



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

Síntese de carvão ativado a partir do endocarpo do coco e estudo do equilíbrio adsorptivo visando ao tratamento do efluente do processo de remanufatura de cartuchos para impressão

Gleiza Alves Diniz

Itapetinga

2014

Síntese de carvão ativado a partir do endocarpo do coco e estudo do equilíbrio adsorptivo visando ao tratamento do efluente do processo de remanufatura de cartuchos para impressão

Gleiza Alves Diniz

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, como parte integrante das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, área de concentração em Meio Ambiente e Desenvolvimento para obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora:

Prof^a. *D.Sc.* Cristiane Martins Veloso

Co-orientadores:

Prof. *D.Sc.* Marcelo Franco

Prof^a. *D.Sc.* Renata Cristina Ferreira

Bonomo

Itapetinga

2014

543 Diniz, Gleiza Alves.
D611s Síntese de carvão ativado a partir do endocarpo do coco e estudo do equilíbrio adsorptivo visando ao tratamento do efluente do processo de remanufatura de cartuchos para impressão. / Gleiza Alves Diniz. - Itapetinga: UESB, 2014. 78f.

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, como parte integrante das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, área de concentração em Meio Ambiente e Desenvolvimento para obtenção do título de “Mestre”. Sob a orientação da Prof.^a D.Sc. Cristiane Martins Veloso e Co-orientação do Prof. D.Sc. Marcelo Franco e Prof.^a D.Sc. Renata Cristina Ferreira Bonomo.

1. Endocarpo de Coco – Carvão ativado. 2. Carvão ativado - Lixiviação alcalina. 3. Demanda Química de Oxigênio - Relações de equilíbrio. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. II. Veloso, Cristiane Martins. III. Franco, Marcelo. IV. Bonomo, Renata Cristina Ferreira. V. Título.

CDD(21): 543

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

Índice Sistemático para Desdobramento por Assunto:

1. Endocarpo de Coco – Lixiviação alcalina
2. Lixiviação alcalina – Grupos funcionais
3. Grupos funcionais – Isotermas de adsorção

GLEIZA ALVES DINIZ

**SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO ENDOCARPO DO COCO E
ESTUDO DO EQUILÍBRIO ADSORTIVO VISANDO AO TRATAMENTO DO
EFLUENTE DO PROCESSO DE REMANUFATURA DE CARTUCHOS PARA
IMPRESSÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Itapetinga, BA, Área de Concentração: Meio Ambiente e Desenvolvimento.

Aprovada em: 24/03/2014

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dr.^a. Cristiane Martins Veloso (Orientadora/UESB)



Prof. Dr. Rafael da Costa Ilhéu Fontan (UESB)



Prof. Dr. Leandro Soares Santos (UESB)

Dedicatória

*Aos meus pais, José Luis Diniz Filho e Maria de Fátima Alves dos Santos, aos meus irmãos,
Gleudson e Glenda, ao meu sobrinho Vitor Gustavo e a toda minha família.*

Agradecimentos

A Deus, por me sustentar em cada instante, sem Ele nada disso faria sentido.

Aos meus pais, José Luís e Maria de Fátima, a meus irmãos Glenda e Gleidson e meu sobrinho Vitor Gustavo, e a toda minha família, por me apoiarem, por abraçarem comigo este projeto e entenderem os momentos de ausência.

A minha madrinha, Tânia, a Maurício, a Júllia e a Letícia, por me acolherem tantos anos em sua casa, por se manterem ao meu lado nesta luta.

A todos amigos e aos irmãos da Renovação Carismática Católica que estando ao meu lado, me apoiaram, se preocuparam e oraram por mim.

A minha orientadora, a Professora Cristiane Martins Veloso, por acreditar, por não desistir de mim, pela paciência, por todos os ensinamentos e por nunca se fazer ausente.

Aos meus co-orientadores, Professora Renata Cristina Ferreira Bonomo e Professor Marcelo Franco por todo apoio, ensinamentos e colaboração.

Ao professor Rafael da Costa Ilhéu Fontan e aos demais professores do Laboratório de Engenharia de Processos (LEP).

Aos pesquisadores do LEP por partilharem conhecimentos e experiências. Em especial a Melque, Michelle, Elys, Adejanildo, Rafael, Simone, Gabriel, Olga e Mateus, pelas boas risadas, pelo companheirismo e cumplicidade.

Aos colegas e pesquisadores do Laboratório de Aproveitamento de Resíduos (LABRA), em especial a Tami, a Carol, Alê, Tiago, Ismaicon, Gleydison, Nati e Ingrid.

A Vasconcelos por toda sua disposição em colaborar com este trabalho fornecendo as tintas e o efluente.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, que na interdisciplinaridade, contribuíram para o meu aprimoramento.

Aos colegas do mestrado em especial a Camila, Melque, Tamires e Mayana, a galera da Engenharia Ambiental, cujo carinho e amizade foram força e ânimo neste tempo

Aos funcionários da UESB e demais professores pela dedicação e disposição em ajudar.

A UESB pela concessão da bolsa e por todas as oportunidades de crescimento e aperfeiçoamento não só no mestrado, mas, também nesses quase oito anos de vida acadêmica.

RESUMO

DINIZ, G. A. Síntese de carvão ativado a partir do endocarpo do coco e estudo do equilíbrio adsorptivo visando ao tratamento do efluente do processo de remanufatura de cartuchos para impressão. Itapetinga – BA: UESB, 2014, 78 p. (Dissertação de Mestrado em Ciências Ambientais – Área de Concentração em Meio Ambiente e Desenvolvimento).¹

Os carvões ativados (CA) são mundialmente empregados em processos de tratamento de efluentes industriais. A literatura apresenta diversos materiais carbonáceos para síntese dos CA. No entanto, atualmente, outros tipos de matéria renovável vem sendo utilizadas, os resíduos agroindustriais. Neste trabalho, o endocarpo de coco foi utilizado como material precursor na preparação de CA, empregando duas metodologias de síntese do CA ativado: com lixiviação alcalina (CCL) com NaOH e sem lixiviação (CSL). Os CA foram preparados utilizando o ácido fosfórico (H_3PO_4) como agente ativante e caracterizados por determinação do rendimento, identificação de grupos funcionais, determinação do potencial de carga zero e determinação da área superficial específica. Os carvões produzidos foram testados na adsorção das moléculas dos corantes presentes nas tintas comerciais para impressoras jato de tinta. Os resultados encontrados apontam o endocarpo de coco como um resíduo com alto teor de compostos lignocelulósicos e baixo teor de cinzas. Para o material precursor utilizado obteve-se carvões com rendimento superior a 30%. Quanto a lixiviação alcalina, observou-se que ela contribui na decomposição da lignina, influenciando os tipos de grupos químicos formados na superfície dos carvões e contribuindo para um aumento na área superficial específica. Pela metodologia dos 11 pontos foi possível encontrar o pH do ponto de carga zero no valor médio de 4,30 para os carvões produzidos. A determinação das isotermas de adsorção revelou que para estudos adsorptivos do carvão CSL o modelo de Langmuir se mostrou mais eficiente para representar os dados experimentais. Já para o carvão CCL o modelo de BET apresentou os melhores ajustes. Por fim, foi possível concluir que os carvões ativados produzidos a partir do endocarpo de coco e submetidos ao processo de lixiviação alcalina, podem ser eficazmente utilizados para remoção de corantes presentes em tintas para impressoras jato de tinta.

Palavras-chave: Endocarpo de coco, lixiviação alcalina, grupos funcionais, isotermas de adsorção.

¹ Orientadora: Cristiane Martins Veloso, *D. Sc.* UESB e Co-orientadores: Marcelo Franco, *D.Sc.* UESC e Renata Cristina Ferreira Bonomo, *D. Sc.* UESB.

ABSTRACT

DINIZ, G. A. Activated carbon synthesis from coconut endocarp and adsorptive equilibrium study to the treatment of effluent remanufacturing cartridges for printing. Itapetinga – BA: UESB, 2014, 78 p. (Master Thesis in Environmental Sciences - Area of Concentration in Environment and Development).¹

The activated carbons (AC) are globally used in processes for treating industrial effluents. The literature presents several carbonaceous materials for synthesis of CA. However, currently, other types of renewable raw is being used, the agro-industrial waste. In this work, coconut endocarp was used as precursor material in the AC preparation, using two CA synthesis methodologies enabled: alkaline leaching (CCL) with NaOH and without leaching (CSL). The AC were prepared using phosphoric acid (H₃PO₄) as activator and characterized by determining the performance agent, identifying functional groups, determining the zero charge potential and determination of specific surface area. The produced coals were tested in the adsorption of molecules of dyes present in commercial inks for inkjet printers. The results show the coconut endocarp as waste with high content of lignocellulosic compounds and low ash content. To the precursor material used was obtained with superior coals 30% yield. As the alkaline leaching, it was observed that it contributes to the decomposition of lignin, influencing the types of chemical groups formed on the surface of the activated carbon, contributing to an increase in specific surface area. For the method of the 11 points could not find the pH of zero charge point at the average value of 4.30 for coals produced. The determination of adsorption isotherms for adsorption studies showed that the carbon CSL the Langmuir model is more efficient to represent the experimental data. As for coal CCL BET model presented the best fit. Finally, we conclude that the activated carbons produced from coconut and subjected to alkaline leaching process core and can be used effectively for the removal of dyes present in inks for inkjet printers.

Keywords: coconut core material, alkaline leaching, functional groups, adsorption isotherms.

¹ leader: Cristiane Martins Veloso, *D. Sc.* UESB and Co-supervisors: Marcelo Franco, *D. Sc.* UESB and Renata Cristina Ferreira Bonomo, *D. Sc.* UESB.

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Modelos não-lineares de isotermas de adsorção. | 43 |
| Tabela 2. Caracterização do material precursor. | 44 |
| Tabela 3. Rendimento de produção dos carvões ativados. | 47 |
| Tabela 4. Grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões CSL e CCL de acordo com o método de Boehm. | 49 |
| Tabela 5. Dados da área superficial dos carvões ativados. | 52 |
| Tabela 6. Modelos ajustados para as isotermas de adsorção do corante ciano para o carvão CSL. (a) 20°C; (b) 30°C e (c) 40°C. | 61 |
| Tabela 7. Modelos ajustados para as isotermas de adsorção do corante ciano para o carvão CCL. (a) 20°C; (b) 30°C e (c) 40°C. | 63 |
| Tabela 8. Eficiência da adsorção dos corantes magenta e amarelo nos carvões CSL e CCL. | 65 |

Lista de Quadros

| | |
|---|----|
| Quadro 1 – Características gerais que distinguem adsorção física e adsorção química (Ruthven, 1984). | 22 |
|---|----|

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC (1985). | 26 |
| Figura 2. Ilustração do coqueiro e corte longitudinal do coco verde com a descrição de suas partes. | 33 |
| Figura 3. Fluxograma demonstrando etapas na preparação do carvão ativado | 36 |

- Figura 4.** Curva do pH do ponto de carga zero. (a) Carvão sem lixiviação alcalina; (b) Carvão com lixiviação. 51
- Figura 5.** Estudo da remoção do corante ciano presente na tinta para impressoras jato de tinta em função da variação do pH. (a) Carvão sem lixiviação alcalina; (b) Carvão com lixiviação alcalina. 54
- Figura 6.** Estudo do efeito de massa na adsorção do corante ciano presente em tinta para impressoras jato. (a) Carvão sem lixiviação; (b) Carvão com lixiviação. 56
- Figura 7.** Redução da capacidade adsorptiva com o aumento da massa de adsorvente. (a) Carvão sem lixiviação; (b) Carvão com lixiviação. 57
- Figura 8.** Variação da capacidade adsorptiva em função do tempo de contato. (a) Carvão sem lixiviação; (b) Carvão com lixiviação. 58
- Figura 9.** Isotermas de adsorção da tinta para impressora na cor ciano no carvão CSL: (a) 20°C; (b) 30°C e (c) 40°C. 60
- Figura 10.** Isotermas de adsorção da tinta para impressora na cor ciano no carvão CCL: (a) 20°C; (b) 30°C e (c) 40°C 63

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. Introdução | 12 |
| 2. Objetivos | 15 |
| 2.1. Objetivo Geral | 15 |
| 2.2. Objetivos Específicos | 15 |
| 3. Referencial Teórico | 16 |
| 3.1. Corantes naturais e sintéticos | 16 |
| 3.2. Cartuchos remanufaturados | 18 |
| 3.3. Adsorção | 21 |
| 3.3.1. Adsorção de corantes | 23 |
| 3.3.2. Isothermas de adsorção | 24 |
| 3.3.3. Principais adsorventes | 29 |
| 3.4. Carvão ativado | 29 |
| 3.4.1. Características dos carvões e sua influência no processo de adsorção e de tratamento de resíduos | 31 |
| 3.5. Coco Verde no Brasil | 33 |
| 4. Material e Métodos | 35 |
| 4.1. Materiais | 35 |
| 4.1.1. Material precursor | 35 |
| 4.1.2. Tintas comerciais para impressoras jato de tinta | 35 |
| 4.2. Métodos | 35 |
| 4.2.1. Caracterização do material precursor | 35 |
| 4.2.1.1. Teor de cinzas, lignina, celulose e hemicelulose | 35 |
| 4.2.1.2. Determinação do pH do endocarpo de coco | 36 |
| 4.2.2. Preparação dos carvões ativados | 36 |
| 4.2.3. Caracterização físico-química dos carvões ativados | 37 |
| 4.2.3.1. Cinzas | 38 |
| 4.2.3.2. Método de Boehm | 38 |
| 4.2.3.3. Ponto de carga zero | 40 |
| 4.2.3.4. Determinação da área superficial dos carvões ativados | 40 |
| 4.3. Ensaio de adsorção | 40 |
| 4.3.1. Efeito do pH | 40 |
| 4.3.2. Efeito da massa de carvão | 41 |
| 4.3.3. Efeito do tempo de contato | 42 |
| 4.3.4. Isothermas de adsorção | 42 |
| 5. Resultados e Discussão | 44 |
| 5.1. Caracterização físico-química do endocarpo de coco | 44 |
| 5.1.1. Teor de fibra bruta e cinzas | 44 |
| 5.1.2. Determinação do pH do endocarpo de coco | 46 |
| 5.2. Caracterização dos carvões ativados | 47 |

| | |
|--|----|
| 5.2.1. Rendimento | 47 |
| 5.2.2. Determinação de grupos ácidos e básicos | 49 |
| 5.2.3. pH do ponto de carga zero (pHPCZ) | 50 |
| 5.2.4. Determinação da Área Superficial | 52 |
| 5.3. Estudos adsorptivos | 53 |
| 5.3.1. Estudo do efeito do pH | 53 |
| 5.3.2. Efeito da massa de carvão | 55 |
| 5.3.3. Efeito do tempo de contato | 57 |
| 5.3.4. Isotermas de Adsorção | 59 |
| 5.3.5. Estudo da eficiência da adsorção com as tintas na cor magenta e amarelo | 64 |
| 6. Considerações finais | 66 |
| 7. Referências | 68 |

1. INTRODUÇÃO

As últimas décadas foram marcadas por um constante crescimento no interesse das questões ambientais. Com isso, houve também um aumento na busca de soluções para se resolver os mais diversos problemas associados à poluição ambiental. Neste contexto, um dos problemas que têm gerado grande preocupação ao longo dos anos corresponde à contaminação dos corpos hídricos causada principalmente pelo descarte de efluentes domésticos e industriais. Esses efluentes geralmente apresentam uma alta demanda química e bioquímica de oxigênio, o que acarreta sobrecarga nos corpos naturais, podendo levar a deterioração na qualidade das águas.

Além da alta carga orgânica esses efluentes, sobretudo os industriais, estão comumente atrelados a uma alta toxicidade. Isto porque, os diversos compostos químicos utilizados por parte das indústrias na obtenção de seus produtos, acabam por fazer com que estes efluentes adquiram características que oferecem riscos à saúde humana e para o meio ambiente (Freire *et al.*, 2000). Conseqüentemente, o número de estudos em busca de novas tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes tem sido intensificado, em especial, no que diz respeito aos efluentes com alta coloração, que quando dispostos nos corpos receptores dificultam a passagem da luz para camadas mais profundas, afetando principalmente a atividade fotossintética da biota aquática (Aguayo-Villarreal *et al.*, 2013).

Embora os corantes sejam uma classe de compostos importante para diversas indústrias, a sua remoção dos efluentes industriais torna-se necessária, pois além de modificações nas atividades fotossintetizantes, estes podem ser tóxicos para vida aquática, afetar processos simbióticos e reduzir a capacidade de reoxigenação da água (Dotto *et al.*, 2011). Além disso, quando, presentes nos efluentes, podem encarecer ou dificultar o processo de tratamento de água (Kammradt, 2004), visto que, os corantes são substâncias recalcitrantes, isto é, compostos orgânicos estáveis a agentes químicos e resistentes a degradação biológica o que faz com que estes tendam a persistir e se acumular no ambiente (Dotto *et al.*, 2011; Queiroz *et al.*, 2011).

Desse modo, compreendendo que a presença de corantes corresponde a um dos fatores que interferem diretamente na qualidade das águas e que o controle da poluição não está simplesmente relacionado à conservação dos recursos ambientais, mas também com a proteção da saúde, a garantia do meio ambiente ecologicamente equilibrado e a melhoria na

qualidade de vida (Resolução CONAMA 430/2011), o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabeleceu na Resolução nº 357/2005 que, dependendo da classe do corpo receptor, os corantes devem estar ausentes ou virtualmente ausentes.

Os efluentes com alta coloração podem ser originários de inúmeros setores da indústria (têxtil, papel, alimentos, couro etc.) (Zeni e Ostroski, 2009) e de um modo geral são gerados devido a perdas de matéria prima e/ou ineficiência ao longo dos processos, como é o caso do efluente oriundo da lavagem dos cartuchos para impressoras jato de tinta em preparo para recarga. Este efluente é gerado durante o procedimento de limpeza do cartucho, que é realizado em máquinas específicas e que tem como objetivo a retirada dos vestígios microscópicos da tinta, que na maioria das vezes está ressecada ou cristalizada (SEBRAE, 2008). Com isso, a mistura da água com a tinta remanescente gera um efluente caracterizado por uma alta coloração.

De acordo com Kao *et al.* (2001) os efluentes coloridos apresentam substâncias potencialmente tóxicas e que podem causar danos ao meio ambiente. Kammradt (2004) ainda destaca que até mesmo resíduos líquidos contendo corantes menos tóxicos, se não tratados, são passíveis de acarretar impactos aos corpos hídricos. Os principais processos de tratamento para estes efluentes, geralmente, incluem precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, etc. (Guaratini e Zanoni, 1999). Entretanto a maioria destes processos envolvem custos elevados ou são ineficientes, principalmente no que diz respeito a processos envolvendo microrganismos, uma vez que alguns corantes são tóxicos a eles, eliminando a microbiota e dificultando assim a implantação de alguns sistemas (Dallago *et al.*, 2005).

Por esta razão, a adsorção apresenta-se como um método alternativo para minimizar o impacto desses efluentes contendo corantes, uma vez que a adsorção é um mecanismo bastante eficaz para o tratamento de diversos poluentes e por apresentar significativo potencial na remoção de cor (Li *et al.*, 2010).

A eficiência no processo de adsorção está diretamente ligada ao tipo de adsorvente usado. Neste sentido, carvões ativados, resíduos vegetais ou lignocelulósicos, argilas e biopolímeros estão entre os adsorventes comumente empregados na adsorção (Wan Ngah *et al.*, 2011). Entretanto, os carvões ativados são os adsorventes mais utilizados mundialmente, devido a sua estrutura porosa e superfície interna elevada (Liou, 2010), por sua eficiência na remoção de inúmeras substâncias como também pela possibilidade de ser obtido a partir de qualquer material precursor carbonáceo (Avelar *et al.*, 2010).

Na literatura verifica-se que diferentes agentes precursores, de origem animal, vegetal ou mineral, são utilizados na produção de carvões ativados. Dentre os diversos materiais estão: a casca de coco, o carvão mineral, a madeira, a turfa, resíduos de petróleo, ossos de animais, etc. Atualmente, outros tipos de matéria renovável e de baixo custo vêm sendo utilizadas, dentre elas estão os resíduos agroindustriais, que disponíveis em grande quantidade, são uma alternativa viável tanto do ponto de vista econômico como ambiental na produção de carvões ativados (Avelar *et al.*, 2010).

