir para o CAC e para o CAP

Para todas as temperaturas foram utilizados os modelos linearizados de Langmuir 1 e 2 para o CAC e para o CAP que forneceram valores com base na da equação da reta para encontrar os parâmetros relacionados na Tabela 14, 15, 16 e 17.

Tabela 14 - Parâmetros de Langmuir 1 para CAC

| Temperatura | K_L (L.g ⁻¹) | a_L (L.mg ⁻¹) | Q (mg . g ⁻¹) | R_L | R^2 |
|-------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------|--------|
| 20°C | 8,83 | 0,03 | 277,79 | 0,03 | 0,9255 |
| 30°C | 6,36 | 0,02 | 304,16 | 0,05 | 0,9151 |
| 40°C | 5,46 | 0,02 | 243,90 | 0,05 | 0,8767 |

Tabela 15 - Parâmetros de Langmuir 2 para CAC

| Temperatura | K_L (L.g ⁻¹) | a_L (L.mg ⁻¹) | Q (mg . g ⁻¹) | R_L | R^2 |
|-------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------|--------|
| 20°C | 0,29 | 0,01 | 76,92 | 0,09 | 0,9873 |
| 30°C | 0,09 | 7,70x10 ⁻³ | 129,87 | 0,11 | 0,9645 |
| 40°C | 0,10 | 8,68x10 ⁻³ | 114,94 | 0,10 | 0,9612 |

Tabela 16 - Parâmetros de Langmuir 1 para CAP

| Temperatura | K_L (L.g ⁻¹) | a_L (L.mg ⁻¹) | Q (mg . g ⁻¹) | R_L | R^2 |
|-------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------|--------|
| 20°C | 11,74 | 0,05 | 255,22 | 0,02 | 0,9626 |
| 30°C | 12,36 | 0,05 | 227,30 | 0,02 | 0,9846 |
| 40°C | 12,84 | 0,06 | 222,24 | 0,02 | 0,9613 |

Tabela 17 - Parâmetros de Langmuir 2 para CAP

| Temperatura | K_L (L.g ⁻¹) | a_L (L.mg ⁻¹) | Q (mg . g ⁻¹) | R_L | R^2 |
|-------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------|--------|
| 20°C | 0,06 | 5,70x10 ⁻³ | 175,44 | 0,15 | 0,9856 |
| 30°C | 0,04 | 3,39x10 ⁻³ | 294,12 | 0,23 | 0,9947 |
| 40°C | 0,05 | 4,30x10 ⁻³ | 232,56 | 0,19 | 0,9916 |

A isoterma de adsorção é importante para a descrição de como o adsorbato irá interagir com o adsorvente e fornece uma estimativa da capacidade de adsorção do adsorvente (DAWOOD & SEN, 2012; MAHAPATRA *et al.*, 2012; XIAO *et al.*, 2012; FOO & HAMEED, 2012a). O modelo de Langmuir assume adsorção em monocamada em um número finito de sítios homogêneos e energeticamente equivalentes da superfície do adsorvente, sem qualquer interação entre as moléculas do adsorbato (MEZOHEGYI *et al.*, 2012; TREVINO-CORDERO *et al.*, 2013; MAHAPATRA *et al.*, 2012). O modelo de Langmuir 2 (Tabelas 15 e 17), no qual apresentaram valores de R^2 mais próximos da unidade apresentaram um melhor ajuste aos dados do CAC e CAP. Os valores de R_L ($0 < R_L < 1$) confirmaram que os carvões ativados CAC e CAP são favoráveis para a adsorção de AM nas condições usadas neste estudo (MAHAPATRA *et al.*, 2012). Os valores de Q (capacidade máxima de adsorção) se apresentaram relativamente elevados quando comparados com aqueles observados com carvões obtidos de outros materiais carbonáceos

(Tabela 18). Vale ressaltar que no estudo do efeito do tempo de contato sobre a adsorção, observou-se rápida remoção do AM (em concentração de 200 mg.L⁻¹) próxima a 99% em apenas 10 min, o que já sugeria uma excelente eficiência dos carvões usados neste trabalho para a adsorção do AM.

A Tabela 18 demonstra a capacidade máxima de adsorção do corante AM sobre carvões produzidos de diferentes fontes de biomassas, mostrando uma eficiência significativa do CAC e do CAP diante do Q máximo, considerando a área superficial específica. Resíduos de biomassa como casca da banana, casca da laranja e caroços da azeitona apresentaram uma capacidade máxima de adsorção inferior aos carvões estudados neste trabalho, em contrapartida, os resultados que obtiveram valores mais elevados de Q apresentaram uma área superficial muito superior à do CAC, (justificando este aumento do Q) e, mesmo assim, não apresentaram uma diferença tão significativa, que pode também ser observado no carvão dos resíduos de fungos comestíveis com um Q próximo ao CAC, mesmo apresentando uma área superficial muito superior.

Tabela 18 - Capacidade máxima de adsorção do AM sobre carvões de diferentes fontes de biomassa

| Fonte do Carvão Ativado | Q (mg . g-1) | BET m ² .g-1 | Referências |
|--------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------|
| Casca do Cupuaçú | 129,87 | 390,99 | Autor |
| Caroço do Pequi | 294,12 | 54,03 | Autor |
| Fibra de Palmeira | 382,32 | 1223,00 | Foo & Hameed, 2012 ^a |
| Casca do Coco | 410,85 | 1475,48 | Foo & Hameed, 2012 ^b |
| Casca do Ovo | 418,15 | 1356,25 | Foo & Hameed, 2012 ^c |
| Resíduos Agrícolas | 398,19 | 1045,61 | Ahmed & Dhedan, 2012 |
| Casca da Jaca | 400,06 | 1286,70 | Foo & Hameed, 2012 ^d |
| Resíduos de fungos comestíveis | 172,43 | 683,76 | Xiao <i>et al.</i> , 2007 |
| Caroços de Azeitona | 8,55 | - | Banat <i>et al.</i> , 2007 |
| Casca da Banana | 15,90 | - | Annadurai <i>et al.</i> , 2002 |
| Casca da Laranja | 13,90 | - | Annadurai <i>et al.</i> , 2002 |

7.3.2 Parâmetros termodinâmicos de adsorção para isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich presume energia de superfície heterogênea, no qual o termo de energia varia com uma função da cobertura da superfície, e pode ser usado para um processo de adsorção não-ideal (MEZOHEGYI *et al.*, 2012). Este modelo assume interação entre as moléculas adsorvidas (DAWOOD & SEN, 2012).

Através do gráfico ln q_e versus ln C_e obteve-se a equação linearizada de Freundlich, a partir da qual encontrou-se os valores de K_F e n com base nos coeficientes linear e

angular da reta, respectivamente. K_F é um indicativo da capacidade de adsorção do adsorvente, isto é, quanto maior o valor de K_F , maior a capacidade de adsorção (DAWOOD & SEN, 2012). A constante n de Freundlich é uma medida do desvio da linearidade da adsorção e é usada para verificar tipos de adsorção. É sugerido que se n é igual à unidade, a adsorção é linear. Além disso, n abaixo da unidade indica que o processo de adsorção é químico; enquanto, n acima da unidade está associado a uma adsorção favorável e um processo físico (DAWOOD & SEN, 2012; MOHAMMAD *et al.*, 2010).

Na Tabela 19, estão relacionados os valores encontrados para n para o CAC e para o CAP.

Tabela 19 - Parâmetros de Freundlich para o CAC e CAP.

| Temperatura | K_F CAC ($L.g^{-1}$) | K_F CAP ($L.g^{-1}$) | n (CAC) | n (CAP) | R^2 (CAC) | R^2 (CAP) |
|-------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| 20°C | 315,57 | 214,68 | 1,59 | 1,31 | 0,9956 | 0,9437 |
| 30°C | 160,54 | 231,36 | 1,48 | 1,36 | 0,9859 | 0,9471 |
| 40°C | 159,29 | 257,98 | 1,64 | 1,34 | 0,9865 | 0,9018 |

Fazendo uma análise comparativa dos valores encontrados para K_F e n (Tabela 19) observa-se que o CAC apresentou maior capacidade de adsorção e uma superfície mais heterogênea que o CAP. A influencia da temperatura ficou mais evidente no CAC onde apresentou uma maior variação entre os valores de n . Os valores de n são maiores do que 1 indicam a natureza favorável da adsorção e um processo físico (DAWOOD & SEN, 2012).