Neste contexto, no presente trabalho tem-se por objetivo sintetizar carvões ativados a partir do endocarpo de coco (*Cocos nucifera*) e avaliar a capacidade adsorptiva destes na remoção de corantes presentes em efluente gerado durante o processo de lavagem de cartuchos de impressora jato de tinta em preparo para recarga.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Produzir carvões ativados a partir do endocarpo de coco empregando variações no processo de preparação e avaliar a sua eficiência na remoção de corantes presentes no efluente oriundo do processo de lavagem de cartuchos de impressão em preparo para recarga.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Produzir carvões ativados utilizando duas amostras diferentes de endocarpo de coco, uma submetida ao processo de lixiviação alcalina e outra sem passar pelo processo de lixiviação alcalina;
- ✓ Caracterizar os carvões ativados produzidos quanto à área superficial específica, identificação de grupos funcionais e determinação do potencial de carga zero;
- ✓ Avaliar a influência do pH e da massa de carvão ativado na eficiência de adsorção;
- ✓ Comparar a eficiência da adsorção do carvão ativado submetido ao processo de lixiviação alcalina com o carvão ativado sem este processo;
- ✓ Avaliar se houve influência da lixiviação alcalina na formação de poros e consequentemente na capacidade adsortiva dos carvões ativados sintetizados;
- ✓ Avaliar a eficiência dos carvões ativados na adsorção dos corantes presentes nas tintas comerciais para impressoras do tipo jato de tinta nas cores ciano, magenta e amarelo;
- ✓ Determinar relações de equilíbrio à temperatura constante ($T = 20^{\circ}\text{C}$, 30°C e 40°C), a partir do ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Corantes naturais e sintéticos

Do ponto de vista das aplicações industriais, os corantes correspondem a uma classe importante de compostos (Vieira *et al.*, 2011). Entretanto, seu uso não está apenas restrito a tempos mais recentes da era industrial, uma vez que sua utilização, pode ser observada desde as civilizações mais antigas, como é o caso dos corantes têxteis cuja presença foi detectada em amostras de tecidos de tumbas egípcias e antigos hieróglifos datados de 2500 a.C. (Zanoni e Carneiro, 2001). Outros estudos evidenciam que os antigos egípcios já utilizavam cerca de 5000 a. C, os corantes naturais hena e carmim - dentre outros -, para colorir a pele e os cabelos e na coloração de alimentos juntamente com chineses e indianos, cerca de 1500 a. C (Antunes e Araújo, 2000).

Assim, embora a utilização dos corantes tenha sua origem há mais de um milênio não se pode negar que nos dias atuais seu uso por parte de diversos setores da indústria, tais como têxtil, borracha, papel, plásticos, cosméticos, tintas etc., é amplo e praticamente indispensável (Malik, 2003). Em virtude da alta demanda vários tipos de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial (Guaratini e Zanoni, 2000).

Os corantes pertencem a um grupo de materiais chamados colorantes. Isto porque, geralmente apresentam dois grupos principais de compostos referentes à coloração, os cromóforos e os auxocromos. Os cromóforos são responsáveis por determinar a cor do corante à medida que os auxocromos determinam a intensidade da coloração (Kunz *et al.*, 2002; Wan Ngah *et al.*, 2011). Outros grupos também encontram-se presentes na molécula dos corantes e tem por finalidade a fixação junto a fibra (Zanoni e Carneiro, 2001). Na indústria têxtil, quanto ao modo de fixação à fibra os principais grupos de corantes são classificados como reativos, diretos, azoicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (Guaratini e Zanoni, 2000; Robinson *et al.*, 2001). Em relação à estrutura química, os corantes podem ser classificados como aniônicos e catiônicos. Os corantes aniônicos são constituídos por grupos sulfonato (SO^{3-}) e quando solúveis em água são responsáveis por transportar cargas negativas para solução. Por outro lado, os corantes catiônicos fornecem a solução cargas positivas em função da presença de amina protonada ou de grupos contendo enxofre (Al-Degs *et al.*, 2008).

Os corantes são ainda caracterizados como compostos que apresentam habilidade para absorver luz na faixa do visível (400 a 700nm) e diferem dos pigmentos por serem completamente ou parcialmente solúveis quando aplicados em solução aquosa em vários substratos (Zollinger, 1991).

Originalmente, os corantes são substâncias químicas que dão cores específicas e eram produzidos única e naturalmente pelos seres vivos, tanto vegetais quanto animais, e até mesmo por fungos e bactérias (Barros e Barros, 2010). No entanto, com o avanço industrial e da química, estes compostos passaram a ser obtidos de maneira sintética. Deste modo, quanto a sua origem, os corantes podem ser classificados em corantes naturais ou sintéticos. A Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) em sua Resolução nº 44 de 1977 apresenta uma classificação generalizada destes compostos que pode ser adotada para os corantes empregados nos diversos setores da indústria. De acordo com a presente Resolução, os corantes podem ser divididos em: Corantes orgânicos naturais, que são aqueles obtidos a partir de origem vegetal, ou eventualmente, animal, e Corantes orgânicos sintéticos, que correspondem aos corantes obtidos por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado. Os corantes orgânicos sintéticos, por sua vez, podem ser subdivididos em corantes artificiais - corantes orgânicos sintéticos que não são encontrados em produtos naturais -, e corantes orgânicos sintéticos idênticos ao natural – consistem nos corantes orgânicos sintéticos cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo isolado do corante orgânico natural (CNNPA, 1977).

O primeiro corante sintético foi sintetizado pelo químico britânico William Henry Perkin. Em seus estudos a cerca da oxidação da fenilamina (também conhecida como anilina), com o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) acabou descobrindo uma rota sintética para a produção de um corante orgânico, a mauveína. A partir de então, a descoberta de Perkin serviu de base e incentivo na busca de sintetizar outros corantes ao mesmo tempo em que teve início a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala. Desta forma, a produção se expandiu de tal modo que cerca de 90% dos corantes empregados na indústria são sintéticos. Isto porque, os corantes sintéticos apresentam uma ampla gama de cores, maior resistência a fatores ambientais (tais como alterações no pH e temperatura), menor custo, além de apresentarem um alto poder de absorção, o que faz desses compostos mais vantajosos frente aos corantes naturais (Netto, 2009; Wan Ngah *et al.*, 2011).

Os corantes sintéticos apresentam estruturas moleculares que podem envolver, durante seu processo de síntese, cerca de até 500 reações intermediárias (Zanoni e Carneiro,

2001), desta forma a estrutura molecular complexa desenvolvida durante sua elaboração torna esses compostos amplamente resistentes à descoloração (Hameed *et al.*, 2007). Por esta razão, os corantes quando presentes em efluentes industriais contribuem para o agravamento da poluição ambiental (Costa *et al.*, 2010) além de oferecerem riscos à saúde humana visto que alguns apresentam características mutagênica e/ou carcinogênica (Antunes e Araújo, 2000). Deste modo, os efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tintura têxtil precisam antes do descarte nos corpos hídricos serem submetidos a tratamento adequado para remoção desses compostos ou sua minimização nos efluentes (Zanoni e Carneiro, 2001).

3.2. Cartuchos remanufaturados

Com a preocupação crescente da sociedade quanto às questões ambientais e o aumento nas exigências por parte da legislação, diversas atividades e áreas do conhecimento que trazem consigo os valores da sustentabilidade tem ganhado destaque dentre as quais se encontra o mercado da remanufatura de cartuchos de impressoras de jato de tinta uma vez que estes cartuchos correspondem a um produto que já foi utilizado pelo consumidor e após ser recondicionado volta ao mercado (Duarte *et al.*, 2012).

Com o crescimento do uso de equipamentos de informática e o custo elevado dos cartuchos originais surgiu no Brasil uma nova indústria no mercado formal de impressoras, a recarga de cartuchos para impressão. Esta ideia surgiu da necessidade de se minimizar o custo de impressão sem haver, no entanto perda em sua qualidade. Isto aconteceu de tal forma que, em 2008, este setor correspondia a um mercado bem consolidado e difundido no país, contando com mais de cinco mil empresas de pequeno e médio porte (SEBRAE, 2008).

Um cartucho remanufaturado corresponde a um produto submetido a diversas etapas em seu reprocessamento, dentre as quais estão a desmontagem, limpeza e recarga, até sua devolução ao mercado (Duarte *et al.*, 2012).

De acordo com o Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE, 2008) o mercado de remanufaturamento cresceu em função do baixo custo desse serviço para o cliente, o que fez com que a procura por lojas que reciclassem o produto aumentasse.

Além do baixo custo, o processo de remanufaturamento de cartuchos aparece ainda como um aliado da questão ambiental, visto que sua prática contribui na aplicação dos conceitos de redução, reutilização e reciclagem dos resíduos sólidos (Poças *et al.*, 2010).

Do ponto de vista não só ambiental, mas também econômico esta é uma questão extremamente importante uma vez que, a geração de resíduos sólidos está entre os graves problemas da sociedade moderna. Isto porque, a Terra apresenta uma capacidade finita tanto para disponibilidade de recursos como para o descarte dos resíduos. Desta forma, minimizar perdas ambientais através do aproveitamento de matéria prima passível de utilização evitando que as mesmas sejam retiradas da natureza para fabricação de novos produtos e, promover o uso mais eficiente de recursos e de energia, se tornou ainda mais evidente.

O reaproveitamento de resíduos promovido pelo remanufaturamento dos cartuchos além de ampliar o ciclo de vida útil destes produtos – cartuchos para impressora -, contribui efetivamente na redução de resíduos descartados em aterros e lixões. Assim, resíduos que podem levar de 500 a 1000 anos para se decompor, deixam de ir anualmente para os aterros municipais (Poças *et al.*, 2010).

Entretanto, apesar de todos os benefícios que possam estar associados a esta atividade, o remanufaturamento também apresenta desvantagens. Como já foi dito, o processo de remanufaturamento de cartuchos é constituído por várias etapas, dentre as quais pode se destacar a fase de lavagem dos cartuchos no processo de recarga. Este procedimento para limpeza é feito por meio de máquinas que tem como objetivo a retirada dos vestígios microscópicos da tinta que ressecou ou cristalizou ao longo do período de uso do cartucho (SEBRAE, 2008). Com isso, a água do processo de lavagem em contato com a tinta residual dos cartuchos leva ao surgimento de um efluente altamente colorido.

Por esta razão, estes efluentes antes de serem descartados precisam ser submetidos a uma etapa prévia de tratamento. Para tanto, inúmeras técnicas de separação física, química e biológica podem ser aplicadas (Trevisan *et al.*, 2009). Porém, é importante que a metodologia escolhida garanta a remoção da cor de forma eficiente e seja um processo economicamente viável (Robinson *et al.*, 2001). Desse modo, entre os diversos tratamentos, comumente utilizados, a adsorção destaca-se pela eficiência do seu mecanismo, já comprovada em diversos estudos científicos, quanto à remoção desse tipo de composto e pela ampla faixa de sistemas em que pode se configurar.

Hameed *et al.* (2007) sintetizaram carvão ativado usando serragem de madeira *rattan* como material precursor. O carvão produzido foi utilizado como adsorvente para a remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. Os resultados obtidos revelaram que o equilíbrio da adsorção foi alcançado em menos de 24 h e que o carvão ativado sintetizado a

partir do pó de serra de madeira *rattan* pode ser utilizado com sucesso como adsorvente para a remoção quantitativa de azul de metileno a partir de solução aquosa.

Em outro estudo, a serragem *rattan* foi novamente utilizada e testada como adsorvente na remoção do corante verde malaquita oxalato. Isto porque, este corante está entre os mais comumente utilizados no tingimento de fibras de algodão, seda, papel, couro e também na produção de tintas - dentre elas tintas para impressão - e como boa parte dos corantes corresponde a um composto tóxico que deve ser removido dos efluentes industriais antes de serem descartados. Assim, o presente estudo utilizou o resíduo de serragem na forma naturalmente obtida e os resultados demonstraram que o pó de serra de madeira *rattan* corresponde a uma alternativa eficaz para a remoção do corante verde malaquita oxilato (Hameed e El-Khaiary, 2008).

Mane e Babu (2011), por sua vez, produziram carvão a partir de resíduos da indústria madeireira. O carvão obtido foi ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e utilizado para investigar sua eficiência na adsorção do corante Verde Brilhante, avaliando o efeito do pH inicial, o tempo de contato, a massa do adsorvente, a concentração inicial e a temperatura no processo adsorptivo. Os resultados obtidos apresentaram a influência de cada parâmetro na adsorção do corante e demonstraram que a serragem tratada com NaOH pode ser empregada como adsorvente para a remoção do corante Verde Brilhante.

Recentemente, Aguayo-Villarreal *et al.*, (2013) estudaram o mecanismo da adsorção empregando sistemas de monocomponentes e multicomponentes utilizando como moléculas modelo o corante acid blue 25 e soluções dos íons metálicos Cd^{2+} e Zn^{2+} . Para realização dos testes foram empregados dois tipos de carvões comerciais, um à base de madeira ativado quimicamente com H_3PO_4 e o outro carvão betuminoso ativado fisicamente com vapor de água. Os resultados obtidos demonstraram que ambos os carvões são favoráveis para adsorção tanto dos sistemas com monocomponentes quanto para os com multicomponentes.

Neste contexto, inúmeros outros estudos podem ser encontrados na literatura que descrevem os mecanismos de adsorção bem como os diversos tipos de componentes empregados como materiais adsorventes. Assim, dentre os diversos métodos de tratamento de águas residuárias pode-se verificar a eficiência da adsorção frente a outras técnicas de reuso de água além de sua eficácia quanto à descontaminação das águas através da remoção de corantes sintéticos e outros poluentes (Aguayo-Villarreal *et al.*, 2013).

3.3. Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico de separação, em que componentes presentes em uma fase fluida são transferidos para a superfície de uma fase sólida (McCabe *et al.*, 1993). Os compostos que se unem a superfície sólida são chamados de adsorbato e o sólido, onde o adsorbato fica retido, é chamada de adsorvente (Fangmeier e Hoehne, 2012). Desta forma, a solução em contato com o adsorvente faz com que ocorra uma diminuição na concentração inicial do soluto para um valor de equilíbrio, aumentando assim a concentração da substância na região de interface fluido/adsorvente (Reynolds, 1996).

No processo de adsorção as moléculas do adsorbato são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente tais como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de London ou Van der Waals (Fangmeier e Hoehne, 2012). Isto é, a adsorção é resultado do desequilíbrio das forças existentes na interface do sistema uma vez que a molécula a ser adsorvida é atraída para a superfície do adsorvente a fim de compensar o desequilíbrio presente na zona interfacial (Brandão, 2006).

De acordo com as forças envolvidas no contato entre adsorvente e adsorbato, a adsorção pode ocorrer de dois modos: adsorção física ou fisiossorção e adsorção química ou quimiossorção (Peruzzo, 2003). Nelas, as interações físicas são consideradas como interações fracas e menos específicas quando comparadas as interações químicas (Bandeira, 2007).

No processo físico, a adsorção é reversível, onde não há alterações nas propriedades dos materiais através de interações químicas, o que faz este processo bastante utilizado no setor industrial, pois possibilita que a substância adsorvida seja liberada, culminando no processo inverso, a dessorção das moléculas (Schneider, 2008). O tempo que a molécula de adsorbato se mantém ligada à superfície do adsorvente é determinado de acordo com a intensidade da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (Homem, 2001).

A adsorção física é um fenômeno que ocorre devido às forças de *Van der Waals* e interações eletrostáticas, as quais são responsáveis pela atração entre as moléculas da solução e do adsorvente (Nunes, 2009). Desta forma, o soluto é adsorvido na superfície do adsorvente justamente quando estas forças de atração se tornam maiores entre o soluto e o adsorvente que entre o soluto e o solvente (Reynolds, 1996). Entretanto, em função da sobreposição de

camadas que vão se formando ao longo do processo essas forças atrativas vão diminuindo seu nível de intensidade (Silva, 2009). Desse modo, a fisiossorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula dos compostos e os átomos presentes na superfície do sólido adsorvente. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas (Fangmeier e Hoehne, 2012).

Por outro lado, na adsorção química, as moléculas se unem à superfície do adsorvente por meio de interações químicas, o que propicia uma elevada entalpia de adsorção (Silva, 2009). É um processo caracterizado pela formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção resultante da interação química entre a molécula do adsorbato e o sólido adsorvente (Nunes, 2009). Na quimiossorção a reação é geralmente irreversível, havendo apenas a formação de uma única camada que recobre a superfície (Macedo, 2005). Ou seja, na adsorção química ocorre a uma interação de tipo químico, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química (Fangmeier e Hoehne, 2012).

De acordo com Ruthven (1984), as principais características que possibilitam a diferenciação entre a adsorção física e a quimiossorção estão apresentadas de forma resumida no Quadro 1.

Entretanto, além das forças de interação outro fator que também possui influência sobre o mecanismo de adsorção é a energia envolvida no processo. Tanto a adsorção física quanto a química são processos decorrentes da variação de energia livre na superfície (Guimarães, 2006

As técnicas envolvendo os mecanismos de adsorção são comumente utilizadas no tratamento de diversos efluentes industriais (Trevisan *et al.*, 2009) e ganharam reconhecimento em função da sua ampla eficiência quanto à remoção de poluentes frente aos métodos tradicionais de coagulação, sedimentação, floculação, tratamentos biológicos etc. (Freire *et al.*, 2000; Robinson *et al.*, 2001).

Esta expansão na aplicação da adsorção está diretamente relacionada com a sua habilidade em separar uma ampla faixa de compostos químicos, tais como corantes (Malik, 2003; Dallago *et al.*, 2005; Mall *et al.*, 2006; Hameed *et al.*, 2007; Al-Degs *et al.*, 2008; Hameed e El-Khaiary, 2008; Noroozi *et al.*, 2008; Elizalde-González e Hernández-Montoya, 2009; Costa *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010; Bertolini e Fungaro, 2011; Aguayo-Villarreal, 2013), íons metálicos (Araújo *et al.*, 2009), ácidos carboxílicos (Freitas *et al.*, 2005), fenol

(Guilarduci *et al.*, 2006), além de possibilitar a recuperação de materiais orgânicos e inorgânicos (Macedo, 2005) e a separação e purificação de gases (Srivastava e Eames, 1998).

Quadro 1 – Características gerais que distinguem adsorção física e adsorção química (Ruthven, 1984).

| Adsorção Física | Adsorção Química |
|--|---|
| Baixa energia de adsorção | Elevada energia de adsorção, na ordem das entalpias de reação |
| Não específica | Altamente específica |
| Cobertura por monocamadas ou multicamadas | Cobertura apenas em monocamada |
| Não há dissociação das espécies adsorvidas | Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas |
| Ocorre a baixas temperaturas | Significativa em uma ampla faixa de temperaturas |
| Rápido, espontâneo e reversível. Não há transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização do adsorbato | Precisa de ativação e pode ser irreversível. Há transferência de elétrons, levando a formação de interação química entre o adsorbato e a superfície do adsorvente |

3.3.1. Adsorção de corantes

Efluentes com alta coloração podem ter sua origem em diversos tipos de indústrias tais como: indústrias têxteis, de papel, de alimentos, de couro dentre outras (Zeni e Ostroski, 2009).

Diversos processos vêm sendo empregados no tratamento destes efluentes a fim de minimizar os impactos nos corpos receptores, dentre os quais podem se destacar a coagulação, floculação, precipitação química e o tratamento biológico, como principais tipos de tratamento utilizados (Kunz *et al.*, 2002).

Neste contexto, a adsorção em fase sólida é apresentada pela literatura como um dos métodos mais eficientes para remoção de corantes presentes em efluentes (Royer, 2008). Dentre os adsorventes mais utilizados pela indústria para este fim, o carvão ativado é o mais comumente empregado devido a sua eficiência e baixo custo (quando comparado a outros métodos) (Zanoni e Carneiro, 2001; Kunz *et al.*, 2002; Dallago *et al.*, 2005). Esta capacidade na remoção dos corantes está atrelada, principalmente, a sua estrutura porosa que possibilita a obtenção de um adsorvente com elevada área superficial e um volume médio de poros

apropriado (Rodríguez-Reinoso, 2004). Ao mesmo tempo, sua natureza química permite que sua superfície seja facilmente modificada por tratamento químico melhorando assim suas propriedades.

Por muito tempo, o carvão mineral foi tido como uma das principais fontes, senão a única, na produção comercial de carvões ativados. No entanto, embora fosse um suporte eficiente para adsorção, seu uso sempre esteve relacionado a desvantagens tais como, o alto custo, ineficiência com alguns tipos de corantes, e em alguns casos, certa dificuldade no processo de regeneração com perda do adsorvente (Royer, 2008).

Por essa razão, surgiu um interesse econômico e ambiental cada vez maior quanto a utilização de materiais alternativos como matéria-prima para obtenção do carvão ativado (Cambuim, 2009). Neste aspecto, a atenção voltou-se aos resíduos agroindustriais, isto porque, além de constituir-se num material alternativo e de baixo custo, corresponde a um subproduto de fácil disponibilidade, cuja utilização contribui ainda na redução de seu acúmulo no ambiente (Lima *et al.*, 2007).

Estes resíduos são produzidos em abundância no mundo inteiro e podem prontamente serem empregados na síntese de carvão ativado visto que são constituídos basicamente por compostos lignocelulósicos. Esta é uma característica fundamental do material na produção do carvão ativado, uma vez que o carvão pode ser obtido a partir de qualquer precursor carbonáceo (Cambuim, 2009). Desta forma, o desenvolvimento de carvão ativado a partir do uso de resíduos agroindustriais se tornou amplamente difundido já que os resíduos da agroindústria são compostos ricos em fonte de carbono e energia (Ortiz, 2010).

3.3.2. Isotermas de adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas (Gomide, 1987). Assim, o processo de migração de uma dada substância, numa fase fluida, para a superfície de uma fase sólida, através do mecanismo de adsorção, em um sistema específico, leva a uma distribuição definida termodinamicamente desta substância entre as fases, quando o sistema atinge o equilíbrio. Tal distribuição pode ser expressa comumente como a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (q) em função da concentração de adsorbato (C) em uma solução, ou seja, expressão esta que pode ser denominada como isotermas de adsorção (Almeida, 2003).

A determinação das isotermas de adsorção é uma ferramenta importante na compreensão do mecanismo da adsorção, possibilitando por fim descrever o estado de equilíbrio de um sistema (Queiroga, 2012). As isotermas são empregadas na caracterização da retenção de substâncias químicas pelos adsorventes, permitindo representar graficamente a concentração de material remanescente na solução em função da quantidade de soluto adsorvida em uma dada temperatura por unidade de massa de adsorvente. Desse modo, a equação que expressa a adsorção aparente do soluto pode ser descrita como a relação entre o volume da solução, a diferença entre as concentrações do início e fim do processo em função da massa do adsorvente utilizada (Equação 1).

$$q = \frac{V (C_0 - C_{eq})}{m} \quad (1)$$

Onde: q corresponde a concentração de soluto adsorvida na fase sólida (mg.L^{-1}), V o volume da solução (L), C_0 corresponde a concentração inicial (mg.L^{-1}), C_{eq} a concentração no equilíbrio (mg.L^{-1}) e m é a massa do adsorvente utilizada (g).

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), 1985, a maioria das isotermas pode ser classificada em seis grupos (Figura 1).

Desse modo, para adsorção em soluções aquosas diluídas, existem várias equações empíricas e respectivas isotermas de adsorção, e as comumente estudadas em carvões estão mostrados na Figura 1.

A isoterma reversível do tipo I é geralmente característica dos adsorventes microporosos, conhecida como modelo de Langmuir; A isoterma reversível do tipo II, é obtida a partir de estudos com adsorventes não-porosos ou macroporos, em boa parte dos casos, o ponto B em destaque, indica a saturação da monocamada e início da adsorção por multicamada. A isoterma reversível tipo III, descreve um processo lento de adsorção inicial, sendo raramente encontrado. As isotermas do tipo IV e V são características de adsorventes mesoporosos e revelam um formato de condensação capilar (IUPAC, 1985; Hines e Maddox, 1985). Em geral, a condensação capilar produz um espaço fechado na isoterma de adsorção mostrando uma irreversibilidade do processo adsorção-dessorção numa determinada faixa de pressões (Guimarães, 2006).

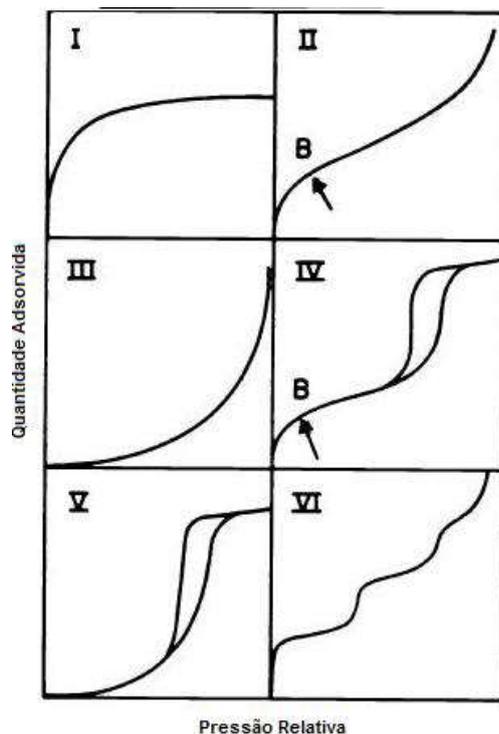


Figura 1. Classificação das isothermas de adsorção segundo a IUPAC (1985). Fonte: Carpiné (2011).

Atualmente, existem diversos modelos de isothermas de adsorção, alguns dos quais aplicados em casos particulares. As isothermas derivadas teórica ou empiricamente podem, frequentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato. As mais utilizadas no estudo da adsorção são as de Langmuir, Freundlich e Brunauer, Emmett, Teller (B.E.T.) (Shimmel, 2008). No entanto, a maioria dos modelos existentes corresponde a variações das isothermas ideais de Langmuir (Minato, 2010).

Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre apenas no mecanismo de monocamada, que todas as moléculas ficam acomodadas em sítios definidos do adsorvente, sendo que cada sítio pode ser ocupado apenas por uma única molécula do adsorbato, em que cada sítio apresenta igual energia de adsorção admitindo que não haja interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (Langmuir, 1918).

Assim, a partir de tais considerações o modelo de isoterma de Langmuir (1916) descreve que a adsorção máxima corresponde simultaneamente à formação de uma monocamada na superfície adsorventes (Equação 2).

$$q = \frac{q_s C_{eq}}{K_d + C_{eq}} \quad (2)$$

Onde: q é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg.g^{-1}); q_s é a quantidade máxima de soluto adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}); C_{eq} é a concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio (mg.L^{-1}); k_d é a constante de dissociação que descreve o equilíbrio da adsorção (mg.L^{-1}).

O modelo de isoterma de Langmuir pode ser considerado como a base da maioria dos tratamentos teóricos do fenômeno de adsorção. Essa isoterma corresponde a um modelo de adsorção altamente idealizado, tomando por base mecanismo de adsorção com moléculas gasosas, assume as seguintes hipóteses:

1. Moléculas da fase fluida são adsorvidas em sítios discretos da superfície, denominados sítios de adsorção, em que cada sítio pode acomodar apenas uma única espécie;
2. A energia de cada sítio de adsorção da superfície é igual e independente da população de espécies adsorvidas. Portanto, todos os sítios têm a mesma entalpia de adsorção e independem do grau de cobertura da superfície;
3. A quantidade máxima da espécie adsorvida corresponde à formação da monocamada;
4. A adsorção é localizada e ocorre pela colisão das moléculas da fase fluida com sítios vagos da superfície;
5. A velocidade de dessorção depende apenas da quantidade de material adsorvido na superfície.

Essas condições podem não ser válidas na adsorção em sistemas sólido-líquidos, especialmente em altas concentrações. No entanto, na prática, os dados experimentais de adsorção concordam com a isoterma de Langmuir, em uma faixa relativamente extensa de concentrações. Assim, o modelo de Langmuir aparece como a primeira escolha de equação teórica para ajustes de dados experimentais em que se considera a adsorção de um componente (Guiochon et al., 1994).

Isoterma de Freundlich

A dedução matemática deste modelo admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as

moléculas de adsorbato (Shimmel, 2008). A equação de Freundlich (Equação 3) foi obtida empiricamente e é muito utilizado para baixas concentrações de soluto (soluções diluídas) (Zeni e Ostroski, 2009).

$$q = k_f C_{eq}^{1/n} \quad (3)$$

Onde q é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_{eq} a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1}), k_f constante que representa a capacidade de adsorção [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] e n constante que representa a intensidade do processo de adsorção, usualmente seu valor é maior que 1.

No entanto, duas observações a cerca da equação da isoterma de Freundlich devem ser mencionadas: I) neste modelo não há requerimento quanto à cobertura aproximar-se de um valor constante correspondente a uma monocamada completa; II) Adicionalmente, a forma da equação mostra que q pode continuar a aumentar sem limite com o aumento de C , o que implica que a equação de Freundlich pode falhar para altos valores de C ; III) Esta equação, normalmente, correlaciona bem os dados experimentais para adsorventes heterogêneos em uma ampla faixa de concentração (Cooney, 1999; Levan et al, 1997; Ruthven, 1984).

Isoterma BET

Assim como as equações de Langmuir e Freundlich, a equação de BET (Brunauer, Eminett e Teller) é uma das mais utilizadas nos estudos de adsorção, principalmente no que diz respeito a adsorção de gases e vapores em materiais porosos (Leal, 2003). Este modelo corresponde a uma complementação do modelo de Langmuir e considera a ocorrência da adsorção em multicamadas, em que, apenas a camada em contato direto com a superfície do adsorbente sofre influência das forças de adsorção (Guimarães, 2006). Desta forma, a isoterma de BET é expressa pela Equação 4 (Fernandes, 2008):

$$q = q_s \frac{b_s C_{eq}}{(1 - b_L C_{eq})(1 - b_L C_{eq})} \quad (4)$$

Onde: q_s é a capacidade de saturação adsortiva (mg.g^{-1}); b_s é a constante de equilíbrio para a superfície de adsorção-dessorção (sobre a superfície livre do adsorbente); b_L é a

constante de equilíbrio para a superfície de adsorção-dessorção (sobre a camada das moléculas do adsorvato).

3.3.3. Principais adsorventes

Para se obter um sistema de adsorção eficiente um fator importante é a seleção adequada do adsorvente. Para tal escolha algumas características que devem ser levadas em consideração, tais como área superficial específica, densidade, tamanho de partículas, resistência mecânica, disponibilidade, custo, capacidade de adsorção, etc. (Bandeira, 2007).

Inúmeros materiais existem e podem ser utilizados como adsorventes, no entanto, os tipos comerciais mais comumente empregados, segundo Geankoplis (1993), são o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada, a peneira molecular de zeólitos e os polímeros sintéticos ou resinas. O carvão ativado geralmente é utilizado na adsorção de compostos orgânicos. A sílica gel na desidratação de gases e líquidos e no fracionamento de hidrocarbonetos. A alumina ativada é usada principalmente na adsorção de gases e líquidos. As peneiras moleculares de zeólitos por sua vez são utilizadas para a secagem, separação de hidrocarbonetos, misturas, e muitas outras aplicações. Já os polímeros sintéticos são usados para adsorver compostos orgânicos não polares a partir de soluções aquosas ou podem ser utilizados com uma quantidade maior de solutos polares em solução aquosa.

Embora, haja atualmente uma ampla gama de adsorventes que possam ser utilizados, devido a sua elevada capacidade de adsorção e baixo custo, o carvão ativado é mundialmente o adsorvente mais utilizado nos sistemas de tratamento por adsorção. Isto porque corresponde a um material altamente poroso e com elevada área superficial, sendo eficiente na remoção de uma extensa variedade de compostos presentes nos efluentes, inclusive diversas classes de corantes (Aguayo-Villarreal, 2013).

3.4. Carvão ativado

O carvão ativado é o nome comercial de um grupo de carvões que se caracterizam por ter uma estrutura porosa e uma superfície interna elevada. Na maioria dos casos, os carvões ativados, são preparados através do tratamento com gases oxidantes de precursores carbonizados, ou por carbonização de materiais carbonáceos, misturados com produtos químicos desidratantes, em condições adequadas para desenvolvimento de porosidade (Rodríguez-Reinoso, 2004).

O carvão ativado é um material bem conhecido e usado principalmente na indústria para os processos de adsorção, em que geralmente, o critério de seleção está relacionado à capacidade de adsorção do carbono tratado (Afrane, 2008). Evidentemente, outros critérios são adotados na escolha do tipo de carvão, tais como características da molécula a ser adsorvida, condições do sistema, custo dentre outros. O carvão ativado é um material que apresenta uma estrutura porosa bem desenvolvida e sua alta capacidade de adsorção está associada essencialmente com a distribuição do tamanho de poros, área superficial e volume de poros (Soares, 1998). Além do mais, corresponde a um material com boa estabilidade química e com a presença de vários grupos funcionais contendo oxigênio sobre a superfície (Keqiang Qiu, 2011). Estes grupos químicos são importantes e possuem influência direta quanto ao caráter ácido ou básico do carvão, característica esta que irá determinar os tipos de moléculas que terão maiores afinidades para serem adsorvidas em sua superfície.

A natureza do precursor, a molécula a ser adsorvida, bem como as condições de preparação do carvão são variáveis que também implicam fortemente na capacidade de adsorção do carvão ativado. Atualmente, resíduos agrícolas e agroindustriais são as principais fontes alternativas para a produção de carvão ativado, isto porque são ricos em carbono e disponíveis em grande quantidade. Desta forma, levando-se em conta o grande volume de carvão ativado necessário para atender a crescente demanda mundial, esses resíduos se tornam ainda mais interessantes, do ponto de vista ambiental como também do ponto de vista econômico (Prauchner e Reinoso, 2012).

O carvão ativado é um excelente adsorvente, por essa razão vem sendo utilizado em grande variedade de processos tais como purificação de gases e na adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em águas residuais (Aguayo-Villarreal *et al.*, 2013; Oliveira *et al.*, 2008). É o adsorvente mais utilizado para remoção de cor por adsorção, apresentando alta eficiência na remoção de uma ampla variedade de corantes, como por exemplo, os catiônicos mordentes e ácidos e em menor extensão os corantes dispersos, diretos, Vat (à cuba) e reativos, corantes estes extensivamente utilizados na indústria têxtil (Kammradt, 2004).

A ativação do carvão pode ocorrer de duas maneiras: por ataque químico ou físico. Na ativação física o material carbonizado é submetido a um novo tratamento térmico em atmosfera suavemente reativa utilizando vapor de água ou dióxido de carbono. Enquanto que na ativação química o material precursor já é previamente tratado a partir da impregnação com um agente químico (Fernandes, 2008).

Na literatura, diversos tipos de resíduos da agroindústria são apresentados como materiais eficientes na obtenção de carvão ativado, dentre eles estão: fibras de coco (Macedo, 2005), endocarpo de coco (Andrade *et al.*, 2004; Cambuim, 2009; Fernandes 2008; Guimarães, 2006; Prauchner e Reinoso, 2012; Schneider, 2008), casca de arroz (Schettino Júnior, 2004; Schettino Jr. *et al.*, 2007; Silva 2009), turfa (Claudino, 2003), endocarpo da noz de macadâmia (Rocha, 2006), bagaço de cana de açúcar e casca da semente de girassol (Liou, 2010), fibra de piaçava (Avelar *et al.*, 2010), semente de goiaba (Rocha, 2006), resíduo do beneficiamento do café (Brum *et al.*, 2008), rejeitos de café (Pereira *et al.*, 2008), dentre outros.

Embora haja uma grande variedade de biomassa passível de ser utilizada como precursor de carvão ativado, a casca de coco corresponde a um dos resíduos mais utilizados para fins industriais, principalmente devido à sua grande disponibilidade em várias regiões do mundo (Prauchner e Reinoso, 2012). O endocarpo de coco, por sua vez, graças as suas características físico-químicas bem como sua alta disponibilidade estimulam sua utilização uma vez que, é um resíduo comum nas praias brasileiras e de baixíssimo custo.

3.4.1. Características dos carvões e sua influência no processo de adsorção e de tratamento de resíduos

Altamente porosos, os carvões ativados, obtidos por meios térmicos ou por substâncias químicas, são de longe, o mais importante dos adsorventes em uso, principalmente, no campo de controle de poluição ambiental. Os carvões ativados têm sua aplicação datada de 2000 a.C., quando os egípcios passaram a utilizá-lo para purificar a água (Schettino Jr, 2004). A primeira aplicação dos carvões ativados em grande escala ocorreu em 1854, quando o prefeito de Londres ordenou a instalação de filtros de carvão vegetal em todos os sistemas de ventilação de esgotos para eliminar os odores desagradáveis. Em 1872, máscaras gasosas com filtros de carvão foram usadas em indústrias químicas para impedir a inalação de vapores de mercúrio. Entretanto, a primeira aplicação do carvão ativado no setor comercial ocorreu na Inglaterra, em 1974, como agente de descoloração na indústria de produção do açúcar (Brandão, 2006).

Por sua vez, o termo adsorção foi utilizado pela primeira vez em 1881 por Kayser para descrever a captação de gases por carvões. Na mesma época, R. von Ostrejko descobriu os carvões ativados como são conhecidos atualmente e, em 1901, patenteou dois diferentes métodos de produção, que hoje são a base dos processos de ativação química e ativação

física utilizados industrialmente. A primeira guerra mundial estimulou o desenvolvimento da produção e aplicação do carvão ativado, que foi utilizado em máscaras de proteção contra gases venenosos (Castro, 2009).

Com o passar do tempo, a alta porosidade destes componentes associada à formação de poros com faixas de tamanhos diferentes (micro, meso ou macroporoso), que possibilitam adsorver moléculas de tamanhos diversos, bem como a afinidade para adsorver vários tipos de compostos – em função de grupos químicos existentes em sua superfície –, fizeram com que os carvões ativados passassem a ser largamente utilizados em tratamentos que tem como princípio básico a adsorção, dentre os quais encontram-se a purificação, desodorização, desintoxicação, filtração, descoloração, desclorificação, remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas etc. Essas aplicações fazem dos carvões ativados um produto de grande interesse para muitos setores econômicos nas mais diversas áreas, como alimentícia, farmacêutica, química, petrolífera, nuclear, automobilística, mineração, tratamento de água potável, água industrial e do ar atmosférico (Couto, 2009).

Altenor *et al.* (2009), descrevem o carvão ativado como um importante material para adsorção de moléculas, e vem sendo utilizado como adsorvente para muitas finalidades. Alguns trabalhos relatam a remoção de metais pesados em soluções aquosas, tais quais íons de cobre (Sampaio, Medeiros e Conrado, 2010), chumbo (Mohammadi *et al.*, 2010) e mercúrio (Kadirvelu *et al.*, 2003; Hu *et al.*, 2009), adsorção de corantes (Auta e Hameed, 2011; Deng *et al.*, 2011; Rocha *et al.*, 2012), remoção de resíduos de paracetamol e ibuprofeno em efluentes hospitalares (Mestre *et al.*, 2011), adsorção dos gases metano (Molina-Sábio, Almansa e Rodriguez-Reinoso, 2003; Almansa, Molina-Sábio e Rodriguez-Reinoso, 2004) e sulfídrico (Martin *et al.*, 2002), entre outros.

A estrutura dos carvões ativados é basicamente constituída por uma base grafítica em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos como O, N e H, que se apresentam como grupos funcionais (Guilarduci *et al.*, 2006). Assim, a química da superfície do carvão ativado é fortemente determinada pela presença desses heteroátomos (Benaddi *et al.*, 2000). O oxigênio é o principal átomo que aparece na rede de carbono, presente principalmente nos grupos funcionais carbonila, carboxila, hidroxila e enóis, além dos grupos básicos representados pelo grupamento pirona, dentre outros. Estes grupos superficiais influenciam diretamente na reatividade e nas propriedades de adsorção do material adsorvente (Guilarduci *et al.*, 2006).

Atualmente, a literatura sobre o assunto é concordante em afirmar que a sorção de compostos orgânicos em carvões ativados é basicamente controlada por interações físicas e químicas, e que tanto a estrutura de poros quanto as propriedades ácido-base da superfície tem papel essencial no mecanismo do processo de adsorção (Guilarduci *et al.*, 2006).

3.5. Coco Verde no Brasil

O Brasil está entre os maiores produtores de frutas, com 41 milhões de toneladas produzidas, perdendo apenas para a China e para a Índia (Paranhos *et al.*, 2009). O Brasil também é beneficiado com a cultura do coco verde, ou coco da baía como é comumente conhecido (*Cocos nucifera*), que é abundante principalmente nos estados do Nordeste. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE, (IBGE, 2011), os maiores produtores nacionais de coco são os estados da Bahia, do Ceará e de Pernambuco, com produção nacional de 1.891. 687 toneladas em 2010.

O coqueiro é uma planta de origem asiática, que chegou ao Brasil por volta do ano de 1553, no Estado da Bahia, a bordo das embarcações portuguesas. Por ser uma planta tropical, encontrou condições propícias para o seu desenvolvimento no Brasil, e se espalhou pelas regiões Norte e Nordeste, e, mais recentemente, no Sudeste (Pereira, 2012). O fruto é a parte do coqueiro com maior valor comercial e sua constituição está descrita na Figura 2.