Comparando os valores de R^2 nas Tabelas 15 e 19, verifica-se que os dados para CAC se ajustaram ainda mais ao modelo de Freundlich, indicando a natureza heterogênea do processo de adsorção do AM sobre a superfície deste carvão. Esta observação é confirmada com o que foi apresentado no estudo do melhor pH para o processo de adsorção, onde o pH de maior adsorção coincidiu com o PCZ, sugerindo um processo de adsorção envolvendo não apenas interações de natureza eletrostática, mas predominantemente interações de van der Waals. Portanto, os resultados confirmam o caráter mais heterogêneo da adsorção sobre a superfície do CAC e sugerem um processo físico de adsorção.

Para o CAP, os dados não se ajustaram ao modelo de Freundlich, confirmando o caráter mais homogêneo da adsorção do AM sobre sua superfície.

7.3.3 Cálculo dos Parâmetros Termodinâmicos ΔH_{ads} , ΔS_{ads} e ΔG_{ads}

A isoterma de Langmuir através da constante K_L obtida nas três temperaturas (20, 30 e 40 °C) para o CAC e o CAP permitiu os cálculos dos parâmetros ΔH_{ads} , ΔS_{ads} e ΔG_{ads} através da equação da reta fornecida pelo gráfico $\ln K_L$ versus $1/T$ (equação de Van't Hoff) nas Figuras 39 e 40.

Figura 39. Parâmetros termodinâmicos de adsorção segundo a equação de Van't Hoff para o CAC

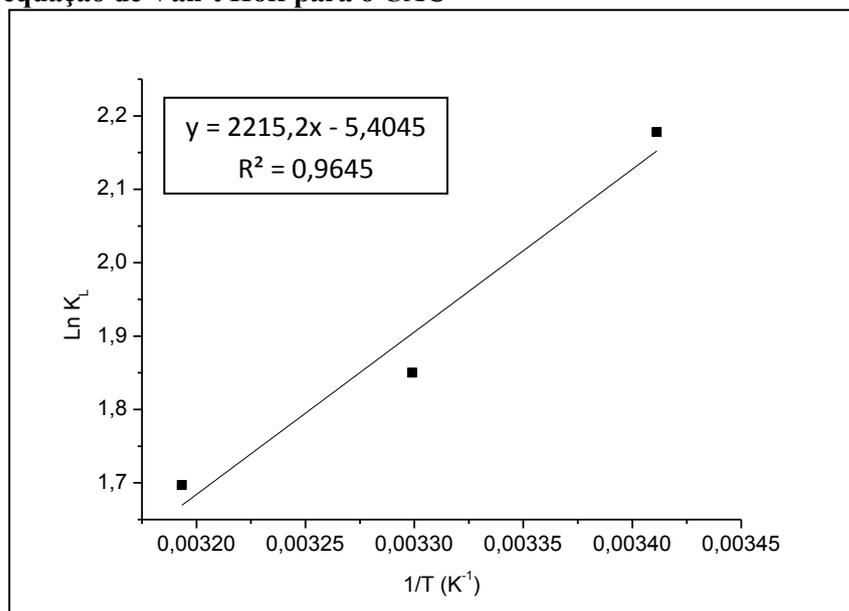
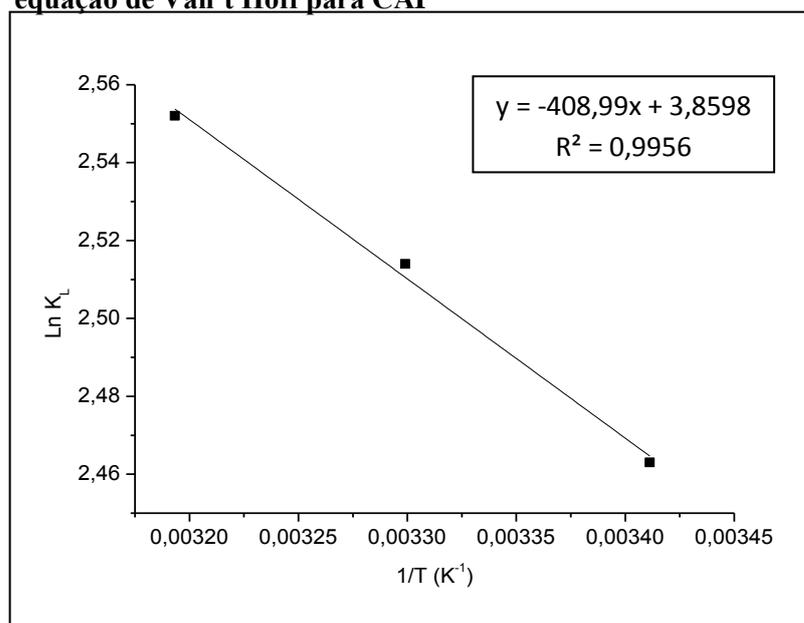