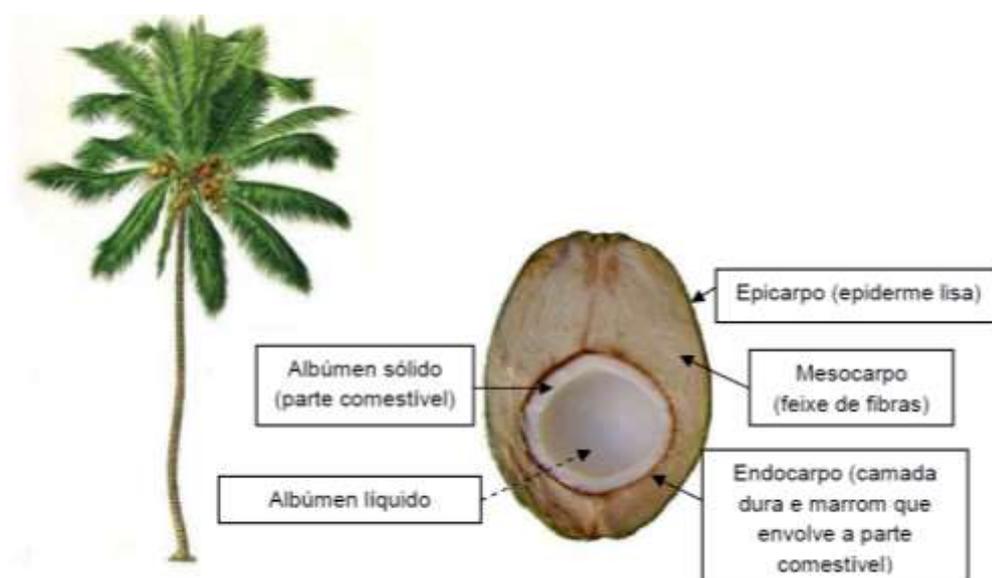


Figura 2. Ilustração do coqueiro e corte longitudinal do coco verde com a descrição de suas partes. Fonte: Benassi, (2006).

Embora esta cultura apresente características para ser empregada como matéria-prima nas agroindústrias para produção de leite de coco, coco ralado, sorvetes e outros, a principal demanda do plantio no país é para o consumo da água do fruto ainda imaturo. Estima-se que o Brasil possui uma área plantada de 90 mil hectares de coqueiro-anão e que as cascas geradas por este agronegócio representem 80 a 85% do peso bruto do fruto, sendo responsável pela geração de cerca de 70% de todo o resíduo gerado nas praias brasileiras o que corresponde a um grave problema ambiental (Paranhos *et al.*, 2009).

Desta forma, com o crescente aumento do consumo e da sua produção no país cresce ao mesmo tempo a preocupação dos gestores dos grandes centros urbanos, sobretudo os litorâneos, em função, principalmente do volume de lixo orgânico gerado nessas cidades (Paranhos *et al.*, 2009). Em todas elas, pode-se observar a grande quantidade desses resíduos descartados por comerciantes informais e por empresas que comercializem a parte comestível ou a água desse fruto. (Andrade *et al.*, 2004).

Entretanto, estes resíduos apresentam características que oferecem diversas possibilidades de utilização. Correspondem a um material proveniente de uma fonte renovável, biodegradável, de baixo custo e alta disponibilidade (Rosa *et al.*, 2011). Por essa razão, diversos produtos podem ser sintetizados a partir do aproveitamento de todo o fruto. O endocarpo do coco, corresponde a um resíduo constituído por material lignocelulósico (hemicelulose, celulose e lignina). Esta característica faz dele um material de alto interesse industrial principalmente no que diz respeito à síntese de carvões ativados. Isto porque a estrutura lignocelulósica desse material é fundamental para obtenção de um bom adsorvente, uma vez que estes tipos de fibras quando ativadas produzem um carvão com uma estrutura fortemente porosa (Smísek e Cerny, 1970). Além da alta porosidade o teor de lignina presente nesses materiais é também responsável por conferir aos carvões ativados elevada dureza e durabilidade do material, sendo importante para evitar que as partículas do CA se rompam quando presentes nos sistemas (Reinoso, 2004). Assim o carvão ativado obtido a partir do endocarpo de coco apresenta elevada resistência e dureza, justificando mais uma vez, sua importância na aplicação de síntese deste tipo de material.

Desse modo, pode-se afirmar que a conversão de biomassa através da pirólise para produção de carvão ativado contribui não apenas com a diminuição da poluição ambiental ocasionada pelo acúmulo de resíduos sólidos como também para obtenção de materiais de alto interesse industrial associando a estes, valor comercial (Macedo, 2005).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Material precursor

O endocarpo de coco foi utilizado como material precursor na síntese dos carvões ativados neste trabalho. O endocarpo foi adquirido de comerciantes da feira livre da cidade Itapetinga-BA que trabalham com o processamento do fruto para venda da polpa ralada.

4.1.2. Tintas comerciais para impressoras jato de tinta

Para o estudo de adsorção, as tintas comerciais (OCP Inks) para impressoras jato de tinta nas cores ciano, magenta e amarelo (código comercial das tintas OCP Inks: IJ C 93 Ink Cyan, IJ M 93 Ink Magenta e IJ Y 93 Ink Yellow, respectivamente) foram utilizadas como moléculas modelos neste trabalho. O estudo desenvolvido com estas tintas tem por finalidade auxiliar na avaliação da aplicabilidade, dos carvões sintetizados, no tratamento do efluente gerado no processo de lavagem dos cartuchos em preparo para recarga, o qual é constituído das tintas à base dos corantes na cor ciano, magenta e amarelo, além da tinta comercial na coloração preta (código comercial: OCP Inks IJ BKP 89 Ink Black) e produtos utilizados na limpeza do cartucho.

4.2. Métodos

4.2.1. Caracterização do material precursor

4.2.1.1. Teor de cinzas, lignina, celulose e hemicelulose

O endocarpo de coco foi seco em estufa por 24 h à 75°C, triturado em moinho de martelo e em seguida peneirado para obtenção de partículas com tamanho entre 0,297mm – 0,420mm (40 mesh).

A concentração de fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA) foram quantificadas de acordo com a metodologia descrita por Van Soest et al. (1991). Os valores do teor de lignina foram determinados pelo método do ácido sulfúrico (72%). Celulose, hemicelulose e cinzas, foram quantificados seguindo os protocolos descritos pela AOAC (1995), em que todos os constituintes químicos são relatados com base na matéria seca (MS).

4.2.1.2. Determinação do pH do endocarpo de coco

Para determinação do pH do material precursor pesou-se aproximadamente 0,5 g do resíduo do endocarpo de coco, a massa pesada foi transferida para um béquer de 100 mL e posta em contato com 50 mL de água destilada por 24h. Após o tempo de contato, foi realizada a medição do pH da solução filtrada em pHmetro (Quimis).

4.2.2. Preparação dos carvões ativados

Para produção dos carvões ativados deste trabalho, foram empregadas duas metodologias onde foram investigados o efeito do processo da lixiviação em solução alcalina quanto ao tipo de poros formados e sua influência para eficiência na adsorção dos corantes em estudo. O fluxograma do processo de produção dos carvões é apresentado na Figura 3.

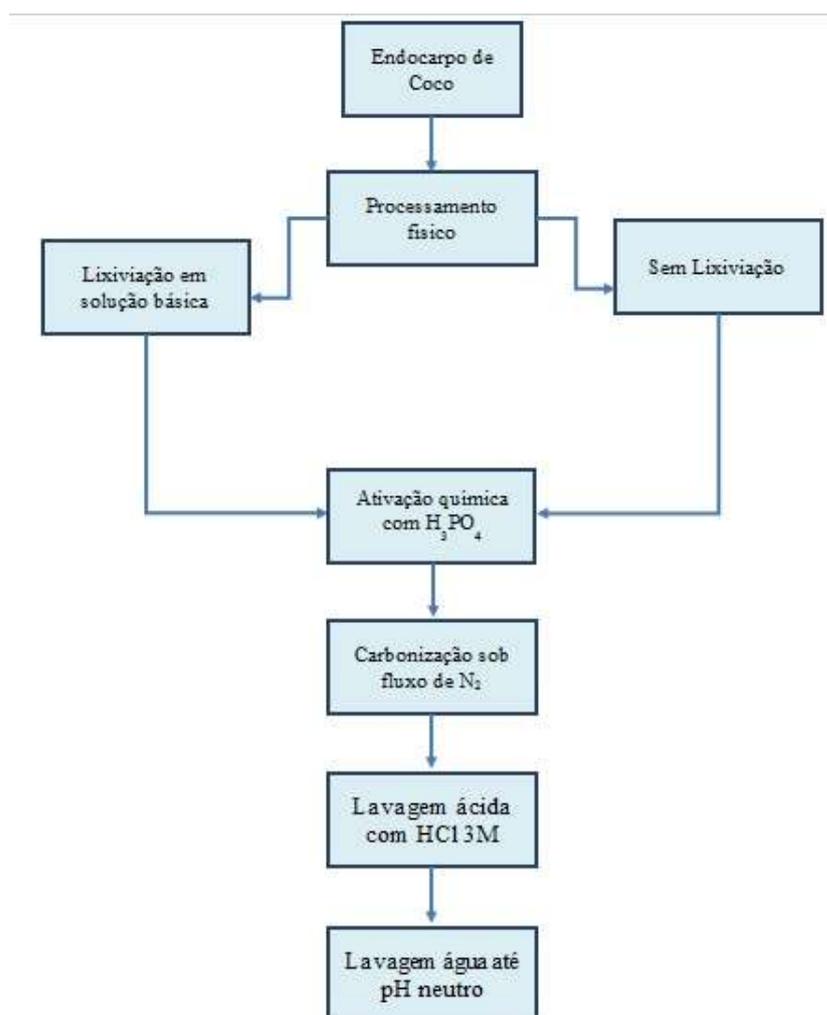


Figura 3. Fluxograma demonstrando etapas na preparação do carvão ativado.

Na primeira metodologia empregada o material precursor selecionado na faixa granulométrica de trabalho foi inicialmente submetido ao processo de lixiviação com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A amostra foi posta em contato com a solução alcalina em balão de fundo chato e levado a ebulição ($100 \text{ }^\circ\text{C}$; 1h) em sistema de refluxo. Em seguida, utilizando uma bomba de vácuo a solução alcalina foi drenada e o resíduo lavado com água destilada até redução do pH da água de lavagem em torno de 7,0. Após este procedimento o material foi seco em estufa a 105°C por 24 h.

Decorrido o tempo de secagem a amostra foi então impregnada com o ácido fosfórico (85%) a razão de 1:2 (g de resíduo/mL de solução do agente) O material obtido foi deixado a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2h sob agitação manual constante. O material impregnado foi seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 48 h. Em seguida, a amostra impregnada foi carbonizada em forno mufla a uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir $500 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo mantida nesta temperatura por 2 h sob fluxo de nitrogênio (N_2). Para remoção do excesso de agente utilizado na ativação, o carvão obtido foi primeiramente submetido imerso em uma solução de ácido clorídrico (HCl) 3 mol L^{-1} e levado à ebulição por um período de 1h em sistema refluxo, sob constante agitação. Em seguida, o carvão ativado foi lavado com água destilada até pH 7,0 e seco a 105°C durante 24 h.

Na segunda metodologia, os mesmos procedimentos foram seguidos para produção do carvão ativado excluindo-se apenas a etapa de lixiviação em meio alcalino.

O rendimento do processo de síntese dos carvões ativados foi calculado através da Equação 5.

$$R_c (\%) = \left(\frac{m_c}{m_r} \right) \times 100 \quad (5)$$

Em que: R_c é o rendimento do carvão (%), m_c é a massa do carvão obtido (g) e m_r é a massa do material precursor (g).

4.2.3. Caracterização dos carvões ativados

As propriedades físico-químicas de cada carvão determinadas foram: teor de cinzas, grupos funcionais pelo método de Boehm e potencial de carga zero. Além dessas análises foi feita a determinação da área superficial específica.

4.2.3.1. Cinzas

Para determinação do teor de cinzas, foram pesadas em balança analítica aproximadamente 0,5 g da amostra de carvão em uma cápsula de porcelana, previamente aquecida em mufla a 550°C, resfriada em dessecador até a temperatura ambiente e pesada. As amostras foram então incineradas por cerca de 6h a 550°C até completa eliminação do carvão, identificada através da presença de cinzas brancas ou ligeiramente acinzentadas. O material residual foi resfriado em um dessecador e pesado. Em seguida, as amostras foram novamente levadas à mufla por 1h a temperatura de 150°C e posteriormente retirada e resfriada em dessecador até a temperatura ambiente, as cápsulas foram então novamente pesadas para verificar a estabilidade de massa das cápsulas. Após a não verificação de mudança significativa na massa dos cadinhos, o percentual de cinzas foi calculado segundo a Equação 6.

$$T_C = \left(\frac{m_r}{m_c} \right) \times 100 \quad (6)$$

Em que:

T_C = corresponde ao teor de cinzas do carvão ativado (%);

m_r = massa residual do carvão calcinado (g);

m_c = massa de carvão ativado (g).

4.2.3.2. Método de Boehm

Através de reações de neutralização entre grupos químicos presentes na superfície dos CAs em soluções preparadas com diferentes bases, oxigênios quimiossorvidos na superfície do CA podem ser caracterizados a partir da identificação de grupos funcionais, tais como os carboxílicos, fenólicos e lactônicos, além dos sítios ativos que apresentam caráter básico a partir da utilização de uma solução ácida (Boehm, 1994; Guillarduci *et al.*, 2006).

Para a identificação dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado utilizou-se o método de Boehm (1994). Para determinar a presença de grupos ácidos foram pesadas em balança analítica porções de aproximadamente 0,5 g de carvão ativado em frascos tipo falcon. Posteriormente, foram adicionados em cada tubo 50 mL de solução padrão de bicarbonato de sódio (NaHCO₃), carbonato de sódio (Na₂CO₃) ou hidróxido de

sódio (NaOH) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, bases responsáveis pela neutralização dos grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, respectivamente. As amostras preparadas foram submetidas à agitação em aparato experimental, por período de 24 h, à temperatura ambiente. A seguir, as amostras foram filtradas e alíquotas de 10mL da solução filtrada contendo excesso de ácido clorídrico (HCl) foram tituladas, aplicando a volumetria de neutralização por retorno, com solução padrão de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A alíquota de 10 mL dos filtrados adicionadas de hidróxido de sódio, do carbonato ou de bicarbonato, forma adicionados 10 mL, 15 mL e 20 mL de solução padrão de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente. Posteriormente, as soluções foram levadas a ebulição, resfriadas a temperatura ambiente e tituladas, usando solução indicadora de fenolftaleína, com NaOH padronizado. Uma amostra de branco de cada solução básica foi preparada e titulada da mesma forma (Fernandes, 2008).

Para determinação dos grupos básicos, pesou-se aproximadamente 0,5g dos carvões ativados e as amostras referentes a cada CA foram postas em contato, em tubos tipo falcon, com 50 mL de solução padrão de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As amostras ficarão sob agitação por 24 h, à temperatura ambiente em aparato experimental (20 rpm). Depois, alíquotas de 10 ml do filtrado foram tituladas com solução padrão de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Amostras em branco foram preparadas e tituladas da mesma forma (Fernandes, 2008).

A quantidade de grupos funcionais foi obtida através da Equação 7 e seus valores expressos em miliequivalentes-grama, para isso basta dividir o valor encontrado em miliequivalentes pela massa do carvão utilizadas nos testes.

$$\text{mEq}_{\text{grupos}} = \frac{V_T \cdot N_b \cdot (V_{\text{am}} - V_b)}{V_{\text{al}}} \quad (7)$$

Em que:

V_{am} e V_b = volumes da solução padrão NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ gastos na titulação da amostra e na titulação do branco (mL); para cálculo dos grupos básicos essa diferença é invertida.

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

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

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

4.2.3.3. Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o valor de pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação foi descrita por Regalbuto *et al.* (2004) e é comumente designada como “experimento dos 11 pontos”. Isto porque as amostras são postas em contato com solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial.

O procedimento consistiu em preparar inicialmente soluções de pH inicial nos valores de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Posteriormente, foram pesadas em tubos tipo falcon, 50 mg do CA (tanto para o CSL quanto para o CCL) e postos em contato com 50 mL de solução aquosa referente a cada pH, por 24h para que as amostras atingissem o equilíbrio. As amostras foram mantidas sob agitação constante em aparato experimental (20 rpm) e após as 24h foi efetuada a medição do pH de cada amostra.

Para obtenção do PCZ, foi traçado um gráfico do pH final versus pH inicial, e a faixa onde o pH final se manteve constante, independentemente do pH inicial, correspondeu ao PCZ, ou seja, onde se observou a constância dos valores foi calculada a média dos mesmos obtendo-se assim o pH do PCZ, valor em que a superfície do CA comporta-se como um tampão.

4.2.3.4. Determinação da área superficial dos carvões ativados

A determinação da área superficial foi realizada em equipamento de adsorção física de nitrogênio, após pré-tratamento das amostras a 100 °C, em um Analisador de Área Superficial Quantachrome Nova 4200.

4.3. Ensaio de adsorção

4.3.1. Efeito do pH

Para avaliar a influência do efeito do pH no processo de adsorção, os testes iniciais foram realizados em ambos carvões. Pesou-se, analiticamente, 25 mg do carvão em tubos tipo falcon e foram adicionados 5 mL da solução do corante ciano na concentração de 500 ppm, preparada em solução tampão fosfato de sódio ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) para os valores de pH 7,0 e 9,0 e solução tampão de biftalato de potássio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para o valor 4,0. Posteriormente, as amostras foram agitadas por 24h em aparato experimental (20 rpm) , a temperatura ambiente. Após alcance do equilíbrio os tubos foram centrifugados (Centrífuga MPW-350) e o sobrenadante retirado através de seringa descartável. A quantificação das

amostras foi realizada por leitura direta em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 619 nm.

A partir dos valores de absorbância das soluções, lidos no espectrofotômetro e da curva analítica, determinou-se a capacidade adsortiva do carvão (Equação 8).

$$q = \frac{VC_{in} - VC_{eq}}{m_{ads}} \quad (8)$$

Em que: q é a capacidade adsortiva, após atingir o equilíbrio (mg g^{-1}), V é o volume de solução (mL), C_{in} concentração inicial da solução (mg L^{-1}), C_{eq} é a concentração da solução (mg L^{-1}) no equilíbrio e m_{ads} é a massa do adsorvente (g).

A eficiência do processo adsortivo foi obtida a partir dos valores de concentração inicial e final da solução (Equação 9).

$$efic (\%) = \left(\frac{VC_{in} - VC_{eq}}{VC_{in}} \right) \times 100 \quad (9)$$

Em que: $efic$ é a eficiência da adsorção (%), V é o volume de solução (mL), C_{in} concentração inicial da solução (mg L^{-1}) e C_{eq} é a concentração da solução no equilíbrio (mg L^{-1}).

4.3.2. Efeito da massa de carvão

Para avaliar o efeito da massa de adsorvente na eficiência de adsorção, diferentes massas de carvão (25 mg; 50 mg; 75 mg; 100 mg; e 125 mg), forma pesadas analiticamente em tubos tipo falcon, em seguida, adicionou-se às amostras 5 mL da solução de corante ciano com concentração inicial de 500 ppm, sem controle de pH. Os tubos foram mantidos sob agitação orbital constante (20 rpm), em temperatura ambiente, por um período de 24 h. Posteriormente, a solução foi centrifugada (Centrífuga MPW-350), o sobrenadante foi retirado fazendo-se uso de seringa descartável e a quantificação da solução remanescente foi feita através da leitura direta em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 619 nm.

A partir dos valores de absorvância das soluções, lidos no espectrofotômetro e da curva analítica, a capacidade adsortiva do carvão e a eficiência do estudo avaliando o efeito de massa podem ser determinados de acordo com as Equações 8 e 9.

4.3.3. Efeito do tempo de contato

Para analisar o efeito do tempo de contato na adsorção, necessário para atingir o equilíbrio, foram pesadas analiticamente em tubos tipo falcon, a massa de carvão, escolhida a partir do estudo de massa. Em seguida, foram adicionadas aos tubos 5 mL da solução do corante ciano com concentração inicial de 500 ppm, sem controle de pH. Os tubos foram mantidos sob agitação constante (20 rpm), em um aparato experimental, a temperatura ambiente. A cada tempo pré-determinado, os tubos foram retirados e a leitura da absorvância das soluções realizada. O equilíbrio do processo foi atingido quando os valores da concentração da solução se mantiverem constantes com o tempo. A quantificação das soluções foi realizada por leitura direta em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 619 nm para o corante ciano.

4.3.4. Isotermas de adsorção

Para determinação das isotermas de adsorção, a massa de carvão escolhida no estudo de massa foi pesada analiticamente em tubos tipo falcon e em seguida adicionou-se a cada tubo 5 mL da solução de tinta na cor ciano com diferentes concentrações (50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 300 ppm, 350 ppm, 400 ppm, 450 ppm e 500 ppm). Os tubos foram mantidos sob agitação constante (20 rpm), em um aparato experimental nas temperaturas de estudo (20°C, 30°C e 40°C). O tempo utilizado nos testes adsortivos foi definido a partir dos resultados do efeito do tempo de contato. Para o controle de temperatura, utilizou-se uma estufa BOD (LogenScientific LG340FT220-RBC). Após o processo adsortivo, os tubos foram centrifugados (Centrífuga MPW-350), o sobrenadante recolhido através de seringa descartável e a quantificação das soluções foi realizada por leitura direta em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70) no comprimento de onda de 619 nm. Aos dados experimentais, foram ajustados modelos não-lineares conforme Tabela 1.

Por fim, a partir dos resultados do efeito da temperatura encontrados nos testes das isotermas de adsorção e dos dados obtidos através do estudo de efeito do pH, do efeito de massa e do tempo de contato, foram realizados estudos de eficiência do carvão na adsorção

das moléculas de corantes na cor magenta e amarelo presentes nas tintas coloridas para impressoras jato de tinta.

Tabela 1. Modelos não-lineares de isotermas de adsorção

| | | |
|------------|--|-----|
| Langmuir | $q = \frac{q_s C_{eq}}{K_d + C_{eq}}$ | (2) |
| Freundlich | $q = k_f C_{eq}^{1/n}$ | (3) |
| BET | $q = q_s \frac{b_s C_{eq}}{(1 - b_L C_{eq})(1 - b_L C_{eq} + b_s C_{eq})}$ | (4) |

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização físico-química do endocarpo de coco

5.1.1. Teor de fibra bruta e cinzas

Os resultados da caracterização físico-química do endocarpo de coco *in natura* e após processo de lixiviação alcalina estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização do material precursor.

| Resíduo <i>in natura</i> * | | | |
|-----------------------------------|-----------------|---------------------|---------------|
| Lignina (%) | Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Cinzas (%) |
| 15,20 ± 0,49 | 10,35 ± 0,28 | 33,70 ± 0,07 | 2,61 ± 0,01 |

| Resíduo após lixiviação alcalina com NaOH * | | | |
|--|-----------------|---------------------|---------------|
| Lignina (%) | Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Cinzas (%) |
| 3,8 ± 0,028 | 10,25 ± 0,027 | 33,61 ± 0,027 | 1,54 ± 0,027 |

*Todos os valores tem base na matéria seca definitiva.

A lignina, a celulose e a hemicelulose constituem-se basicamente nos principais componentes da parede celular das plantas. Os resultados encontrados neste trabalho apontam o endocarpo de coco como um resíduo com alto teor de compostos lignocelulósicos (lignina, celulose e hemicelulose). De acordo com a composição obtida através dos testes com o resíduo *in natura* cerca de 60% do material é constituído por celulose, hemicelulose e lignina, além de um baixo teor de cinzas (2,61%).

As fibras presentes no material celular do endocarpo de coco fazem dele um excelente precursor para síntese de carvão ativado, uma vez que o alto conteúdo de fibras, associado a um baixo teor de material mineral são fundamentais para produção de um carvão com alta porosidade e área superficial elevada (Cambuim, 2009). A composição química dos carvões, em relação aos teores de celulose, hemicelulose e lignina, exercem influência direta nas características do carvão ativado. No processo de impregnação química em preparo para carbonização, os agentes ativantes em interação com estes compostos presentes no precursor promovem mudanças nas propriedades da superfície, como também, alterações em sua estrutura que afetam diretamente a densidade e área superficial do carvão produzido.

Liou (2010) em seu trabalho observou que materiais precursores diferentes, submetidos às mesmas condições de trabalho, foram fortemente influenciados quanto à capacidade adsorptiva e área superficial BET, devido aos diferentes teores de celulose, lignina e hemicelulose inerentes a cada precursor.

Yang e Qiu (2011) obtiveram aumento da porosidade do carvão ativado e conseqüentemente da área superficial decorrente da presença de lignina e hemicelulose na matriz do material precursor. A interação entre os compostos lignocelulósicos e as moléculas de NaOH, solução utilizada no processo de lixiviação alcalina anterior à ativação química, levaram à síntese de carvão com alto valor de volume total de poros e elevada área superficial. Assim, os autores concluíram que o tratamento prévio rompeu ligações entre a lignina, a hemicelulose e outros compostos presentes no precursor que levaram a decomposição tanto da lignina como da hemicelulose. Os resultados obtidos no presente trabalho apontam também para a decomposição da lignina que pode ser observado a partir redução no teor de lignina no endocarpo de coco após o processo de lixiviação alcalina, de 15,20 para 3,8%.

A percentagem dos compostos lignocelulósicos também apresenta importância relativa no que diz respeito à perda de massa de material ao longo do processo de carbonização. Prauchner e Reinoso (2012), perceberam que à temperatura de pirólise relativamente baixas – até cerca de 200°C –, as amostras de material precursor submetidas à ativação química sofrem um aumento substancial na densidade de compactação nos estágios iniciais da carbonização. Este aumento ocorre, supostamente, porque os fragmentos de cadeias lignocelulósicas gerados pelo ataque ácido dos produtos químicos utilizados na ativação tem mobilidade suficiente para dar origem a uma reorganização e redistribuição da estrutura botânica do precursor. Por esta razão, os espaços vazios presentes no material de partida são preenchidos, conduzindo a um grau de compactação maior.

Além da estrutura física e porosa, a capacidade de adsorção de um dado CA também é influenciada fortemente pela natureza química da superfície do carvão, que por sua vez é governada pela quantidade de cinzas e heteroátomos incorporados na matriz carbônica do material precursor (Guimarães, 2006).

O carvão ativado pode ser preparado a partir de qualquer material orgânico rico em carbono e de preferência com um baixo teor em matéria inorgânica (Prauchner e Reinoso, 2012). De acordo com a literatura, o conteúdo de cinzas poderá atingir valor superior a 10% em peso, quando originário de materiais lignocelulósicos, ou ser inferior a 1% em peso para

carvões preparados a partir de precursores relativamente puros, tipo a sacarose (Fernandes, 2005). Desse modo, o baixo teor de cinzas do endocarpo de coco, como encontrado neste trabalho (2,61%, no resíduo *in natura* e 1,54% no resíduo lixiviado), faz dele um precursor adequado para síntese de carvão. Segundo Toledo *et al.*, (2005) um alto conteúdo de cinzas em CAs prejudicam o processo de adsorção, uma vez que modificam a interação entre a superfície do carvão e a espécie a ser adsorvida.

A redução no teor de cinzas neste trabalho após o processo de lixiviação com o NaOH, está de acordo com os resultados encontrados por Liou (2010) e apontam que o tratamento químico prévio com a solução de NaOH promove a retirada de material inorgânico, favorecendo a produção de um carvão com uma capacidade adsorviva alta e área superficial elevada.

De acordo com Li e Wang (2008) esta redução no teor de cinzas é atribuída, principalmente, à remoção de sílica na amostra. Isto porque, a sílica reage com o NaOH formando uma solução de silicato de sódio que em seguida, é removido por meio do processo de lavagem e filtração da amostra de resíduo após a etapa de lixiviação. Tal afirmação foi comprovada por Liou (2010) em seu trabalho, por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de resíduos herbáceos *in natura* e após a lixiviação com o NaOH. Verificou-se que a superfície dos resíduos de erva foram ligeiramente alterados pelo processo de lixiviação alcalina, ocorrendo a atuação do NaOH diretamente na lignina presente no material precursor. Devido a este efeito, a superfície da amostra apresentou sinais de erosões, indicando que uma porção do tecido orgânico foi dissociado após o procedimento de lixiviação. Tal comportamento pode ser atribuído ao observado no presente trabalho uma vez que a lignina sofreu decomposição significativa após o processo de lixiviação com o NaOH, indicando a interação entre as moléculas da solução alcalina e das fibras de lignina do resíduo do endocarpo de coco.

5.1.2. Determinação do pH do endocarpo de coco

Após 24h de contato do resíduo de endocarpo de coco (40 mesh) com a água destilada, o pH da solução foi medido e desta forma estimado o potencial hidrogeniônico do material precursor no valor de 5,88, caracterizando o endocarpo de coco como um material com características fracamente ácidas. Este valor pode estar relacionado aos tipos de grupos químicos e estruturas moleculares que compõem o endocarpo de coco. Os tipos de grupos químicos existentes no material precursor refletem diretamente sobre o tipo de CA

sintetizado bem como sobre o conteúdo das cinzas gerada no processo. Assim, a composição das cinzas presentes nos carvões ativados a partir de materiais lignocelulósicos fornecem informações sobre os tipos de compostos que possam estar presentes no material precursor. De acordo com Jankowska (1991), materiais lignocelulósicos, tais como o endocarpo de coco, geram cinzas compostas por silicatos, aluminossilicatos e por baixas concentrações de cálcio, magnésio, ferro, potássio, sódio, zinco, chumbo, cobre etc.

5.2. Caracterização dos carvões ativados

5.2.1. Rendimento

A Tabela 3 apresenta os resultados de rendimento dos carvões obtidos a partir do endocarpo de coco analisando o efeito da lixiviação em solução básica, ativação química com ácido fosfórico e lavagem em solução ácida.

Tabela 3 – Rendimento de produção dos carvões ativados.

| Carvão | Rendimento (%) | Cinzas (%) |
|--------|-----------------|-----------------|
| CSL | 39,62 ± 5E-06 | 4,07 ± 2,28E-03 |
| CCL | 32,28 ± 6,5E-06 | 1,88 ± 5,06E-04 |

CSL: Carvão ativado sem lixiviação alcalina.

CCL: Carvão ativado com lixiviação alcalina.

O rendimento dos carvões obtidos neste trabalho, tanto para o CSL quanto para o CCL, está de acordo com os valores encontrados na literatura para carvões produzidos utilizando-se o próprio endocarpo de coco e outros precursores agroindustriais, tais como: 26,17 % e 29,34 % para o endocarpo de coco maduro (Andrade *et al.*, 2004), 19,5% para semente de goiaba e 20,7% para o endocarpo de macadâmia (Rocha, 2006), 20,56 % e 29,43 % para farelo de caroço de seriguela, 22,98 e 25,41% para farelo da casca de cacau (Pereira, 2012) e 30,5 % para casca de coco (Prauchner e Reinoso, 2012).

De acordo com este resultado é possível observar também que houve uma pequena diferença no rendimento entre o carvão que foi tratado com uma lavagem alcalina antes dos demais procedimentos e o que não passou por esse processo. Liou (2010) comparando carvão ativado submetido ao processo de lixiviação alcalina, observou que o carvão com tratamento preliminar com NaOH e lavagem ácida após a carbonização apresentou rendimento mais baixo que o carvão tratado apenas com água. Este fato é decorrente do

processo de lixiviação com o NaOH, uma vez que esta etapa do tratamento remove uma porção de matéria orgânica do precursor levando a um decréscimo no rendimento do carvão ativado. Tal característica recorrente ao processo de lixiviação alcalina justifica o resultado obtido neste trabalho para o CCL que apresentou rendimento mais baixo que o carvão ativado sem a etapa de lixiviação (CSL) com NaOH. No entanto, vale salientar que embora o rendimento tenha sido menor em comparação com o CSL, o valor de rendimento obtido (32,28%) ainda se encontra na média ou até mesmo superior quando comparado a carvões sintetizados a partir de outros materiais lignocelulósicos.

As cinzas são componentes inorgânicos constituídos basicamente por sílica e impurezas metálicas, e seu teor nos carvões ativados é um parâmetro importante para o processo de adsorção uma vez que podem interferir negativamente no sistema adsorbato/adsorvente. Pode-se observar que o teor de cinzas encontrado no carvão CSL (4,07%) é maior que o conteúdo verificado no resíduo *in natura* (2,61%). Não foi possível identificar o efeito do aumento no teor de cinzas no carvão. Entretanto, esse aumento pode estar relacionado a mudanças no ordenamento do carvão ativado obtido em decorrência de reações ocorridas entre as moléculas do precursor e o agente ativante. Liou (2010) observou um aumento na porção residual em amostras de carvão ativado com o ácido fosfórico. Através de análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) descobriu espécies de fosfato e polifosfato incorporados no material carbônico. Desse modo, a ligação formada entre o fósforo e o carbono da amostra ativada faz com que resíduos do agente ativante sejam mais dificilmente removidos levando a um aumento do teor residual, mesmo após a lavagem ácida. No entanto, o contrário acontece com o carvão CCL, em que após o resíduo *in natura* ser submetido ao processo de lixiviação em solução alcalina foi obtido um carvão com teor de cinzas menor (1,88%). Esta redução no teor de cinzas é devido à remoção de sílica presente na amostra do precursor do carvão. No processo de lixiviação, a sílica reage com o NaOH, formando silicato de sódio (Na_2SiO_3) que em seguida é removido no processo de lavagem durante a filtração (Liou, 2010). Esta redução no conteúdo de material mineral é importante uma vez que pode auxiliar no desenvolvimento dos poros, além de evitar que os poros formados sejam obstruídos, favorecendo um conseqüente aumento da adsorção (Yang e Qiu, 2011). Isto porque as cinzas são geralmente constituídas por óxidos inorgânicos e outros compostos altamente solúveis em água, que no instante da adsorção irão influenciar fazendo com que a água seja preferencialmente adsorvida no lugar do adsorbato que se pretende eliminar (Fernandes, 2008).

5.2.2. Determinação de grupos ácidos e básicos

Os resultados obtidos com a aplicação do método de Boehm para a determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões CSL e CCL são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões CSL e CCL de acordo com o método de Boehm.

| Carvão | GRUPOS (mEq g ⁻¹) | | | |
|--------|-------------------------------|------------|-----------|---------|
| | Carboxílicos | Lactônicos | Fenólicos | Básicos |
| CSL | 1,239 | 2,470 | ALD | 1,899 |
| CCL | 1,457 | 2,279 | ALD | 0,463 |

ALD = abaixo do limite de detecção

Grupos funcionais de oxigênio são mais comuns e são apresentados para expor tanto grupos básicos (como por exemplo, grupos pironas) como com caráter ácido (anidridos, carbóxilos, lactonas, fenóis) (Benaddi *et al.*, 2000).

A presença de grupos funcionais confere aos carvões propriedades que influenciam diretamente no poder adsorptivo dos mesmos uma vez que grupos ácidos, tais como carboxílicos e lactônicos conferem propriedades de trocadores catiônicos aos CAs, enquanto que CAs que apresentam baixo conteúdo de oxigênio têm propriedades básicas e são trocadores aniônicos. Entretanto, a basicidade da superfície do carvão ainda não é ainda bem compreendida, tem-se que estruturas correspondentes ao grupo cromeno ou semelhante ao pirona podem agir como sítios básicos. Tais questionamentos levam por fim alguns pesquisadores a associarem o caráter básico dos CAs a concentrações de elétrons π dentro do plano base das estruturas do carvão (Fernandes, 2008).

A lixiviação alcalina com solução de NaOH e a ativação química com H₃PO₄ levou a síntese de um carvão (CCL) com grande quantidade de grupos ácidos presentes em sua superfície – carboxílicos 1,457 (mEq g⁻¹) e lactônicos 2,279 (mEq g⁻¹), com exceção dos grupos fenólicos – e baixa quantidade de grupos básicos, 0,463 mEq g⁻¹. Por outro lado, observou-se que o carvão CSL produzido, utilizando o processo de ativação química com H₃PO₄ apresentou uma grande quantidade de grupos ácidos – carboxílicos 1,239 (mEq g⁻¹) e lactônicos 2,470 (mEq g⁻¹) – e básicos em sua superfície.

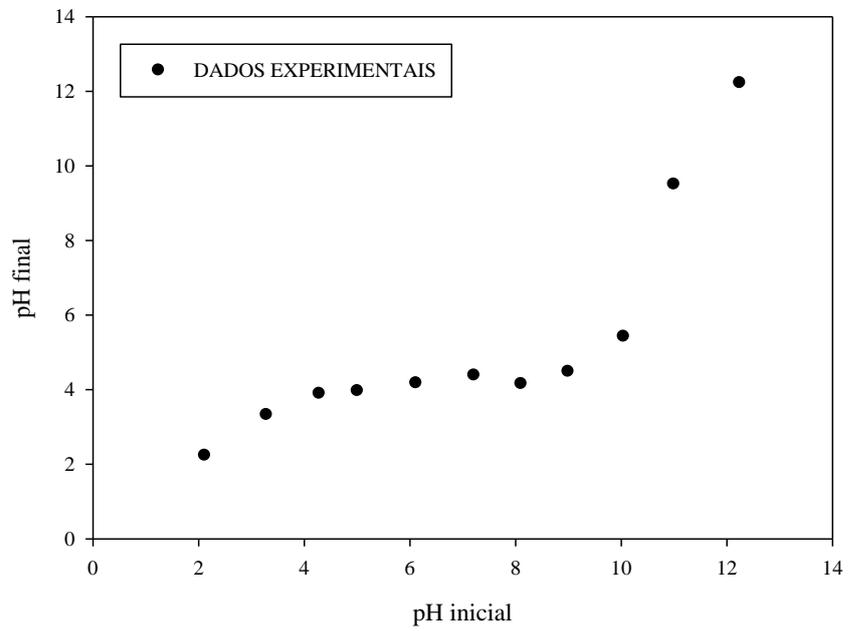
De acordo com alguns autores (Boehm, 2002; Guilarduci, 2006) a quantidade de grupos ácidos com oxigênio presentes nos carvões, está relacionada a uma maior ou menor

acidez do carvão ativado, isto porque a superfície química dos CAs é fortemente determinada pela presença de heteroátomos tais como oxigênio e nitrogênio. Desse modo, ambos carvões (CCL e CSL) podem ser classificados como ácidos devido ao número maior de grupos ácidos existentes em sua superfície (Aguayo-Villarreal *et al.*, 2013). Este resultado confirma a estimativa indicada pelo teste de pH do endocarpo de coco, o qual revelou que o material precursor utilizado na preparação destes carvões apresenta um pH abaixo da faixa da neutralidade (5,88), inferindo a maior presença de compostos que lhe conferem caráter ácido. Outro fato é que o carvão ativado é considerado um trocador iônico natural (Fangmeier e Hoehne, 2012), mas que tem esta propriedade enriquecida por meio da ativação química do material precursor. Em sua superfície o carvão possui tanto cargas negativas (aniônicas) como cargas positivas (catiônicas) para atrair íons livres em solução ou suspensão. Assim, a ativação química do carvão com um agente ativante básico incrementará a capacidade do carvão para a troca com ânions, ao mesmo tempo que o uso de um agente ativante ácido promoverá a acidificação das superfícies dando ao carvão um poder de trocador catiônico (Jankowska *et al.*, 1991). Tal afirmação justifica a ocorrência de uma grande quantidade de grupos químicos ácidos presentes na superfície dos carvões sintetizados, uma vez que o agente ativante utilizado foi o H_3PO_4 .

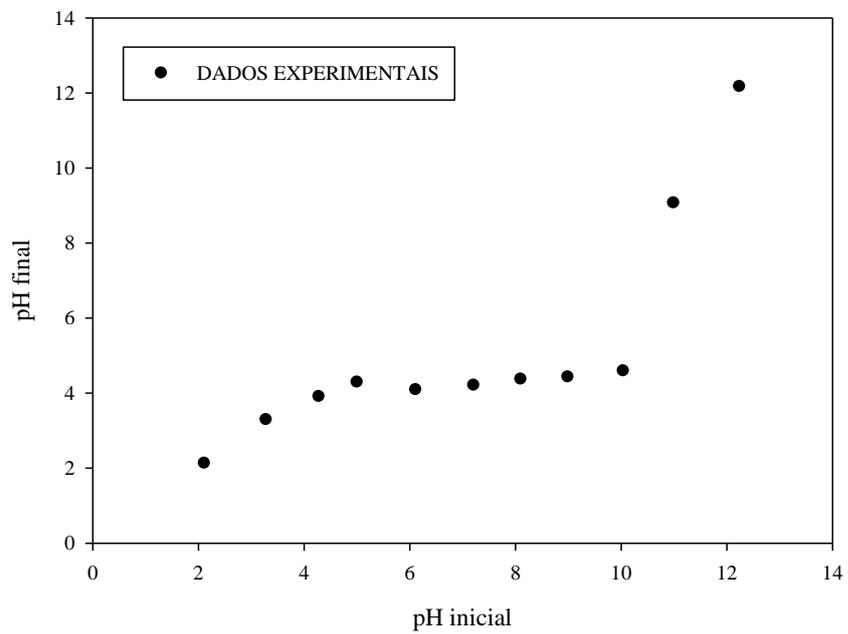
5.2.3. pH do ponto de carga zero (pHPCZ)

As curvas obtidas das experiências de determinação do pH do ponto de carga zero (pHPCZ) são apresentadas na Figura 4, encontrando valor de pHPCZ de 4,30 para o carvão CSL e de 4,32 para o carvão CCL.

Logo, pode-se inferir que a superfície dos carvões é protonada em valores de pH menores do que o pHPCZ, ou seja, em $pH < 4,30$ para o carvão CSL e em $pH < 4,32$ para o carvão CCL, a superfície tem carga positiva favorecendo a adsorção de compostos com carga negativa. Por outro lado, em valores de pH maiores que o pHPCZ a superfície dos carvões é desprotonada, isto é, em $pH > 4,30$ para o carvão CSL e em $pH > 4,32$ para o carvão CCL, a superfície dos carvões apresentam cargas negativas favorecendo assim um comportamento contrário, em que ocorre atração, preferencialmente, por compostos com cargas positivas.



(a)



(b)

Figura 4. Curva do pH do ponto de carga zero. (a) Carvão sem lixiviação alcalina; (b) Carvão com lixiviação.