Figura 40. Parâmetros termodinâmicos de adsorção segundo a equação de Van't Hoff para CAP



O valor da entalpia de adsorção expressa nas Tabelas 20 para o CAC e para o CAP foi obtido através do coeficiente angular da reta expresso nas Figuras 61 e 62 respectivamente e a partir do coeficiente linear da reta obteve-se a entropia de adsorção expressa na mesma equação. A energia Gibbs de adsorção foi obtida para as três temperaturas em estudos com base nos resultados encontrados de K_L para os dois carvões expressos nas Tabelas 15 e 17 e calculada a partir da Equação 1.

Tabela 20 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção ΔH_{ads} e ΔS_{ads}

| Parâmetros | CAC | CAP |
|----------------------------|--------|-------|
| ΔH_{ads} (kJ/mol) | -18,42 | 3,40 |
| ΔS_{ads} (J/mol.K) | -44,93 | 32,09 |

Tabela 21 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção ΔG_{ads} em diferentes temperaturas

| Temperatura | ΔG_{ads} (kJ/mol) | |
|-------------|---------------------------|--------|
| | CAC | CAP |
| 20 °C | - 5,31 | - 6,00 |
| 30 °C | - 4,66 | - 6,34 |
| 40 °C | - 4,42 | - 6,64 |

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção fornecem uma ideia do mecanismo e comportamento de adsorção de um sistema isolado. Valores positivos de ΔH indicam natureza endotérmica de adsorção, enquanto ΔH negativo indica natureza exotérmica. Geralmente, ΔH para adsorção física tem valores na faixa de 4 a 40 kJ/mol, comparado à adsorção química que varia na faixa de 40 a 800 kJ/mol (FOO & HAMEED, 2012a). Neste estudo, os valores de ΔH calculados reforçam a natureza física do processo de adsorção. Os valores negativos de ΔG , mesmo na temperatura mais alta (40 °C), revelam a natureza espontânea e favorável da adsorção com elevada preferência do corante AM pela superfície dos carvões (FOO & HAMEED, 2012a). Elevados valores de ΔS são típicos de processos endotérmicos, confirmando que o processo de adsorção para o CAC é exotérmico com valor bem mais baixo de ΔS (SCHIMMEL, 2008) e ΔH negativo. O ΔS positivo ilustrou a afinidade do CAP e aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução durante a fixação do AM sobre os sítios ativos do CAP. Por outro lado, o ΔS negativo para o CAC indica diminuição na aleatoriedade na interface sólido-solução e que nenhuma mudança

significativa ocorre na estrutura interna do carvão ativado pela adsorção do corante AM (BALDISSARELLI, 2006), ratificando a natureza física da adsorção do AM com o CAC.

Fazendo uma comparação dos valores de ΔH , ΔG e ΔS de adsorção, observa-se que para o CAC o processo foi favorecido pela entalpia de adsorção, sendo entalpicamente dirigido visto que o valor negativo de ΔH favoreceu o processo de adsorção que ocorreu de forma espontânea, embora ΔS tenha sido negativo. Os valores de ΔG de adsorção, portanto, foi influenciado por ΔH mostrando resultados mais espontâneos e favoráveis com a diminuição da temperatura onde os valores de ΔG são mais baixos. Isso está de acordo com a natureza exotérmica do processo de adsorção, neste caso.

Com o CAP o processo foi favorecido pela entropia de adsorção sendo entropicamente dirigido, visto que o valor positivo de ΔH foi compensado pela diferença de entropia positiva. Os valores de ΔG indicam adsorção favorável o que é confirmado com a capacidade máxima de adsorção elevada $294,12 \text{ mg.g}^{-1}$ mesmo apresentando uma área superficial relativamente pequena com $54,03 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Caracterizações apresentados neste trabalho (teor de cinzas, DRX) indicam a presença de resíduo do agente ativante, em razão de lavagem insuficiente. A baixa área superficial por ser devido á obstrução dos poros pela presença de cinzas, mas quando em solução, uma vez que usamos uma massa maior do CAP, os poros devem ser desobstruídos pela dissolução do K_2CO_3 , contribuindo para o aumento de ΔS , ou seja, da aleatoriedade na interface superfície-solução, favorecendo o processo de adsorção do corante.