5.2.4. Determinação da Área Superficial

Os dados obtidos na determinação da área superficial dos carvões ativados encontram-se apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados da área superficial dos carvões ativados.

| Carvão | Área Superficial Específica (m ² .g ⁻¹) |
|--------|--|
| CSL | 2415 |
| CCL | 2549 |

A área superficial de um carvão ativado é uma das características importantes no processo adsorptivo uma vez que está diretamente ligada a capacidade de adsorção dos carvões, que por sua vez está relacionada a estrutura porosa dos mesmos (Soleimani e Kaghazchi, 2008). Com base nas propriedades de adsorção, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) estabelece uma classificação para os carvões de acordo com o tipo de poro desenvolvido, em micro, meso e macroporos (Fernandes, 2008; Fangmeier e Hoehne, 2012). Em aplicações convencionais, a estrutura porosa dos carvões ativados utilizados é geralmente microporosa (Liou, 2010). Isto porque, os microporos são os responsáveis pela maior parte da área superficial além de proporcionar alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns (Fernandes, 2008).

No entanto, nos últimos anos, carvões que possuem estrutura mesoporosa têm atraído atenção por apresentarem poros maiores que possibilitam a sua aplicação na adsorção de moléculas maiores, tais como corantes (Yang e Qiu, 2011; Fernandes, 2008). No entanto, os métodos tradicionais para produção de carvão ativado favorecem a formação de uma estrutura principalmente microporosa. Ao contrário, os resultados experimentais encontrados na literatura mostram que o carvão ativado produzido pela lixiviação alcalina possibilita a síntese de um carvão em que uma estrutura mesoporosa principalmente é obtida, o que aumenta eficazmente a sua capacidade de adsorção em moléculas maiores (Yang e Qiu, 2011).

Por esta razão, a metodologia de lixiviação alcalina utilizando o NaOH foi empregada no presente trabalho a fim de obter um material carbonáceo com poros maiores e capaz de adsorver as moléculas dos corantes em estudo. Embora não se tenha dados do presente

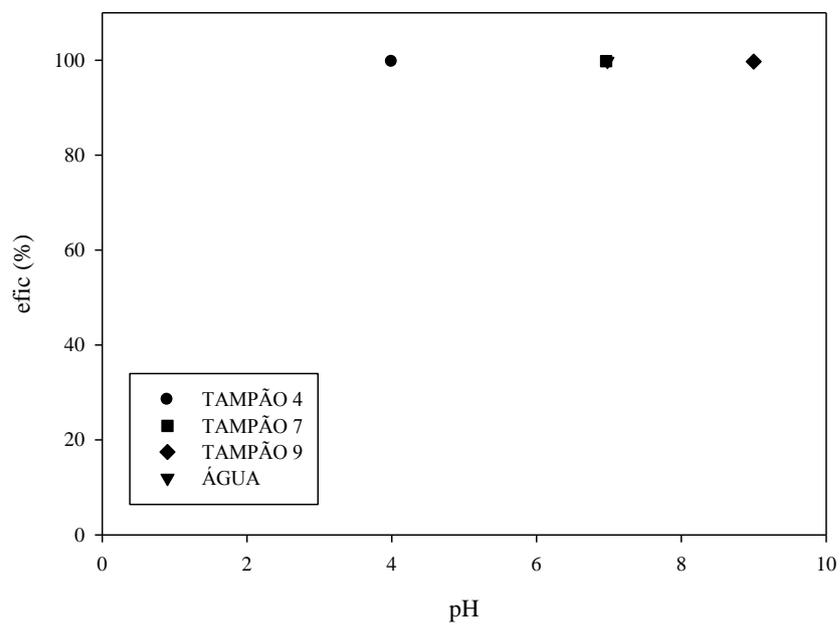
trabalho referente a tamanho e volume de poros, os dados obtidos por meio da área superficial específica e dos testes adsorptivos com as moléculas de corantes, que demonstraram uma capacidade adsorptiva alta, levam a supor que tal característica foi desenvolvida.

A partir da Tabela 7, pode ser observado que a lixiviação alcalina contribuiu para produção de um carvão CCL com área superficial específica maior que a do carvão CSL que não foi submetido a este tratamento químico anterior a ativação química. Isto pode estar associado ao fato de o NaOH atua na decomposição da lignina, aumentando a porosidade do material precursor o que auxilia o agente ativante a penetrar no interior da matéria prima, possibilitando um aumento na área de contato entre o H₃PO₄ (agente de ativação) e o endocarpo de coco (precursor de carbono) (Yang e Qiu, 2011).

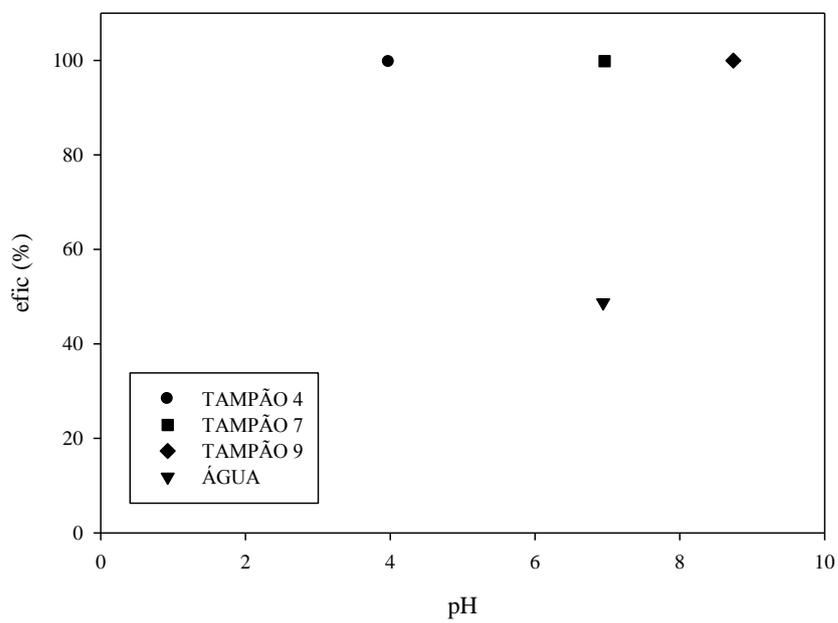
5.3. Estudos adsorptivos

5.3.1. Estudo do efeito do pH

Na Figura 5 são apresentados os resultados da eficiência da adsorção da tinta na cor ciano em função do pH. Os dados obtidos mostraram que para o carvão CSL o pH não influenciou no processo de adsorção da tinta, sugerindo que não há interação entre os grupos funcionais superficiais e as moléculas do corante ciano presente na tinta e que a adsorção acontece essencialmente por um processo físico. Resultado semelhante foi verificado para o carvão CCL, onde pode-se observar que o pH não exerceu influência sobre o processo de adsorção da tinta nas amostras com solução tampão nos valores de pH 4, 7 e 9, mas que este afeta a eficiência do processo adsorptivo nas soluções da tinta preparadas sem controle de pH. Desse modo, pode-se inferir que para o carvão CCL nas amostras preparadas com soluções tamponantes não ocorre interação entre os grupos funcionais presentes na superfície do carvão e a solução e que a adsorção é conduzida fundamentalmente por processo físico. Com relação às amostras da solução da tinta diluídas em água para o carvão CCL pode-se supor que a baixa eficiência possa estar relacionada a fatores tais como interações entre os grupos químicos do carvão e da solução decorrente do processo de lixiviação alcalina ao qual o carvão CCL foi submetido ou quanto ao efeito da quantidade de massa do adsorvente utilizada nos testes (25mg) ter sido pequena para promover uma eficiente adsorção do corante ciano presente na solução da tinta.



(a)

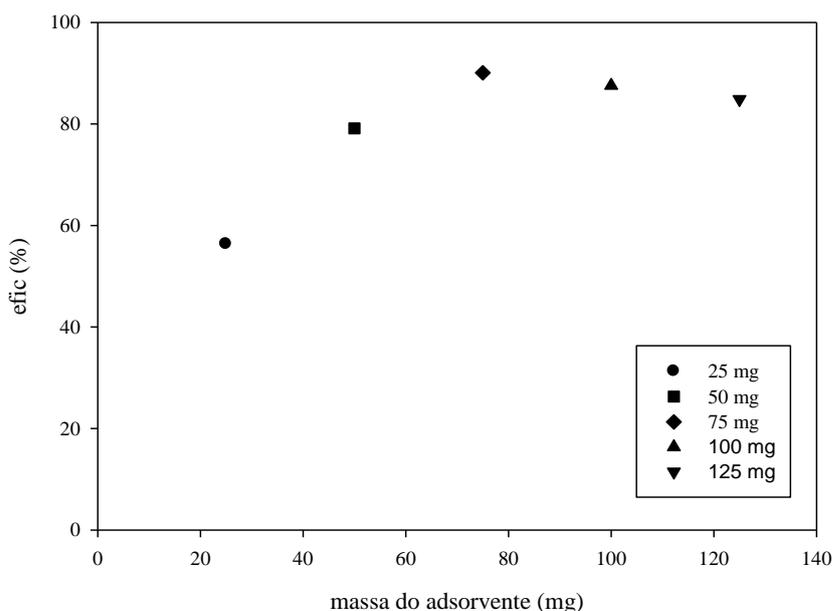


(b)

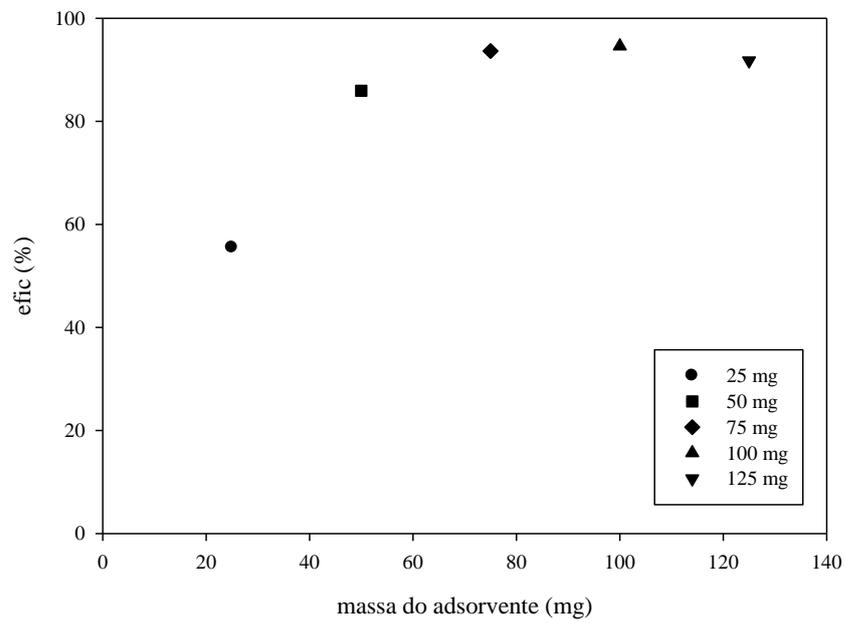
Figura 5. Estudo da remoção do corante ciano presente na tinta para impressoras jato de tinta em função da variação do pH. (a) Carvão sem lixiviação alcalina; (b) Carvão com lixiviação alcalina.

5.3.2. Efeito da massa de carvão

Na Figura 6 são apresentados os resultados referentes à eficiência da adsorção da tinta na cor ciano em função da massa do adsorvente. Os dados obtidos revelam que a massa do adsorvente exerce influência na eficiência do processo adsorptivo para ambos os carvões, CSL e CCL. A escolha da massa de adsorvente foi fundamentada nos estudos realizados por Nunes (2009), segundo ele os extremos avaliados em um estudo de massa devem ser eliminados. Isto porque, ao se utilizar pequenas quantidades de massa do adsorvente, este tende a adsorver uma grande quantidade de adsorbato por grama de material. O que resulta num alto valor de capacidade adsorptiva (q) que, no entanto, não apresenta eficiência satisfatória que justifique tal condição operacional. Por outro lado, quando se aplica quantidades maiores de material adsorvente tem-se uma remoção satisfatória da molécula que se deseja adsorver, entretanto, o carvão ativado além de ser subaproveitado tem ainda sua capacidade adsorptiva reduzida podendo inferir num elevado custo operacional. Nesse contexto, os dados revelaram que a massa de adsorvente que apresenta maior eficiência na remoção do corante ciano presente na tinta para impressora, corresponde a 75 mg tanto para o carvão CSL quanto para o carvão CCL. A minimização da capacidade adsorptiva (q) com o aumento da massa do adsorvente pode ser observada na Figura 7 para ambos os carvões.

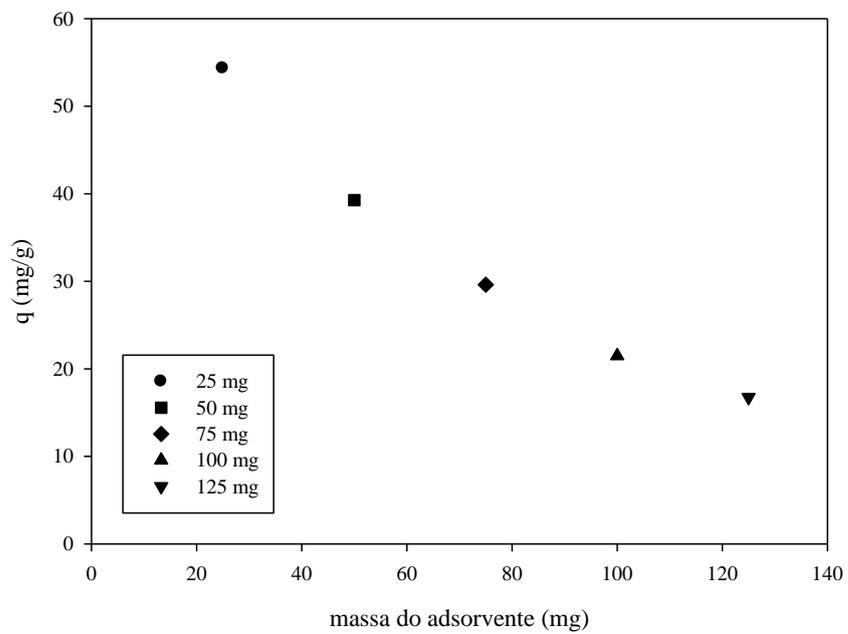


(a)

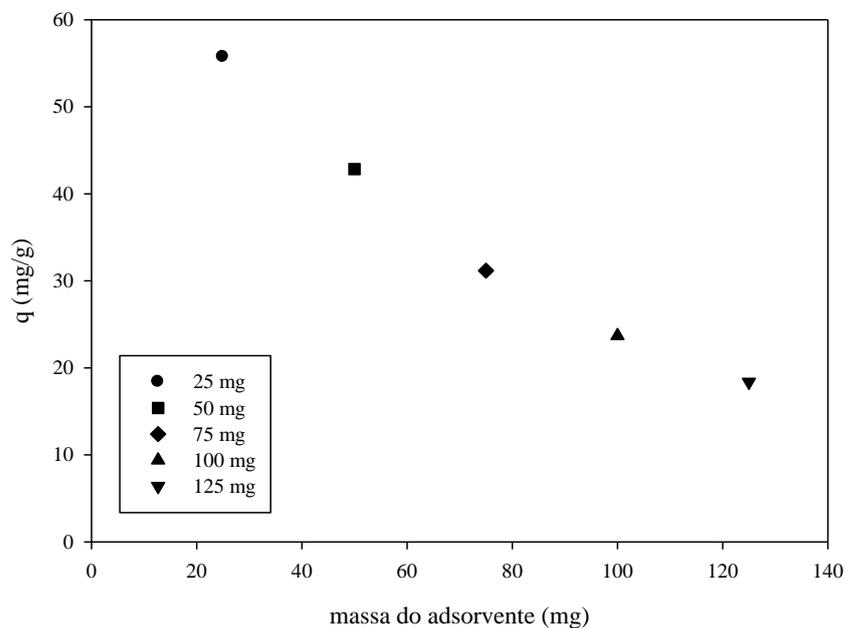


(b)

Figura 6. Estudo do efeito de massa na adsorção do corante ciano presente em tinta para impressoras jato. (a) Carvão sem lixiviação; (b) Carvão com lixiviação.



(a)



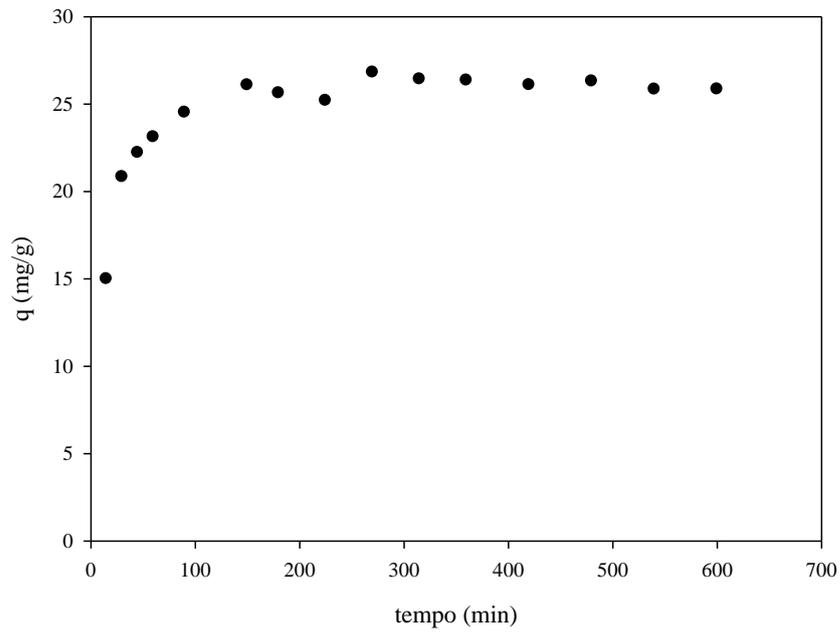
(b)

Figura 7. Redução da capacidade adsorptiva com o aumento da massa de adsorvente. (a) Carvão sem lixiviação; (b) Carvão com lixiviação.

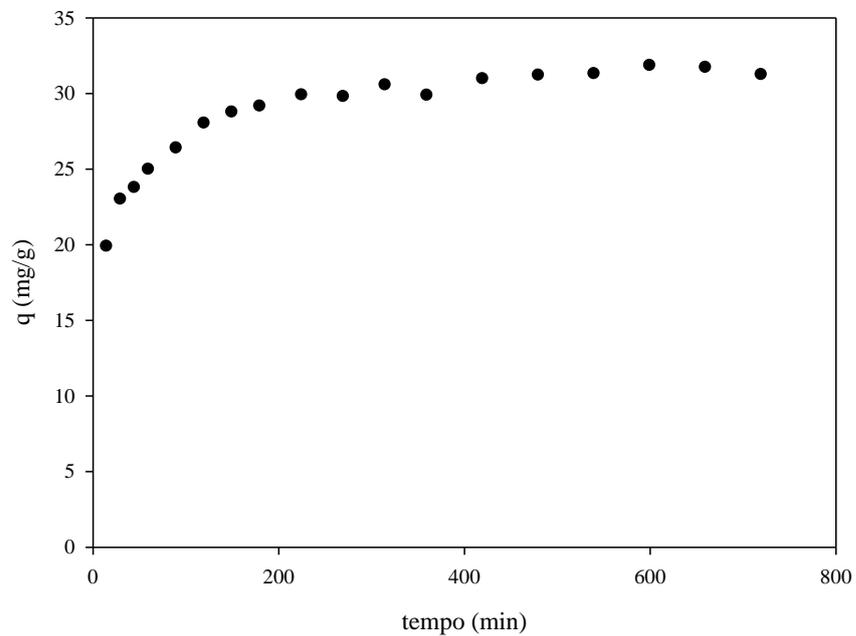
Uma vez que os estudos de massa foram conduzidos utilizando as soluções da tinta na cor ciano diluídas apenas em água (sem controle de pH e respeitando as mesmas condições aplicadas no teste do efeito de pH), os resultados comprovam que a baixa eficiência encontrada nos experimentos de estudo de pH tem influência direta da massa do adsorvente. Verificou-se que a eficiência da adsorção com a massa de carvão de 75 mg aumentou em cerca de 92% a eficiência da remoção da cor com solução preparada em água quando comparada ao valor encontrado no teste de pH do carvão CCL utilizando 25 mg do adsorvente.

5.3.3. Efeito do tempo de contato

A partir da variação da quantidade de corante ciano adsorvido por grama de carvão, em função do tempo, verificou-se graficamente que, para o carvão CSL (Figura 8), o tempo a partir do qual a capacidade adsorptiva se mantém constante foi de 180 min (3 h) e, para o carvão CCL (Figura 9), foi de 600 min (8 h).



(a)



(b)

Figura 8. Variação da capacidade adsorptiva em função do tempo de contato. (a) Carvão sem lixiviação; (b) Carvão com lixiviação.

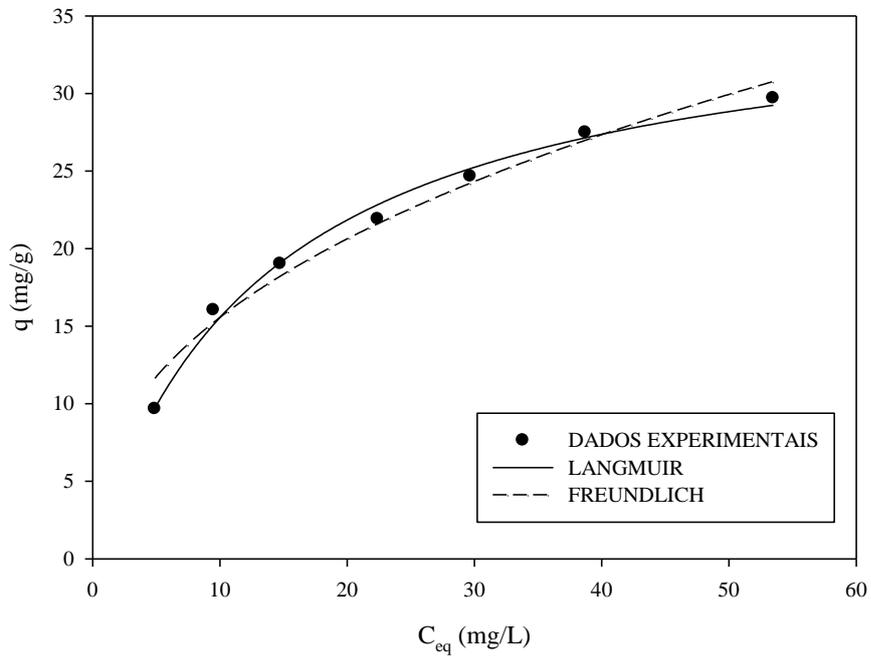
Analisando os resultados obtidos observou-se que a adsorção do corante ciano pelo CSL foi rápida, atingindo a saturação da camada superficial já nas primeiras 3 h, onde então

alcança o equilíbrio. Verificou-se situação contrária com o carvão CCL cujo equilíbrio foi atingido após 8 h de início do teste. O carvão CCL apresentou também um valor de capacidade adsortiva (q) superior a do carvão CSL, propriedade esta que pode estar atrelada ao processo de lixiviação alcalina ao qual o carvão CCL foi submetido na fase inicial de síntese. Com a aplicação do tratamento de lixiviação alcalina no material precursor, espera-se produzir um carvão com tamanho de poros maiores (mesoporos) bem como uma área superficial específica maior. Provavelmente, estas características foram obtidas para o carvão CCL e se refletem no aumento da capacidade adsortiva em relação ao carvão CSL bem como na alta eficiência de adsorção.

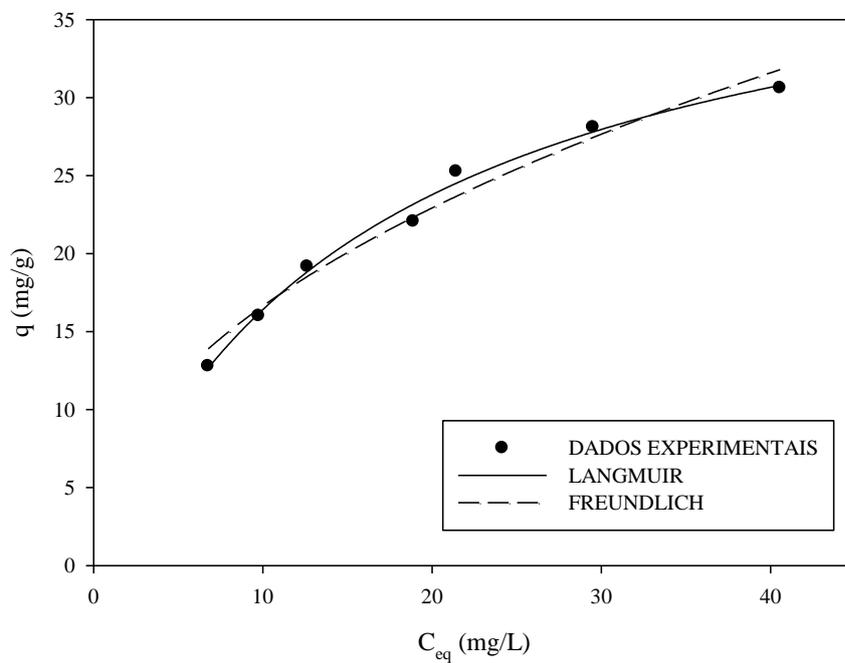
5.3.4. Isotermas de Adsorção

Foram determinadas as isotermas de adsorção para o corante presente na tinta para impressora na cor ciano, nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C (Figura 9) para o carvão CSL, e aos dados experimentais foram ajustados os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e BET (Tabela 6).

Verificou-se que para o carvão CSL o modelo de BET não ajustou aos dados obtidos e que o modelo de Freundlich embora tenha apresentado altos valores de coeficiente de determinação (R^2) para as temperaturas de 20°C e 30°C, se mostrou menos eficiente para a temperatura de 40°C, além disso os valores de R^2 referentes a este modelo foram menores se comparados aos obtidos pelo modelo de Langmuir. O modelo de Langmuir, por sua vez se mostrou mais eficiente para representar os dados experimentais das três temperaturas, tomando por base os coeficientes de determinação (R^2), apresentando altos valores principalmente para as temperaturas de 20°C e 30°C. A partir do modelo de Langmuir pode-se inferir que o processo de adsorção ocorre em monocamada quando atinge seu valor de adsorção máxima (q_s). Os resultados encontrados no modelo revelam que o q_s aumenta com o valor maior de temperatura, assim tomando por base este parâmetro seria possível supor que a formação da monocamada acontece na temperatura de 40°C quando q_s assume seu máximo valor. Porém, ao adotar o parâmetro de q_s analisando o coeficiente de determinação (R^2), conclui-se que o máximo valor de adsorção corresponde a 43, 139 mg g⁻¹ na temperatura de 30°C, e onde simultaneamente há a formação da monocamada.

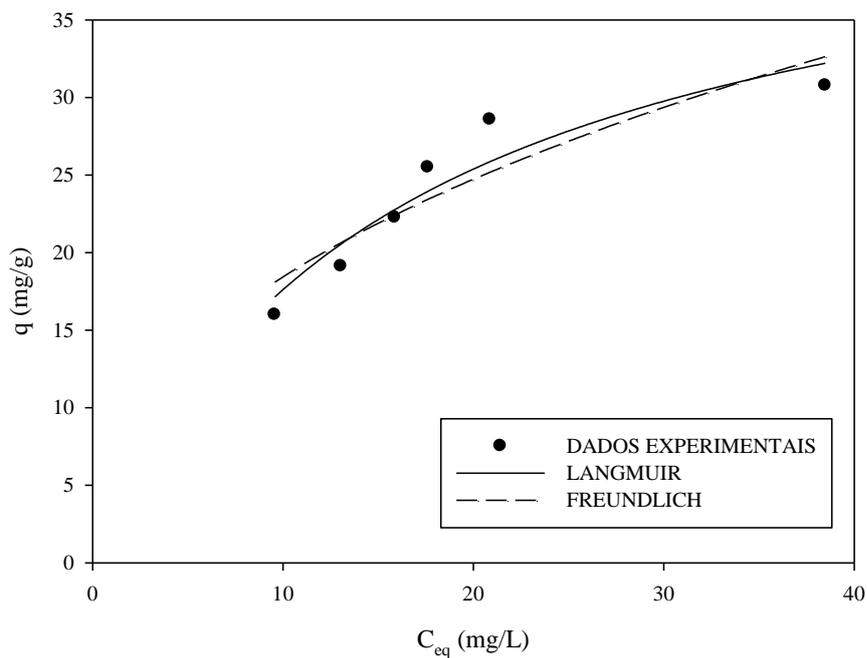


(a)



(b)

Figura 9. Isothermas de adsorção da tinta para impressora na cor ciano no carvão CSL: (a) 20°C; (b) 30°C e (c) 40°C.

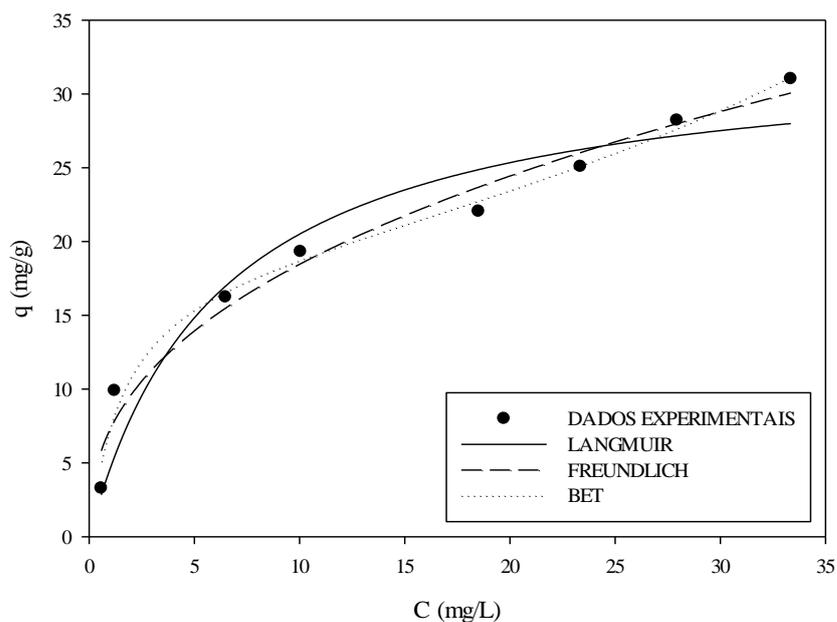


(c)

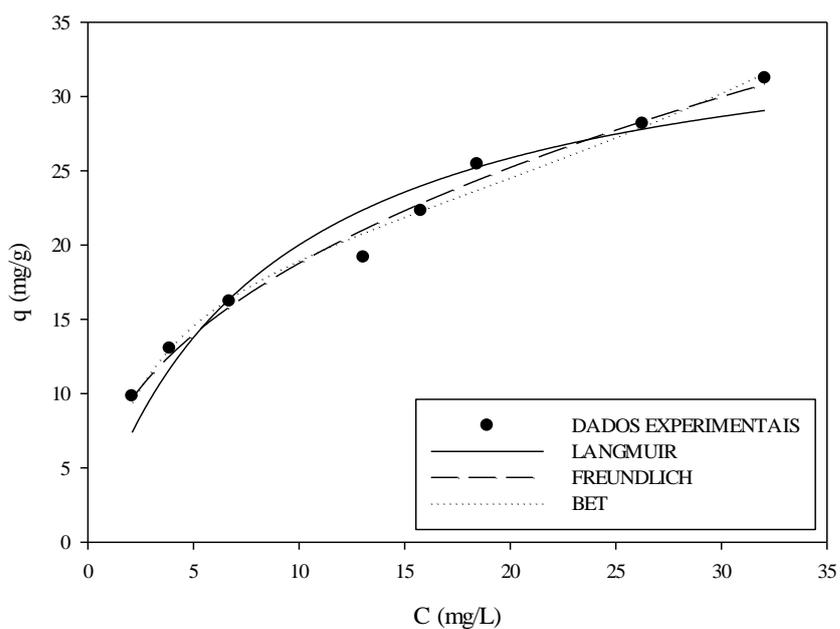
Tabela 6. Modelos ajustados para as isotermas de adsorção do corante ciano para o carvão CSL. (a) 20°C; (b) 30°C e (c) 40°C.

| Modelo | Temperatura (°C) | Parâmetros | | | | | R ² |
|------------|------------------|---|--------------------------------------|--|-------|----------------|----------------|
| | | q _s (mg.g ⁻¹) | K _d (mg.L ⁻¹) | a (m.g-1) (L.mg ⁻¹) ^{1/n} | N | b _s | |
| Langmuir | 20 | 36,646 | 13,554 | | | | 0,992 |
| | 30 | 43,139 | 16,287 | | | | 0,992 |
| | 40 | 45,417 | 15,785 | | | | 0,903 |
| Freundlich | 20 | | | 6,103 | 2,459 | | 0,976 |
| | 30 | | | 5,736 | 2,162 | | 0,975 |
| | 40 | | | 6,949 | 2,360 | | 0,837 |
| BET | 20 | Não foi possível o ajuste do modelo para nenhuma das temperaturas | | | | | |
| | 30 | | | | | | |
| | 40 | | | | | | |

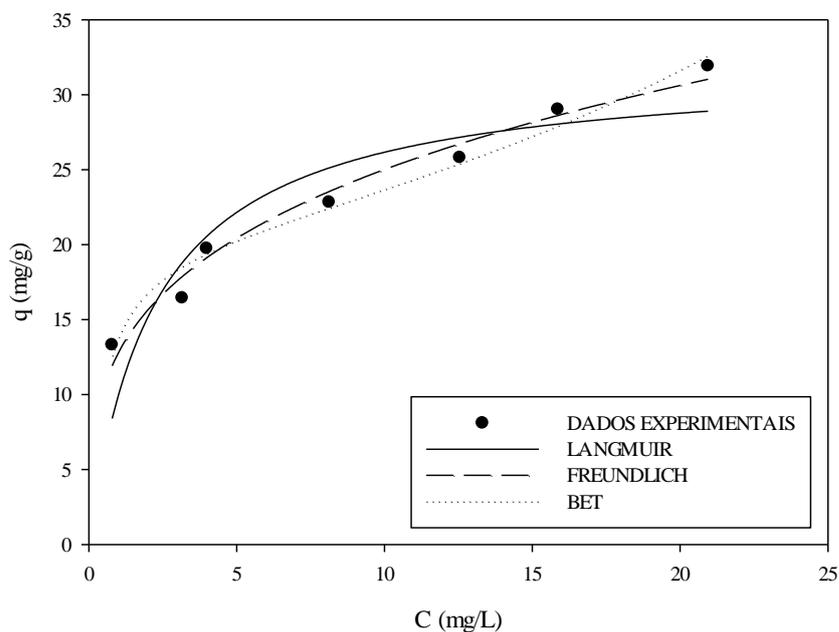
Para a determinação das isotermas de adsorção do corante ciano no carvão CCL, também foram estudas as temperaturas de 20°C, 30C e 40C (Figura 10), e aos dados experimentais, foram ajustados os modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich, e BET (Tabela 7).



(a)



(b)



(c)

Figura 10. Isotermas de adsorção da tinta para impressora na cor ciano no carvão CCL: (a) 20°C; (b) 30°C e (c) 40°C.

Tabela 7. Modelos ajustados para as isotermas de adsorção do corante ciano para o carvão CCL. (a) 20°C; (b) 30°C e (c) 40°C

| Modelo | Temperatura (°C) | Parâmetros | | | | | R ² | |
|------------|---------------------|---|---|--|-------|----------------|----------------|----------------|
| | | q _s (mg.g ⁻¹) | K _d (mg.L ⁻¹) | a (m.g-1) (L.mg ⁻¹) ^{1/n} | N | b _s | | b _L |
| Langmuir | 20 | 33,191 | 6,193 | | | | 0,932 | |
| | 30 | 36,555 | 8,271 | | | | 0,934 | |
| | 40 | 31,955 | 2,213 | | | | 0,825 | |
| Freundlich | 20 | | | 7,260 | 2,468 | | 0,973 | |
| | 30 | | | 7,038 | 2,347 | | 0,986 | |
| | 40 | | | 12,772 | 3,427 | | 0,970 | |
| BET | 20 | 18,602 | | | | 0,642 | 0,0126 | 0,989 |
| | 30 | 20,698 | | | | 0,373 | 0,0118 | 0,985 |
| | 40 | 19,965 | | | | 2,054 | 0,0189 | 0,974 |

Observou-se a partir dos resultados obtidos para o carvão CCL que tanto o modelo de Langmuir, quanto o de Freundlich como o de BET se ajustaram bem aos dados. Entretanto, tomando o coeficiente de determinação (R^2) por parâmetro, o modelo de BET apresentou os melhores valores de ajuste para todas as temperaturas estudadas.

Analisando os parâmetros do modelo de BET observa-se que a quantidade adsorvida máxima do CCL encontra-se na temperatura de 30°C, contrariamente é nesta temperatura também que se encontra o valor mais baixo para o parâmetro b_s . O b_s é um parâmetro importante do modelo de isoterma BET, pois descreve a relação entre a adsorção/dessorção na monocamada. Nos estudos de adsorção, espera-se que este parâmetro seja maior do que 1, demonstrando que o sistema adsorbato/adsorvente é mais favorável a adsorção das moléculas que se pretende adsorver na superfície. Dessa forma, observa-se que tanto na temperatura de 20°C como na de 30°C a dessorção é superior à adsorção das moléculas do corante ciano ($b_s < 1$), sendo favorável apenas à temperatura de 40°C. Em relação ao parâmetro b_L , o mesmo é bem menor que 1 em todas as temperaturas. Podendo inferir que a adsorção em multicamada ocorre, porém de forma discreta, favorecendo também a dessorção em maior escala.

5.3.5. Estudo de eficiência da adsorção com as tintas na cor magenta e amarelo

A partir dos dados obtidos para o corante ciano através do estudo de efeito do pH, do efeito de massa e do tempo de contato, foram realizados estudos de eficiência do carvão na adsorção das moléculas de corantes na cor magenta e amarelo presentes nas tintas coloridas para impressoras jato de tinta. Assim, as amostras foram preparadas sem controle de pH (diluídas apenas em água), com concentração inicial de 500 ppm, massa do adsorvente de 75 mg, tempo de contato de 3h e 8h para o carvão CSL e CCL, respectivamente, a temperatura de 25°C. Os resultados do teste de eficiência para ambos os carvões com as tintas na cor magenta e amarelo são apresentados na Tabela 8.

Verificou-se que as condições aplicadas aos estudos com o corante ciano podem eficientemente serem aplicadas ao corante amarelo, pois ambos os carvões apresentaram uma alta taxa de remoção. No caso do carvão CCL uma eficiência próxima a 100 % foi apresentada. O mesmo resultado não foi encontrado para o corante magenta, embora os carvões CSL e CCL adsorvam parte das moléculas do corante a eficiência na remoção é menor.

Tabela 8. Eficiência da adsorção dos corantes magenta e amarelo nos carvões CSL e CCL.

| EFICIÊNCIA | | |
|------------|---------|---------|
| | CSL | CCL |
| Magenta | 54,62 % | 69,88 % |
| Amarelo | 81,76 % | 99,56 % |

Vale ressaltar que tanto para o corante magenta quanto para o amarelo o carvão CCL apresentou os melhores resultados na remoção destas moléculas, podendo concluir que o processo de lixiviação alcalina no endocarpo de coco favoreceu a síntese de um carvão com boa eficiência na remoção de corantes presentes em tintas para impressoras jato de tinta. Estudos mais detalhados tal como foi feito com o corante ciano podem levar a um maior conhecimento da atividade adsortiva entre as moléculas dos corantes e os carvões ativados do endocarpo de coco, CSL e CCL.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que as metodologias empregadas na síntese dos carvões ativados possibilitam obter CAs a partir do endocarpo de coco com rendimento superior a 30%. Observou-se uma pequena diferença no rendimento entre o carvão que foi tratado com uma lavagem alcalina e o que não passou por esse processo. Entretanto, embora a lixiviação alcalina influencie num menor rendimento do carvão, por outro lado contribui reduzindo o teor de cinzas, matéria inorgânica que influencia negativamente no processo de adsorção, o que pode auxiliar num melhor desenvolvimento da porosidade dos CAs e favorecendo aumento na adsorção. Verificou-se também que o processo de ativação química com H_3PO_4 associado a acidez inerente ao endocarpo de coco pode ter influência sobre a formação de uma grande quantidade de grupos ácidos identificados na superfície dos carvões sintetizados.

Quanto a lixiviação alcalina com NaOH, observou-se que ela contribui na decomposição da lignina, possibilitando uma maior penetração do agente ativante nas moléculas do material precursor, influenciando de forma indireta os tipos de grupos químicos formados na superfície dos carvões e contribuindo para um aumento na área superficial específica do carvão CCL em relação ao carvão CSL.

Pela metodologia dos 11 pontos foi possível encontrar o pH do ponto de carga zero no valor de 4,30 para o carvão CSL e 4,32 para o carvão CCL.

O estudo do efeito de pH, revelou que o mesmo não afeta o processo de adsorção do corante ciano presente nas tintas para impressoras jato de tinta. Entretanto, para o carvão CCL em valor baixo de massa de adsorvente, soluções do adsorbato diluídas em água podem ser afetadas pela superfície química do carvão.

O estudo de massa demonstrou que a massa do adsorvente é um parâmetro importante a ser considerado para adsorção do corante ciano investigado neste trabalho. Uma vez que a massa implicou numa maior ou menor eficiência do processo adsorativo.