CONCLUSÕES

Os resultados das caracterizações dos carvões foram favoráveis com baixo teor de umidade (3,01%) para o CAC e (1,37%) para o CAP. O elevado teor de cinzas presente no CAP (24,61%), não teve interferências significativas quanto à capacidade de adsorção, visto que este carvão apresentou (98,56%) de remoção do corante AM. O percentual de cinzas do CAC foi baixo (2,51%) dentro do padrão aceitável, favorecendo sua aplicação como adsorvente na remoção de corantes em meio aquoso.

O elevado pH em suspensão do CAP (10,61) pode estar relacionado com o alto teor de cinzas do carvão já o CAC apresentou um pH em suspensão de (6,72) favorecendo o caráter anfótero do carvão.

A influencia do teor de cinzas no CAP é confirmada com o estudo do melhor pH de adsorção (8,27) e do PCZ (8,02) onde apresentaram valores semelhantes diferente do PH em suspensão. O CAC apresentou o resultado do pH em suspensão semelhante com o PCZ (7,19) e o melhor pH de adsorção (7,08).

Os resultados do FTIR são semelhantes para os dois carvões estudados e demonstram a presença de grupos fenólicos, metilas, metilenos e ligninas residuais. Estes resultados são confirmados na titulação de Boehm, em que a quantidade de grupos ácidos fortes como carboxílicos estão em proporções pequenas, de forma a não serem identificados nos espectros FTIR.

A área superficial específica do CAC 390,989 m²/g, o volume médio de poros de 0,280 cm³/g e diâmetro de poros de 2,04 nm. A área superficial específica do CAP 54,03 m²/g, o volume médio de poros de 0,045 cm³/g e diâmetro de poros de 2,10 nm. Ambos os carvões indica ser um material de meso-microporos com predominância de microporos, com potencial a apresentar elevada capacidade de adsorção.

Os resultados do DRX mostraram estrutura amorfa com planos grafíticos desordenados para os dois carvões caracterizados, porém o DRX do CAP apresentou picos intensos que podem estar associados à presença de matéria inorgânica cristalina devido ao elevado teor de cinzas.

Para o CAC o modelo de isoterma que mais se adequou foi o de Freundlich enquanto que para o CAP o modelo mais adequado foi o de Langmuir.

Os carvões apresentaram relativamente elevadas capacidades máximas de adsorção do corante AM ($Q = 129,87 \text{ mg.g}^{-1}$ para CAC e $Q = 294,12 \text{ mg.g}^{-1}$ para CAP) quando comparadas a outros carvões encontrados na literatura com o equilíbrio alcançado em relativamente baixo intervalo de tempo.

Os valores de R_L para os dois carvões foram entre 0 e 1 segundo o modelo de Langmuir, concluindo que o processo de adsorção de AM sobre o carvão ativado obtido a partir da casca do cupuaçu e do caroço do pequi é favorável.

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção mostraram-se favoráveis para adsorção do corante AM em meio aquoso, mostrando para o CAC um processo entalpicamente dirigido e para o CAP entropicamente dirigido.

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram-se favoráveis quanto à utilização do carvão ativado produzido a partir da casca do cupuaçu e do caroço do pequi como adsorvente na remoção de corante em meio aquoso, contribuindo de forma significativa com a redução dos impactos ambientais no que tange à poluição de águas e na redução dos resíduos de biomassa que são descartados em lixos domésticos.

1 Perspectivas

Este trabalho limitou-se a utilização do corante Azul de metileno tendo como perspectivas futuras a utilização de novos corantes de natureza catiônica, aniônica e neutra, analisando a capacidade adsortiva destes mesmos carvões estudados, buscando novos métodos de preparação impregnação, lavagem e caracterização.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. **Corantes e pigmentos** – classificação. 2011. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor-_classificacao.asp>. Acesso em: 13 set. 2012.

AHMED, M. J; DHEDAN, S. K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. **Fluid Phase Equilibria**, n. 317, p. 9-14, 2012.