Observou-se que o equilíbrio do processo adsorativo foi alcançado de forma rápida pelo carvão CSL e identificou-se que um tempo maior era necessário para que o carvão CCL atingisse o equilíbrio. O CCL apresentou também um valor de capacidade adsorativa superior a do carvão CSL, que pode estar atrelada ao processo de lixiviação alcalina o qual é

apresentado pela literatura como um mecanismo empregado para promover um desenvolvimento maior do volume de poros e área superficial elevada.

A determinação das isotermas de adsorção revelou que para estudos adsorptivos do carvão CSL com moléculas do corante ciano o modelo de Langmuir se mostrou mais eficiente para representar os dados experimentais. Já para o carvão CCL o modelo de BET apresentou os melhores valores de ajuste para todas as temperaturas estudadas.

Em relação aos testes com os corantes na cor magenta e amarelo os resultados demonstraram que é possível adotar as condições de trabalho do corante ciano para remoção destes corantes.

Por fim, é possível concluir que os carvões ativados produzidos a partir do endocarpo de coco, principalmente, CAs submetidos ao processo de lixiviação em solução alcalina, podem ser eficazmente utilizados para remoção de corantes presentes em tintas para impressoras jato de tinta, tais como o ciano, o magenta e o amarelo.

7. REFERÊNCIAS

- Afrane, O.W.A.G. Effect of the concentration of inherent mineral elements on the adsorption capacity of coconut shell-based activated carbons. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6678–6682.
- Aguayo-Villarreal, I.A.; Hernández-Montoya, V.; Bonilla-Petriciolet, A.; Tovar-Gómez, R. Ramírez-López, E.M.; Montes-Morán, M.A. Role of acid blue 25 dye as active site for the adsorption of Cd²⁺ and Zn²⁺ using activated carbons. *Dyes and Pigments* 96 (2013) 459-466.
- Al-Degs, Y. S. El-Barghouthi, M. I. El-Sheikh, Amjad H. Walker, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments* 77 (2008) 16-23.
- Almansa, C.; Molina-Sábido, M.; Rodriguez-Reinoso, F. “Adsorption of methane into ZnCl₂-activated carbon derived discs”, *Microporous and Mesoporous Material*. v. 76. p. 185-191. 2004.
- Almeida, A. C. M. de. Estudo da biodegradação de corantes azóicos por inóculo proveniente de biodigestor anaeróbio de alimentos. Rio Claro : [s.n.], 2008, 100 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro.
- Altenor, S. Carene, B. Emmanuel, E. Lambert, J. Ehrhardt, J.-J. Gaspard, S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 1029–1039.
- Andrade, A.M.; Passos, P.R.A.P.; Marques, L.G.C.; Oliveira, L.B.; Vidaurre, .G.B.; Rocha, J.D.S. Pirólise de resíduos do coco-da-baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal. *R. Árvore*, Viçosa-MG, v.28, n.5, p.707-714, 2004
- Antunes, L. M. G. Araújo, M. C. P. Mutagenicidade e antimutagenicidade dos principais corantes para alimentos. *Rev. Nutr.*, Campinas, 13(2): 81-88, maio/ago., 2000.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemistry). Official methods of analysis. 15.ed. Washington: AOAC, 1990
- AOAC (Association of Official Analytical Chemistry). Official methods of analysis. 16.ed. Arlington: AOAC International, 1995.
- Araujo, A. L. P.; Silva, M. C. C.; Gimenes, M. L.; Barros, M. A. S. D. Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada. *SCIENTIA PLENA*, VOL. 5, NUM. 12, 2009.
- Auta, M.; Hameed, B. H. “Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye”, *Chemical Engineering Journal*. v. 171. p. 502-509. 2011.

Avelar, F.F.; Bianchi, M.L.; Gonçalves, M.; Mota, E.G. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. *Bioresource Technology* 101 (2010) 4639–4645.

Bandeira, L. F. M. Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção. Rio de Janeiro-RJ, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRJ, 2007. Dissertação de mestrado.

Barros, A. A. de. Barros, E. B. de P. A química dos alimentos: produtos fermentados e corantes. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2010. 88p. - (Coleção Química no cotidiano, v. 4).

Benaddi, H.; Bandosz, T. J.; Jagiello, J.; Schwarz, J.A.; Rouzaud, J.N.; Legras, D.; Béguin, F. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon* 38 (2000) 669–674.

Benassi, A. C. Caracterizações biométrica, química e sensorial de frutos de coqueiro variedade Anã Verde. Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal-SP, 2006. 98p. Tese de Doutorado.

Bertolini, T. C. R.; Fungaro, D. A. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão. 3rd International Workshop | Advances in Cleaner Production. São Paulo – Brazil – May 18th-20ndth – 2011.

Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, Vol. 32, No. 5, pp. 759-769, 1994

Boehm, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon* 40 (2002) 145–149.

Brandão, P.C. Avaliação do uso de bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. Uberlândia-MG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFU, 2006. Dissertação de mestrado.

Brum, S. S.; Bianchi, M. L.; Silva, V. L. da; Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A. de. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 5, 1048-1052, 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. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química, UFPB, 2009. Tese de doutorado.

Carpiné, D. Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna. Curitiba, 2011. 115 f. : il.; graf., tab. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos.

Carrijo, O. A.; Liz, R. S.; Makishima, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. *Horticultura Brasileira*, Brasília - DF, v. 20, n. 4, p. 533-535, 2002.

Castro, C. S.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; *Quim. Nova*. v. 32, p. 1561, 2009.

Claudino, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Florianópolis-SC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2003.

CNNPA; Resolução nº 44 de 1977.

Cooney, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis, 190p., 1999.

CONAMA; Resolução nº 357 de 2005.

CONAMA; Resolução nº 430 de 2011.

Costa, É. C.; Barbosa, C. D. A. E. S.; Machado, J. A.; Garcia, C. A. B. Estudo Comparativo de Adsorção do Corante Preto Sulphcolor utilizando o Carvão Ativo Convencional com o Bagaço da Cana-de-açúcar In Natura e Tratada Quimicamente. *SCIENTIA PLENA*, VOL. 6, num. 12, 2010.

Couto, G. M. Utilização de serragens de *Eucalyptus* sp. na preparação de carvões ativados. 2009. 89p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais.

Dallago, R. M.; Smaniotto, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 3, 433-437, 2005.

Deng, H. et al. "Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk", *Chemical Engineering Journal*. v. 172. p. 326-334. 2011.

Dotto, G. L.; Vieira, M. L. G. Gonçalves, J. O.; Pinto, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 7, 1193-1199, 2011.

Duarte, L. L. Q.; Barbosa R. F.; Gouveia, R. E. C. Análise estratégica da logística reversa sob a perspectiva da sustentabilidade: um estudo de caso em uma empresa do segmento de cartuchos remanufaturados. *Anais do 8º Congresso Nacional de Excelência em Gestão (2012)* ISSN 1984-9354.

Elizalde-González, M. P.; Hernández-Montoya, V. Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes. *Bioresource Technology* 100 (2009) 2111–2117.

Érovic L. S. C.; Milonjic S. K.; TodoroviĆ M. B.; Trtanj M. I.; Pogozhev Y. S.; Blagoveschenskii Y.; Levashov E. A. Point of zero charge of different carbides. *Colloids and Surfaces* v. 27 p. 1-6, 2007.

Fangmeier, M. Hoehne, L. Avaliação de carvão ativado e de sílica como adsorventes para amostras com corantes e com sódio. REVISTA DESTAQUES ACADÊMICOS, VOL. 4, N. 4, 2012 - CETEC/UNIVATES.

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. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Tese de doutorado.

Fernandes, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Programa de Pós-Graduação Engenharia química, UFSC, Florianópolis-SC, 2005. Dissertação de mestrado.

Freire, R. S.; Lauro, R. P.; Kubota, T.; Durán, N. Peralta-Zamora, P. Novas tendências para tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. QUÍMICA NOVA, 23(4) (2000).

Freitas, A. F.; Mendes, M. F. Coelho, G. L.V. Estudo termodinâmico da adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado. Rev. Univ. Rural, Sér. Ci. Exatas e da Terra. Seropédica, RJ, EDUR, v. 24, n. 1-2, jan.-dez., p. 28-42, 2005.

Geankoplis, C. J. Transport processes and unit operations. 3rd ed. Rio de Janeiro, Prentice Hall PTR, 1993

Gomes, B. L. Adsorção dos corantes têxteis vermelho BSB, vermelho trifix e azul marinho CLR com resíduo da fabricação de alumina. Ouro Preto-MG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, UFOP, 2010. Dissertação de mestrado.

Gomide, R. Operações unitárias: operações de transferência de massa. 1^a ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988 v. 4, p. 311 – 315.

Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. Corantes têxteis. Revista Química Nova 1999, 23, 71.

Guimarães, I. S. Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de *Boehm*. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006. Dissertação de mestrado.

Guilarduci, V. V. S.; Mesquita, J. P. de; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. Quim. Nova, Vol. 29, No. 6, 1226-1232, 2006.

Guiochon, G.; Shirazi, S. G.; Katti, A. M. Fundamentals os preparative and nonlinear chromatography, Academic Press. First Edition, 1994.

Hameed, B.H. Ahmad, A.L. Latiff, K.N.A. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. Dyes and Pigments 75 (2007) 143-149.

Hameed, B. H.; El-Khaiary, M.I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. Journal of Hazardous Materials 159 (2008) 574–579.

Hines, A. L.; Maddox, R. N. Mass Transfer: Fundamentals and Applications. New Jersey: Prentice-Hall PTR, 1985. 542 p.

Hoda, N., Bayram, E., Ayranci, E., “Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth”. Journal of Hazardous Materials, B137, pp. 344-351, 2006.

Homem, E. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado. Campinas, 2001, 112p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 112p., 2001.

Hu, W. B. Z.; Jian Zhang, Q. S.; Cong Li, C. Z.; Ran Zhao, J. X. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. Journal of Environmental Sciences 2010, 22(1) 91–97.

IBGE – Anuário Estatístico do Brasil (2011). Acesso feito em 20 de julho de 2013. Disponível em: <http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/monografias/GEBIS%20-%20RJ/AEB/AEB2011.pdf>

IUPAC; “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to determination of surface area and porosity”, Pure & Applied Chemistry, v. 57 (4), pp. 603-619, 1985.

Jankowska, H.; Swiatkowski, A.; Choma, J. Active Carbon, Ellis Harwood, New York, NY, 1991.

Kadirvelu, K. et al. “Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste”, Carbon. v. 42. p. 745-752. 2004.

Kammradt, P. B. Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Curitiba, 2004.

Kao, C.M.; Chou, M.S.; Fang, W.L.; Liu, B.W.; Huang, B.R. regulating colored textile wastewaters by 3/31 wavelength ADMI methods in Taiwan. Chemosphere, v. 44, p. 1055-1063, 2001.

Keqiang Qiu, J.Y. Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues. Chemical Engineering Journal 167 (2011) 148–154.

Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G de; Durán, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Quim. Nova, Vol. 25, No. 1, 78-82, 2002.

Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc., 1918, 40 (9), p. 1361–1403.

Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Journal of American Chemical Society, v.30, p. 2263-2295, 1916.

Leal, C. C. A. Avaliação da remoção do corante remazol black b em efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde. Recife-PE, Departamento de Engenharia Química, UFPE, 2003. Dissertação de mestrado.

Leite, P. R. Logística reversa: nova área da logística empresarial. Revista Tecnológica – maio / 2002. São Paulo, edit. Publicare.

Lenhard, D. C.; Santos, A. Z.; Fontana, V.C.; Tavares, C. G. Foto-oxidação catalítica aplicada ao tratamento de efluentes para obtenção de água para reuso na indústria têxtil. *HOLOS Environment*, v. 10 n. 1, 2010 – p.26. ISSN: 1519-8634 (on line).

Li, Q.; Yuea, Q.Y.; Suc, Y.; Gaoa, B. Y.; Sunb, H. J. Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite. *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 489–497.

Li, T.; Wang, T. Preparation of silica aerogel from rice hull ash by drying at atmospheric pressure, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 398–401.

Lima, J. D.; Moraes, W. S.; Mendonça, J. C. de; Nomura, E. S. Resíduos da agroindústria de chá preto como substrato para produção de mudas de hortaliças. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.37, n.6, p.1609-1613, nov-dez, 2007. ISSN 0103-8478.

Liou, T.H. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 129–142.

McCabe, W. L.; Smith, J. C.; Harriott, P. Operaciones unitarias en ingeniería química. Madrid, McGraw-Hill, 4ª edição, 1991.

Macedo, J. S. Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso. São Cristóvão, Núcleo de Pós-Graduação em Química, UFS, 2005. Dissertação de mestrado.

Malik, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments* 56 (2003) 239–249.

Mall, I. D.; Srivastava, V. C.; Agarwal, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments* 69 (2006) 210-223.

Mane, V. S.; Babu, P. V. V. Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination* 273 (2011) 321–329.

Martin, C. et al. “Dynamic adsorption on activated carbons of SO₂ traces in air. Adsorption capacities”, *Carbon*. v. 40. p. 2235-2246. 2002.

Menéndez, J. A., Illán-Gomez, M. J., León Y León, C. A. et al. “On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons”. *Carbon* 33, pp. 1655-1659. 1995.

Mestre, A. S. et al. “Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution”, *Bioresource Technology*. v. 102. p. 8253-8260. 2011.

Minato, M.Y. Estudo da eficiência da remoção do fenol de soluções aquosas em catodo de carvão ativado via Eletro-Fenton. Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, UFRJ. Rio de Janeiro-RJ, 2010. Dissertação de Mestrado.

Mohammadi, S. Z. et al. “Removal of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation”, *Desalination*. v. 262. p. 86-93. 2010.

Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surface A*, 241, p. 15 – 25, 2004.

Monego, M. L. C. Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil. Curitiba-PR, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, UTFPR, 2007. Dissertação de mestrado.

Netto, R. C. M. Corantes. *Food Ingredients Brasil*, nº 9, 2009.

Noroozi, B.; Sorial, G.A.; Bahrami, H.; Arami, M. Adsorption of binary mixtures of cationic dyes. *Dyes and Pigments* 76 (2008) 784-791.

Nunes, D.L. Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções. Belo Horizonte-MG, Programa de Pós-Graduação em Ciências de Alimentos, UFMG, 2009. Dissertação de mestrado.

OCP Inks Germany. Disponível em: <http://www.ocp.de/>. Acesso em abril de 2012.

Oliveira, L.C.A.; Pereira, E.; Vallone, A.; Sapag, K.; Pereira, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 6, 1296-1300, 2008.

Ordoñez Camacho, I. A. Caracterização dos resíduos do processamento de mandioca para produção de bio-etanol e sua utilização na alimentação de aves. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas, Botucatu, 2009.

Ortiz, S. Produção de bioetanol a partir de resíduos agroindustriais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Regional de Blumenau. Blumenau-SC, 2010. Dissertação de mestrado.

Paranhos, B. J. *et al.* Apoio do BNB à pesquisa e desenvolvimento da fruticultura regional – (Série BNB Ciência e Tecnologia ; n. 4). Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2009. 244 p.

Pereira, C.L. Aproveitamento do resíduo de coco verde para produção de compósitos destinados à construção rural. Programa de Pós-Graduação em Zootecnia, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (USP). Pirassununga-SP, 2012.

Pereira, E.; Oliveira, L. C. A.; Vallone, A.; Sapag, K.; Pereira, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 6, 1296-1300, 2008.

Pereira, R.G. Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UESB, Itapetinga-Ba, 2012.

Peruzzo, L. C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. Florianópolis, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, 2003.

Poças, J. F.; Torres, S. M.; Ohnuma Júnior, A. A. O gerenciamento de resíduos sólidos e líquidos nas empresas de recarga de cartuchos de impressora. *Enciclopédia Biosfera*, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.6, n.11; 2010.

Prauchner, M. J.; Reinoso, F. R. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 152: 163-171, 2012.

Queiroga, L.N.F. Intercalação de etilenodiamina em vermiculita e adsorção do corante reativo azul de remazol RN utilizando métodos quimiométricos. João Pessoa-Pb, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2012. Dissertação de mestrado.

Queiroz, T. R.; Alvarenga, R. P. Produção mais Limpa e Aspectos Ambientais na Indústria Sucroalcooleira. 2nd International Workshop | Advances in Cleaner Production. São Paulo – Brazil – May 20th-22nd – 2009.

Regalbuto, J. R.; Robles, J. O. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM). Catalysis Laboratory University of Illinois at Chicago Progress Report. REU 2004 Summer Program.

Reynolds, T. D. Unit operations and processes in environmental engineering. 2nd ed. PWS Publishing Company, 1996.

Robinson, T; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, v. 77 p. 247-255, 2001.

Rocha, W. D. Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos. Ouro Preto-MG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, UFOP, 2006. Dissertação de mestrado.

Rocha, O. R. S. et al. “Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R”, *Revista Química Nova*. v. 35. p. 1369-1374. 2012.

Rodríguez-Reinoso. F.; Sabio. M. M. El carbón activado como adsorbente en descontaminacion ambiental. Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica, Universidade de Alicante, España, 2004. In: Rodríguez-Reinoso, F.

Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Edições CYTED. Madrid, España, 2004. p. 37-52.

Rosa, M. F.; Souza Filho, M S. M.; Figueiredo, M. C. B.; Morais, J. P. S.; Santaella, S.T.; Leitão, R.C. Valorização de resíduos da agroindústria. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA. 15 a 17 de março de 2011 - Foz do Iguaçu, PR. Volume I – Palestras.

Royer, B. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como biossorvente. Porto Alegre-RS, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRGS, 2008. Dissertação de mestrado.

Ruthven, D.M. Principles of adsorption and adsorption processes. A Wiley-Interscience Publication, 1984.

Sampaio, L. R.; Medeiros, E. P.; Conrado, L. S. “Produção de bioadsorventes obtidos da torta de mamona para remoção de íons cobre em soluções aquosas”, IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas. João Pessoa. 2010.

Schettino Jr., M. A. Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH. Vitória-ES, Programa de Pós-Graduação em Física, UFES, 2004. Dissertação de mestrado.

Schettino Jr., M. A.; Freitas, J. C. C.; Cunha, A. G.; Emmerich, F. G.; Soares, A. B.; Silva, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. Quim. Nova, Vol. 30, No. 7, 1663-1668, 2007.

Schimmel, D. Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. Toledo-PR. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UNIOESTE, 2008.

Schneider, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Toledo-PR, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UNIOESTE, 2008. Dissertação de mestrado.

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. Idéias de negócio – Recarga de cartuchos (2008).

Silva, D.J.; Queiroz, A.C. Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos. 3.ed. – Viçosa: UFV, 2002. 235p.

Silva, J. Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos. Porto Alegre-RS, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, 2009. Tese de doutorado.

Silveira, M.S. Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em Salvador – BA. Programa de Pós-graduação em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo, UFBA. Salvador-BA, 2008. Dissertação de mestrado.

Smíšek, M.; Cerný, S. Active carbon: manufacture, properties and applications. New York: Elsevier, 1970.

Soares, J. L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão Mineral ativado com alto teor de cinzas. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 1998.

Soleimani, M.; Kaghazchi, T., Adsorption of gold ions from industrial waster water using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste. *Bioresource technology*, 99: 5374, 2008.

Srivastava, N.C.; Eames, I. W. A review of adsorbents and adsorbates in solid±vapour adsorption heat pump systems. *Applied Thermal Engineering* 18 (1998) 707-714.

Toledo, B. I.; Garcia, M. A. F.; Utrilla. J. R.; Castilla, C. M.; Fernández, F. J. V., Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry, *Environmental Science Technology*, 39: 6245, 2005.

Trevisan I. J.; Ferrari, L. D. F.; Rosin, L. E.; Pereira, N. C. Remoção de resíduos de efluentes têxteis utilizando processo de adsorção contínua com bagaço de laranja como adsorvente. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia/MG, 2009.

Vieira, A.P.; Santana, S.A.A.; Bezerra, C.W.B.; Silva, H.A.S.; Chaves, J.A.P.; Melo, J.C.P.; Silva Filho, E.C.; Airoidi, C. Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp (*Orbignya speciosa*). *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 334–340.

Wan Ngah, W.S.; Teong, L.C.; Hanafiah, M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers* 83 (2011) 1446–1456.

Yang, J.; Qiu, K. Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues. *Chemical Engineering Journal* 167 (2011) 148–154.

Zanoni, M. V. B.; Carneiro, P. A. “O descarte de corantes”. *Ciência Hoje* 9, 174, pp. 61-64.2001.

Zeni, L. M. H.; Ostroski, I. C. Estudo da remoção do corante turquesa reativo através de diferentes materiais adsorventes. Anais do I Seminário Internacional de Ciência, Tecnologia e Ambiente. UNIOESTE, Cascavel – Paraná – Brasil, 2009.

Zollinger, H. “Color Chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments”. 2ª Ed, pp.167 e 423, VCH Publishers, Inc., New York, 1991.