ALMEIDA, V. de C. **Desenvolvimento de métodos analíticos determinação e extração de corantes têxteis em efluentes industriais**. 2006. 124p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR.

AMIM, N. K. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. **Desalination**, n. 223, p. 152-161, 2008.

ANASTÁCIO FERRAZ, E. R. **Comparação da mutagenicidade dos azo corantes Disperse Red 1, Disperse Orange 1 e Disperse Red 13 utilizando o teste da mutagenicidade Salmonella/Microsoma**. 2008. 102p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências farmacêuticas de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

ANNADURAI, G; JUANG, R. S; DUU-JONG LEE, D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, B92, p. 263-274, 2002.

AYGUN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Microporous Mesoporous **Mat.**, n. 66, p.189, 2003.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado**: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. 2006. 117p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau.

BANAT, F; AL-ASHEH, S.; AL-AHMAD, R.; BNI-KHALID, F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. **Bioresource Technology**, n. 98, p. 3017-3025, 2007.

BANSAL, R. C.; DONET, J-P.; STOECKLI, F. Active Carbon. **Marcel Dekker**, Inc. New York, USA, 1988.

BELTRAME, L. T. C. **Sistemas Microemulsionados Aplicados à Remoção dar Cor de Efluentes Têxteis**. 2006. 216p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BERTAZZOLI, R., PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, n. 25, p. 477-482, 2000.

BINIWALE, R. B.; KARIYA, N.; ICHIKAWA, M. Dehydrogenation of cyclohexane over Ni based catalysts supported on activated carbon using spray-pulsed reactor and enhancement in activity by addition of a small amount of Pt. **Catal. Lett.**, n. 105, p. 83-87, 2005.

BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. O desafio do desenvolvimento sustentável. 2. ed. São Paulo: Pearson, 2005.

BRINQUES, G. B. **Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto**. 2005. 148p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

CAMBUIM, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações**. 2009. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB.

CARRAZZA, L. R.; D'ÁVILA, J. C. C. **Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto do pequi**. Brasília, DF: Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), 2010. **carvão ativado comercial**. 2008. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-PR.

CERVELIN, C. P. **Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5g utilizando Macrófita *Salvinia* Sp.** 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Oeste do Paraná, Toledo, PR.

CHAKRAVARTY, S.; PIMPLE, S.; CHATURVEDI, H. T.; SINGH, S.; GUPTA, K.K., Removal of copper from aqueous solution using newspaper. **Journal of Hazardous Materials**, n. 159, p. 396-403, 2008.

CHOY, K. K. H.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. **Resour. Conserv. Recycl.**, n. 27, p. 57-71, 1999.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 101p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

COOKSON, J. T. Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon. In: CHEREMISINOFF, P. N.; ELLERBUSCH, F. (Eds.). **Carbon Adsorption Handbook**. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 1978. p. 241-279.

COSTA, L. L. **Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.

CRUZ JUNIOR, O. F. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da Região Amazônica**. 2010. 75p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR.

CUNICO, P. *et al.* Adsorção de corante reativo preto 5 em solução aquosa utilizando cinzas leves de carvão. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2., 2009. São Paulo, Brazil, 20th-22nd May. 2009.

DAWOOD, S.; SEN, T. K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. **Water Research**, n. 46, p. 1933; 1946, 2012.

DIAS, J. M. *et al.* Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **J. Environ. Manag.**, n. 85, p. 833-846, 2007.

ESTEVES, M. de F.; AMORIM, M. T. P. de. **Tingimento com novos corantes sulfurosos**: contribuição para uma tecnologia mais limpa. Disponível em: <<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/2920/3/Mat.99.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2012.

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. 115p. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

FERNANDES, K. D'A. N. Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água. **Revista da Graduação**, v. 3, n. 2, 2010.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FOO, K. Y; HAMEED, B. H. Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: Effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance. **Chemical Engineering Journal**, n. 184, p. 57-65, 2012c.

FOO, K. Y; HAMEED, B. H. Potential of jackfruit peel as precursor for activated carbon prepared by microwave induced NaOH activation. **Bioresource Technology**, n. 112, p. 143-150, 2012d.

FOO, K. Y; HAMEED, B. H. Textural porosity, surface chemistry and adsorptive properties of durian shell derived activated carbon prepared by microwave assisted NaOH activation. **Chemical Engineering Journal**, n. 187, p. 53-62, 2012b.

FOO, K.Y; HAMEED, B. H. Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue. **Fuel Processing Technology**, n. 99, p. 103-109, 2012a.

FRICK, J. M. **Estudo do monitoramento de efluentes líquidos industriais de frigoríficos no Rio Grande do Sul**. 2011. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de azul de metileno em água. **Orbital**, v. 1, n. 1, p. 49-63, 2009. Disponível em: <<http://www.orbital.ufms.br>>. Acesso em: 04 fev. 2012.

GÖK, Ö.; ÖZCAN, A.; ERDEM, B.; ÖZCAN, A. S., Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite, *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 317, p. 174-185, 2008.

GONÇALVES, B. O.; BEIJO, L. A. Influência da linearização na estimação dos parâmetros da isoterma de Freundlich. In: REUNIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 56., SEAGRO, 14., 2011. **Anais...** Maringá, 2011.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M. Produção de carvão a partir de resíduo de Erva-Mate para a remoção de contaminantes orgânico de meio aquoso. **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, set./out., 2007.

GONDIM, T. M. de S. *et al.* **Aspectos da produção de cupuaçu**. Rio Branco, AC: Embrapa, 2001. 46p. (Embrapa Documentos 67).

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, 2000.

GUILARDUCI, V. V. S. **Estudo da adsorção de fenol em carvão ativado**. 2005. 61p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei.

GUIMARÃES, I. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm**. 2006. 81p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2006.

GUIMARÃES, U. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos**. São Paulo: Labsynth, 2009. 3 p.

HAGHSERESHT, F. *et al.* Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **Journal of Physical Chemistry B**, n. 106, p. 10935-10943, 2002.

HOMEM, E. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. 2001. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

HOUK, V. S. The genotoxicity of industrial wastes and effluents: a review. **Mutat Res**, n. 277, p. 91-138, 1992.

JIANG, N.; RAO, K. S. R.; JIN, M. J.; PARK, S. E. Effect of hydrogen spillover in decalin dehydrogenation over supported Pt catalyst. **Applied Catalysis A: General**, p. 62-67, 2012.

KAPDAN, I. K. *et al.* Environ. The biological decolourisation of textile dyestuff by coriolus versicolor in a packed column react. **Nvirom Technol.**, v. 2, n. 2, p.231-236, 2000.

KNAPP, J. S.; ZHANG, F. M.; TAPLEY, K. N. J. Decolourisation of orange II by a white-rotting fungus. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, n. 69, p. 289, 1997.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quím. Nova**, n. 25, p. 78-82, 2002.

KUSVURAN, E. *et al.* Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of reactive black 5 azo dye. **Journal of Hazardous Materials**, 2005.

LINARES, C. F.; PALENCIA, A.; GOLDWASSER, M. R.; RODRÍGUEZ, K. Study of activated carbon modified with sodium carbonate as a possible antacid drug. **Materials Letters**, n. 60, p. 439-44, 2006.

MAHAPATRA, K.; RAMTEKE, D. S.; PALIWAL, L. J. Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 95, p. 79-86, 2012.

MAURI, A. R. **Peroxide promoted catalytic wet air oxidation of phenolic aqueous solutions using activated carbon as catalyst**. 2007. 165 p. Tese (Doutorado) - Universitat Rovira i Virgili, Terragona, Itália.

MEDEIROS, M. L. *et al.* Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. **Journal of Food Engineering**, v. 73, p. 402, 2006.

MEZOHEGYI, G.; ZEE, F. P. V.; JFONT, J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**, n. 102, p. 148; 164, 2012.

MEZZARI, I. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MIKULOVA, J. *et al.* Wet air oxidation of acetic acid over platinum catalysts supported on cerium-based materials: influence of metal and oxide crystallite size. **J. Catal.**, n. 251, p. 172-181, 2007.

MOHAMMAD, M.; MAITRA, S.; AHMAD, N.; BUSTAM, A.; SEN, T. K.; DUTTA, B.K. Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull. **J. Hazard. Mater.** n. 179, p. 363; 372, 2010.

MORAES, L. A. R. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para degradação de corantes de um indústria de cosméticos.** 2010. 62p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

MUGISIDI, D. *et al.* Modification of activated carbon using sodium acetate and its regeneration using sodium hydroxide for the adsorption of copper from aqueous solution. **Carbon**, n. 45, p. 1081, 2007.

MÜLLER, C. H. *et al.* **A cultura do cupuaçu.** Empresa de Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Centro de Pesquisa Agroflorestal da Amazônia Oriental. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1995. p. 9-18. (Coleção Plantar).

MÜLLER, G.; RADKE, C. J.; PRAUSNITZ, J. M. Adsorption of weak organic electrolytes from aqueous solution on activated carbon. Effect of pH. **J. Phys. Chem.**, n. 84, p. 369-376, 1980.

NAM, S.; RENGANATHAN, V.; TRATNYEK, P. G. Substituent effects on azo dye oxidation by the FeIII-EDTA-H₂O₂ system. **Chemosphere**, n. 45, p. 59, 2001.

NAZARE, R. F. R. **Cocoa and chocolate substitute production from *Theobroma grandiflorum* seeds, by fermenting, washing, roasting, shelling, milling, etc.** Patent BR9003739-A, 1992. (to Empresa Brasileira de Agropecuária – EMBRAPA).

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE A. P. P.; SARTORE, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, p. 6, 2000.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M., Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, **Biochemical Engineering Journal**, n. 39, p. 521, 2007.

OLIVEIRA *et al.* **Aspectos agronômicos e de qualidade do pequi.** Fortaleza, CE: Embrapa, 2008. 33p. (Embrapa Documentos 113).

POGGERE, P. A. *et al.* Azul de metileno: propriedades e tratamentos. In: ENDICT – Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica, 3., 2011. **Anais...** Toledo, 2011.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation.** University of Illinois: Chicago, 2004.

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

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, n. 36, p. 159-175, 1998.

SADAT, Aw *et al.* Evaluation of Bacteriological Pollution of Yamoussoukro Lakes (Côte D'ivoire). **Current Research Journal of Biological Sciences**, v. 3, n. 4, p. 318-321, 2011.

SANTOS, A. L.; MANDELLI, D. Avaliação da remoção do Cr(VI) por carvão ativado granular. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA PUC-CAMPINAS, 13., 2008. **Anais...** Campinas, 2008.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S. de; SILVA, F. L. H. da. Desempenho de Biomassas na Adsorção de Hidrocarbonetos leves em Efluentes Aquosos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 327-331, 2007.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em**

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

SILVA, A. de B.; SOUZA, L. A. de SILVA, A.T. de A. Pragas do cupuaçu e seus inimigos naturais. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE PIMENTA DO REINO E CUPUAÇU, 1., 1996, Belém. **Anais...** Belém: Embrapa Amazônia Oriental JICA, 1997. p. 151-159. (Embrapa Amazônia Oriental. Documentos, 89).

SOUZA *et al.* **A cultura do cupuaçu**. Manaus, AM: Embrapa, 1999. 22p. (Embrapa Circular Técnica 2).

TOLEDO, B. L. *et al.* Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environ. Sci. Technol.**, n. 39, p. 6246, 2005.

TREVINO-CORDERO, H.; JUÁREZ-AGUILAR, L. G.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MONTES-MORÁN, M. A. Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. **Industrial Crops and Products**, n. 42, p. 315-323, 2013.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. Dissertação (Mestre em Engenharia Metalúrgica) - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

VRIESMANN, L. C. **Extração, caracterização e aspectos reológicos de polissacarídeos da polpa dos frutos de *Theobroma Grandiflorum* (cupuaçu)**. 2008. 118p. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. Adsorption of Dyes from Aqueous Solution – the Effect of Adsorbent Pore Size Distribution and Dye Aggregation. **Chemical Engineering Journal**, v. 83, p. 201-206, 2001.

WANG, L. Application of activated carbon derived from ‘waste’ bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, n. 102, p. 79; 87, 2012.

WARD, T. M.; GETZEN, F. W. Influence of pH on the adsorption of aromatic acids on activated carbon. **Environmental Science & Technology**, Easton, US, v. 4, n. 1, p. 64-67, 1970.

XIAO, H.; PENG, H.; DENG, S.; YANG, X.; ZHANG, Y.; LI, Y. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K₂CO₃ activation—Application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution. **Bioresource Technology**, n. 111, p. 127-133, 2012.

YENISOY-KARAKAS, S. *et al.* Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. **Carbon, Elsevier Science Publisher, Oxford**, v. 42, n. 3, p. 477-484, 2004.

ANEXO

ANEXO A - Área Superficial BET CAC

